



DIGITHÈQUE

Université libre de Bruxelles

Citation APA:

Institut international de chimie Solvay (1935). Rapports et discussions relatifs à l'oxygène: ses réactions chimiques et biologiques : cinquième Conseil de chimie tenu à l'Université de Bruxelles du 3 au 8 octobre 1934. Paris: Gauthier-Villars.

Disponible à / Available at permalink :

https://dipot.ulb.ac.be/dspace/bitstream/2013/234842/3/DL2233835_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

INSTITUT INTERNATIONAL DE CHIMIE SOLVAY

CINQUIÈME CONSEIL DE CHIMIE

TENU A L'UNIVERSITÉ DE BRUXELLES DU 3 AU 8 OCTOBRE 1934

RAPPORTS ET DISCUSSIONS

RELATIFS A

L'OXYGÈNE SES RÉACTIONS CHIMIQUES ET BIOLOGIQUES

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

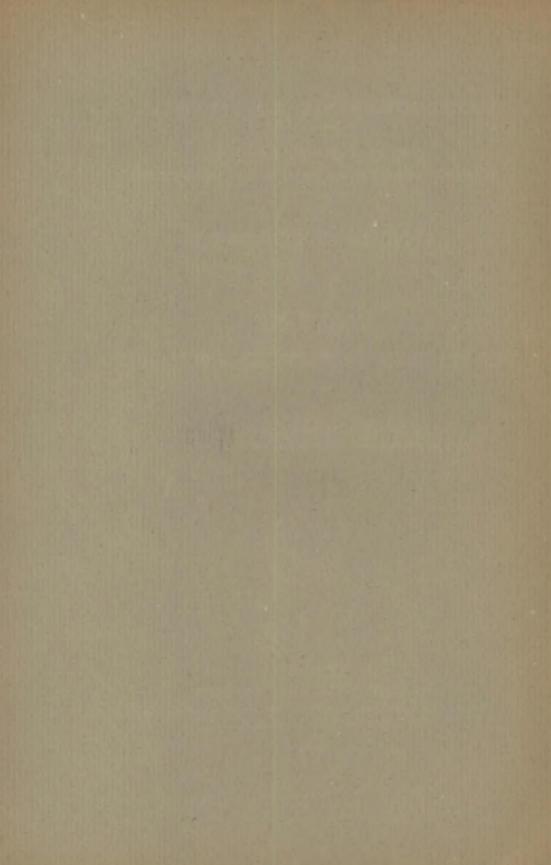


PARIS

GAUTHIER-VILLARS, ÉDITEUR

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

1935



CINQUIÈME CONSEIL DE CHIMIE SOLVAY 3-8 OCTOBRE 1934

PARIS. — Imprimerie GAUTHIER-VILLARS 55, quai des Grands-Augustins. 99499-35

INSTITUT INTERNATIONAL DE CHIMIE SOLVAY

CINQUIÈME CONSEIL DE CHIMIE

TENU A L'UNIVERSITÉ DE BRUXELLES DU 3 AU 8 OCTOBRE 1934

RAPPORTS ET DISCUSSIONS

BELATIFS A

L'OXYGÈNE SES RÉACTIONS CHIMIQUES ET BIOLOGIQUES

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



PARIS

GAUTHIER-VILLARS, EDITEUR

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

1935

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

INSTITUT INTERNATIONAL DE CHIMIE SOLVAY

Les premiers Statuts ont été élaborés les 24 et 25 juin 1921,

Par le Comité scientifique:

Sir W. J. Pope, Président, professeur à l'Université de Cambridge;

M. Ph. A. Guye, professeur à l'Université de Genève;

M. Jean Perrin, professeur à la Faculté des Sciences de Paris;

M. A. Job, professeur au Conservatoire des Arts et Métiers de Paris;

M. Octave Dony-Henault, Secrétaire, professeur à l'Université libre de Bruxelles.

Par la Commission administrative:

- M. P. Heger, administrateur de l'Université libre de Bruxelles, désigné par S. M. le Roi;
- M. G. Chavanne, professeur à l'Université libre de Bruxelles, désigné par l'Université;
- M. E. Tassel, Secrétaire, professeur à l'Université libre de Bruxelles, désigné par M. Ernest Solvay;

et approuvés par le Premier Conseil de Chimie Solvay, le 26 avril 1922.

STATUTS

Article premier. — Il a été fondé, à Bruxelles, à l'initiative de M. Ernest Solvay et pour une période de trente années, à partie du 1^{er} mai 1913, un *Institut international de Chimie*.

La durée en avait été prorogée jusqu'en 1949. Après le décès de M. Ernest Solvay, survenu le 26 mai 1922, 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. Ernest 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.

Arr. 3. — L'Institut international de Chimie a son siège social à l'Université libre de Bruxelles, qui met à la disposition de l'Institut les locaux nécessaires à la tenue des Conseils de Chimie.

- Arr. 4. L'Institut est régi par une Commission administrative comprenant cinq membres, belges de préférence, et par un Comité scientifique international comprenant huit membres ordinaires auxquels peut être ajouté un membre extraordinaire ayant les mêmes droits qu'un membre ordinaire.
- Arr. 5. Les cinq membres de la Commission administrative sont :
 - 1º Un membre désigné par S. M. le Roi des Belges;
- 2º Deux membres appartenant à la famille de M. Ernest Solvay ou désignés par elle;
- 3º Deux membres désignés par le Conseil d'administration de l'Université libre de Bruxelles.
- Art. 6. La durée normale du mandat des membres ordinaires du Comité scientifique est de douze ans.

Le remplacement des membres sortants, des membres décédés ou démissionnaires se fait à l'issue des réunions des Conseils de Chimie, qui ont lieu, en principe, tous les trois ans.

On évitera de faire sortir du Comité plus de deux membres à la fois.

ART. 7. — Le Comité scientifique élit son Président, dont le mandat est de six ans. A l'expiration de son mandat présidentiel, il devient membre extraordinaire du Comité.

Le Président est rééligible.

ABT. 8. — 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. 9. - 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. 10. — 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 12.

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

Les réunions se tiennent à Bruxelles.

ART. 11. — 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 octobre 1911, dans le but d'examiner d'importants problèmes de la Physique.

Le nombre total de participants aux Conseils de Chimie est de vingt environ, sans dépasser trente.

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

Arr. 12. — 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. STATUTS.

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.

- Arr. 13. Le revenu annuel de l'Institut sera affecté par les soins de la Commission administrative :
- 1º En ordre principal à l'organisation des Conseils de Chimie mentionnés à l'article 11;
- 2º 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;
- 3º 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;
- 4º 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 ou un intérêt exceptionnels;
 - 5º Aux frais généraux de l'Institut.
- Art. 14. Les subsides et bourses d'études prévus aux paragraphes 2º et 3º 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 4º 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. 15. — 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. 16. — Les frais généraux comprennent entre autres : les menues dépenses de chauffage, d'entretien des locaux et de garde des objets appartenant à l'Institut; les frais du secrétariat administratif et les frais de bureau du secrétaire du Comité scientifique, les frais d'impression pour la publication des Comptes rendus et, éventuellement, pour la publication de recherches qui auraient été favorisées par l'Institut. Ils comprennent encore les dépenses, notamment les frais de voyage et de séjour, occasionnées par les réunions à Bruxelles du Comité scientifique, par celles des Conseils de Chimie et par les conférences que des savants pourront éventuellement être priés de venir faire à Bruxelles.

Art. 17. — 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.

- Arr. 18. Toute modification aux présents Statuts fera l'objet d'une délibération en commun du Comité scientifique et de la Commission administrative.
- Art. 19. 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 modifié, le 8 avril 1933, par

Le Comité scientifique :

- Sir W. J. Pope, Président, professeur à l'Université de Cambridge;
- M. Jean Perris, membre de l'Institut, professeur à la Faculté des Sciences de Paris;
 - M. E. Briner, professeur à l'Université de Genève;
 - M. J. Duclaux, professeur au Collège de France, à Paris;
 - M. F. M. Jaeger, professeur à l'Université de Groningue;
 - M. F. SWARTS, professeur à l'Université de Gand;
 - M. M. Bodenstein, professeur à l'Université de Berlin;
- M. M. Delépine, membre de l'Institut, professeur au Collège de France, à Paris;
- M. H. Wuyrs, Secrétaire, professeur à l'Université libre de Bruxelles.

La Commission administrative :

- M. J. Bordet, de l'Université libre de Bruxelles, directeur de l'Institut Pasteur, désigné par S. M. le Roi des Belges;
 - M. Ernest John Solvay, gérant à la Société Solvay et Cie;
- M. F. Heger, professeur et administrateur de l'Université libre de Bruxelles;
- M. G. Chavanne, professeur à la Faculté des Sciences de l'Université libre de Bruxelles;
- M. Ch. Lefébure, ingénieur, Secrétaire administratif, désigné par la famille Solvay.



CINQUIÈME CONSEIL DE CHIMIE

BRUXELLES, 3-8 OCTOBRE 1934

Participants.

Les Membres du Comité scientifique;

Les Membres invités;

- M. le professeur H. E. Armstrong, de Londres;
- M. H. BÄCKSTRÖM, de l'Institut Nobel de Stockholm;
- M. G. Bertrand, professeur à la Faculté des Sciences de Paris;
- M. W. A. Bone, professeur à l'Imperial College of Science, Londres;
 - M. G. Chavanne, professeur à l'Université libre de Bruxelles;
- M. J. A. Christiansen, professeur à l'Institut polytechnique de Copenhague;
- M. Ch. Dufraisse, de l'École de Physique et de Chimie industrielle, Paris;
 - M. R. W. GÉRARD, professeur à l'Université de Chicago;
 - M. A. V. Hill, de l'University College de Londres;
 - M. C. N. Hinshelwood, de Trinity College, Université d'Oxford;
 - M. W. P. Jorissen, de l'Université de Leyde;
- M. R. Kuhn, professeur au Kaiser Wilhelm Institut für medizinische Forschung, Heidelberg;
 - M. A. Mayen, professeur au Collège de France, Paris;
- M. O. Meyerhof, professeur au Kaiser Wilhelm Institut für medizinische Forschung, Heidelberg:
- M. K. Neubeng, professeur au Kaiser Wilhelm Institut für Biochemie, Berlin;

M. R. G. W. Norrish, de l'Emmanuel College, Université de Cambridge;

M. T. L. Thunberg, professeur à l'Université de Lund;

M. O. Warburg, professeur au Kaiser Wilhelm Institut für Zellphysiologie, Berlin;

M. H. Wieland, professeur à l'Université de Munich;

M. R. Wurmsen, directeur du laboratoire de Biophysique, École des hautes Études, Paris;

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

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

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

M. E. J. Bigwood, professeur à l'Université libre de Bruxelles, Secrétaire adjoint.

Membres auditeurs.

M. le Dr Édouard Herren, ancien collaborateur d'Ernest Solvay;
M. L. Flamache, directeur des Laboratoires Solvay et Cie,
à Bruxelles.

Comité de Rédaction.

MM. H. Wuyts, J. Timmermans, A. Pinkus, E. J. Bigwood, Mile L. de Brouckère, MM. R. Descamps, A. Juliard, Mile A. Lacourt.

ALLOCUTION DE SIR WILLIAM POPE, Président,

L'accueil si cordial que l'Université de Bruxelles, où nous siégeons aujourd'hui pour la première fois, a bien voulu réserver aux membres du Cinquième Conseil de Chimie Solvay, marque une nouvelle étape dans le développement de notre Institut International.

Nos dernières réunions se sont tenues dans les locaux de la Fondation Universitaire et nous y avons été entourés des attentions les plus grandes.

Mais les Conseils de Chimie n'avaient cependant pas encore découvert le milieu qui convenait le mieux pour leurs assises. Je suis convaincu que si notre vénéré fondateur, Ernest Solvay, pouvait assister à notre réception de ce jour à l'Université de Bruxelles, nous voir installés dans ces beaux locaux, entourés des bâtiments universitaires, il serait d'avis que ses compatriotes font de leur mieux pour contribuer au succès de l'Institut qu'il a fondé.

Notre présence ici est symbolique des rapports de plus en plus étroits qui unissent l'Université de Bruxelles et l'Institut International de Chimie Solvay.

Je propose que les rapports soient présentés et discutés dans l'ordre suivant :

- 1º Les réactions de l'oxygène au point de vue physico-chimique (M. Bodenstein);
 - 20 Les oxydations photochimiques (M. Christiansen);
 - 3º L'oxydation par l'oxygène moléculaire (M. Wieland);
 - 4º Les oxydations lentes (M. Jorissen);
 - 5º Les oxydations en phase gazeuse (M. Bone);
- 6º L'absorption chimique réversible de l'oxygène par les corps organiques (M. Dufraisse);

- 7º Les oxydoréductions (M. Wurmser);
- 8º Les ferments transporteurs d'oxygène (M. Warburg);
- 9º La respiration des muscles dans ses rapports avec le métabolisme des scissions (M. Meyerhof).

Comme d'usage, MM. les Rapporteurs sont priés de résumer les points essentiels de leur rapport avant leur discussion.

M. Warburg étant empêché d'assister au Conseil, M. Meyerhof a bien voulu se charger de résumer son rapport.

CINQUIÈME CONSEIL DE CHIMIE

L'OXYGÈNE

SES RÉACTIONS CHIMIQUES ET BIOLOGIQUES

LES RÉACTIONS DE L'OXYGÈNE

AU POINT DE VUE PHYSICO-CHIMIQUE

PAR M. MAX BODENSTEIN

C'est une lourde charge que de faire du point de vue physicochimique un rapport sur les réactions chimiques et biologiques
de l'oxygène; ce domaine est si étendu qu'il serait impossible
de l'épuiser même d'une manière approchée dans les limites
d'une seule communication. De plus, les sujets proposés à plusieurs
de mes collègues sont de telle nature que ceux-ci devront certainement traiter diverses parties de ce tout, en faisant appel à
un mode d'exposition d'allure fortement physico-chimique. Je
ne me suis donc pas proposé de préparer une mise au point
physico-chimique monumentale qui comprendrait le domaine
entier des réactions de l'oxygène, ce pourquoi je ne me sens
d'ailleurs pas compétent à tous les points de vue; mais, tout en
évitant autant que possible que mon exposé fasse double emploi
avec celui de mes collègues, je m'efforcerai de traiter certains

chapitres particuliers au sujet desquels je crois pouvoir apporter quelque chose d'intéressant et de neuf.

Quand nous étudions une réaction au point de vue physicochimique, nous nous demandons si, et jusqu'à quel point, elle est réalisable et ensuite par quelle voie elle se poursuit. La réponse à la première question nous est fournie par la connaissance des concentrations d'équilibre entre les corps réagissants et les produits de la réaction; la réponse à la seconde par la connaissance de la vitesse de réaction dans ses rapports avec la concentration des réactifs, avec l'action des corps étrangers capables de l'influencer, avec la température et avec la nature de la lumière absorbée. La réponse que nous obtenons à la première question est généralement très précise, ce qui est beaucoup plus rare pour la seconde. Pour le chercheur, cette différence est presque indissolublement liée à une seconde; quand les matériaux expérimentaux dont on dispose, interprétés à la lumière de lois naturelles bien assises, fournissent une réponse parfaitement nette, celle-ci peut être très importante pour tel ou tel cas particulier, mais il n'y a généralement pas un intérêt exceptionnel à en poursuivre l'étude de plus près : le problème est résolu et par le fait même épuisé. Il en est tout à fait autrement lorsque la réponse à la question posée ne présente qu'un certain degré de probabilité. L'incertitude même de la réponse nous engage ou nous force à faire de nouvelles tentatives pour atteindre une plus grande précision, à appliquer de nouvelles méthodes pour atteindre plus sûrement le but; le travail expérimental nouveau et les discussions théoriques que ces recherches suscitent, les nouveaux progrès de nos connaissances qui en résultent, dépassent de loin le champ étroit de la question particulière soulevée au début et constituent le gain obtenu dans la poursuite d'une réponse précise.

Telle est, tout au moins dans ses grandes lignes, la différence entre le problème que pose la possibilité des réactions de l'oxygène, c'est-à-dire le problème des équilibres d'une part et de l'autre celui du mécanisme des réactions, c'est-à-dire de leur vitesse.

Cela ne veut pas dire naturellement que l'étude des équilibres des réactions d'oxydation ne présente plus aucun intérêt : en effet toute notre métallurgie n'est-elle pas basée sur le fait que la tendance de l'oxygène à se combiner à des métaux est vaincue

par l'affinité de l'oxygène pour le carbone ou l'oxyde de carbone ? Les mesures d'équilibre se rapportant aux processus métallur. giques ont une grande importance scientifique et pratique, de même que la détermination des tensions de dissociation des peroxydes ou d'une manière plus générale des oxydes supérieurs (pour les métaux qui possèdent différents degrés d'oxydation); ou encore la détermination de l'équilibre de formation de l'anhydride sulfurique à partir d'anhydride sulfureux et d'oxygène, ou du peroxyde d'azote à partir d'oxyde azotique et d'oxygène. Mais les lois de ces équilibres nous sont aujourd'hui bien connues en ce qui concerne l'influence de la concentration des réactifs, la pluralité des phases des systèmes, le déplacement de l'équilibre par la température dans ses relations avec la chaleur de réaction; à l'aide du principe thermodynamique de Nernst nous sommes à même de calculer la concentration d'équilibre à partir de la chaleur de réaction et des chaleurs spécifiques, même là où une mesure directe est impossible. Ce qui reste à faire dans ce domaine, c'est de développer les détails de la théorie, d'obtenir des données numériques exactes pour les différentes réactions; mais en ce qui concerne les lois générales, le problème est complètement résolu.

Ceci ne signifie naturellement pas que, dans certains cas, il ne reste à éclaircir des questions particulièrement importantes.

Sans aucun doute, en ce qui concerne les réactions biologiques de l'oxygène, il serait souvent difficile d'affirmer a priori que l'oxydation d'un corps déterminé sera possible sous la tension d'oxygène existant dans l'organe considéré; un autre problème particulier d'un grand intérêt dont M. Dufraisse nous entretiendra dans la suite est celui des rubènes qui forment des peroxydes avec l'oxygène, en obéissant à toutes les lois des équilibres chimiques.

De tels problèmes seront traités dans les exposés suivants; pour moi je ne parlerai pas des équilibres d'oxydation, mais seulement du problème de leur vitesse et je m'efforcerai de vous montrer quelles connaissances nouvelles nous pouvons acquérir par cette étude : j'essaierai donc de montrer, tout au moins dans ses grandes lignes, de quelle manière on peut atteindre des conclusions sûres concernant la voie suivie par les réactions, à l'aide de mesures sur leur vitesse. Pour y arriver, il me sera évidemment indispensable de vous rappeler des choses connues depuis longtemps, mais je m'efforcerai de le faire le plus brièvement possible et j'espère que vous voudrez bien m'en excuser.

Le point de départ du rapport cherché entre la vitesse et la voie suivie par la réaction est cette constatation évidente que pour réagir l'une avec l'autre les molécules doivent nécessairement s'entrechoquer. Le nombre de ces chocs, par unité de volume et de temps, est proportionnel au produit des concentrations des deux espèces de molécules. Si la vitesse d'une transformation est proportionnelle à ce produit, nous pourrons donc en conclure que ce sont bien là les deux espèces de molécules qui réagissent l'une avec l'autre et déterminent la vitesse de réaction. Si la transformation considérée nécessite trois molécules, la vitesse sera proportionnelle au produit de leurs trois concentrations, mais si une molécule réagit isolément, on ne pourra évidemment plus parler dans le même sens, de chocs moléculaires capables de définir la vitesse : les réactions monomoléculaires doivent être traitées d'une autre manière.

D'après ce qui précède, la réaction de l'oxygène avec l'oxyde azotique $2 \text{ NO} + \text{O}_2 = 2 \text{ NO}_2$ paraît être un cas très clair; elle se produit suivant l'équation

$$\frac{d[\,{\rm NO}_{\,2}\,]}{dt} = k.[\,{\rm NO}\,]^{2}.[\,{\rm O}_{\,2}\,]\ \ (^{1});$$

la fréquence des chocs ternaires entre 2 NO et 1 O2 définit la vitesse de réaction. Mais en réalité ce n'est tout de même pas aussi simple.

Presque dans tous les cas, une fraction seulement de tous les chocs conduit au résultat cherché; le plus souvent les molécules capables de réagir se séparent de nouveau après un choc élastique. Le pourcentage des chocs utiles grandit rapidement avec la température. Ceci signifie que réagissent seules les molécules dont l'énergie dépasse d'une quantité en général très

Bodenstein, Zeitschr. f. Elektrochem., 24, 1918, p. 183; Zeitschr. phys. Chem., 400, 1921, p. 68.

élevée (la chaleur d'activation q) le contenu énergétique moyen de la majorité des molécules.

Suivant la théorie cinétique des gaz, cette énergie moyenne vaut $e^{-\frac{q}{nT}}$; comme q atteint de 15 à 40 kg/cal pour les réactions dont la vitesse est facile à mesurer, il en résulte que cette vitesse est doublée ou triplée par une élévation de température de 10°.

Or, la vitesse de la réaction signalée plus haut ne suit pas du tout cette règle; au contraire, elle diminue quand la température s'élève : de nouvelles mesures que nous venons précisément d'exécuter montrent qu'à — 135° elle est douze fois plus rapide qu'à 0° (1). Son mécanisme doit donc être différent.

Les variations de vitesse observées peuvent s'interpréter si l'on admet que l'une des deux séries de réactions suivantes a lieu (2) soit

(1)
$$\begin{cases} (a) & \text{NO} + \text{NO} \rightleftharpoons \text{N}_2 \text{O}_2, \\ (b) & \text{N}_2 \text{O}_2 + \text{O}_2 = 2 \text{NO}_2, \end{cases}$$

soit

(2)
$$\begin{cases} (a) & \text{NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{NO}_3, \\ (b) & \text{NO}_2 + \text{NO} = 2 \text{NO}_2. \end{cases}$$

Dans les deux cas, l'équilibre a s'établirait très rapidement; la vitesse des deux réactions inverses peut parfaitement être assez grande pour cela, si l'on considère le nombre des chocs possibles dans la réaction de gauche à droite et, d'autre part, ce que nous savons des réactions monomoléculaires pour la réaction de droite à gauche. Alors les concentrations seraient

$$\begin{split} [\,N_2\,O_2\,] &= \frac{[\,NO\,]^2}{K_1} & (pour\ 1), \\ [\,NO_3\,] &= \frac{[\,NO\,].[\,O_2\,]}{K_2} & (pour\ 2), \end{split}$$

Franz Matthes, Dissertation (Université de Berlin, 1933).

⁽²⁾ Précèdemment, déjà, Förster et Trautz avaient considéré la possibilité de telles suites de réactions; voir M. Trautz, Zeitschr. f. Elektrochem., 25, 1919, p. 4, ainsi que Christiansen, Reaktionskinetische Studier, Copenhague, 1921, p. 22.

et les vitesses des réactions bimoléculaires qui suivent

$$\begin{split} \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} &= k_1[\text{N}_2\text{O}_2].[\text{O}_2] = \frac{k_1}{\text{K}_1}[\text{NO}]^2.[\text{O}_2] = k_{\text{exp.}}.[\text{NO}]^2.[\text{O}_2], \\ \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} &= k_2[\text{NO}_3].[\text{NO}] = \frac{k_2}{\text{K}_2}[\text{NO}]^2.[\text{O}_2] = k_{\text{exp.}}.[\text{NO}]^2.[\text{O}_2]. \end{split}$$

Nous examinerons le second schéma tout à l'heure. Si le premier rend un compte exact du mécanisme de la réaction totale, l'influence de la température sur $k_{\rm exp.}$ devrait être identique à celle sur $\frac{1}{K_1}$, pour autant que la réaction entre N_2O_2 et O_2 ait réellement lieu pratiquement pour chaque contact, sans chaleur d'activation, ce que l'on peut parfaitement se figurer et ce qui a été observé dans beaucoup de cas, assez particuliers il est vrai. On peut ensuite calculer à partir de cette influence de la température sur la vitesse de réaction, la chaleur de la réaction 2 $NO=N_2O_2$ et à partir de celle-ci, par application du principe de Nernst, la valeur absolue de K et, par suite, la fraction de NO qui se trouve présente sous la forme N_2O_2 . Ce pourcentage est très faible et n'est pas en contradiction avec le comportement quasi idéal du gaz NO. Mais le nombre des chocs entre N_2O_2 et O_2 suffit pour fournir la vitesse de réaction observée.

Une telle analyse des mesures de vitesse de réaction est naturellement incapable de démontrer que le schéma réactionnel adopté se réalise vraiment; elle démontre seulement que l'hypothèse acceptée peut être mise d'accord avec les faits observés. Mais cette analyse ne conduit pas à une solution unique : l'hypothèse de l'existence d'un équilibre de formation de NO₂, comme premier stade, fournirait exactement le même résultat. Cependant la dernière hypothèse peut être écartée : NO₃ qui se forme comme produit intermédiaire dans l'oxydation de NO₂ par l'ozone, ainsi que Hautefeuille et Chappuis (¹) et E. Warburg et Leithäuser (²) l'ont montré, possède un spectre d'absorption très caractéristique, qui fait défaut dans notre mélange réactionnel.

⁽¹⁾ HAUTEFEUILLE et CHAPPUIS, Cpt. Rend. Acad. Sc., 92, 1881, p. 80; 94, 1882, p. 1112, 1306.

⁽²⁾ E. Warburg et Leithauser, Ann. d. Physik., 20, 1906, p. 743; 26, 1907, p. 209.

Mais on peut encore citer une autre raison contraire à l'existence de NO₃ et fournir en même temps une preuve très nette de l'existence de N₂O₂ et, par là même, trancher en faveur du premier schéma de la réaction. Il y a longtemps déjà, Trautz (¹) a mesuré la vitesse des réactions : 2 NO + Cl₂ = 2 NO Cl et 2 NO + Br₂ = 2 NO Br; mais étant donné les méthodes employées à cette époque ses résultats étaient très peu précis. Nous avons répété ces expériences et atteint une précision suffisante. Les deux réactions sont un peu plus lentes qu'avec l'oxygène, la première possède un coefficient de température positif très petit, la seconde est presque indépendante de la température. Si l'hypothèse présentée est exacte, les réactions doivent se produire suivant les équations

$$N_2O_2 + CI_2 = 2 NO CI$$
 et $N_2O_2 + Br_2 = 2 NO Br$.

Naturellement, la formation de N₂O₂ obéit au même équilibre que dans la réaction avec l'oxygène; la chaleur d'activation se calcule à partir du coefficient de température observé et de celui de l'équilibre de N₂O₂. Et tout cela concorde : ici également le pourcentage plus faible des chocs de N₂O₂ avec les molécules de l'halogène, tel qu'il résulte de la chaleur d'activation, est suffisamment d'accord avec la vitesse de réaction mesurée.

J'ai exposé cette recherche d'une manière assez détaillée parce qu'elle est encore inédite et qu'elle fournit sans doute une solution définitive à un problème qui a déjà fait l'objet de tant de discussions; mais j'ai voulu montrer surtout que les mesures concernant l'influence des concentrations et de la température sur la vitesse de réaction permettent de tirer des conclusions sur les réactions partielles qui règlent véritablement cette vitesse de réaction; ces conclusions ne sont généralement pas absolues, mais peuvent atteindre un très haut degré de probabilité, grâce à la considération d'autres faits aussi variés que possible; ont servi comme tels dans le cas présent des déterminations spectrales et des mesures de vitesse sur des réactions similaires. Ces deux ordres de faits sont utiles dans toutes ces analyses du mécanisme des réactions, mais des considérations accessoires purement chimiques,

⁽¹⁾ TRAUTZ, Zeitschr. f. anorg. Chem., 88, 1914, p. 285; 102, 1918, p. 149.

l'isolement ou l'identification des produits intermédiaires hypothétiques, le détournement de la réaction totale suivant une autre voie, etc., se sont montrées très utiles également; il en est de même pour la détermination éventuelle de la loi suivant laquelle la vitesse d'une réaction composée de plusieurs processus particuliers se développe dès le début jusqu'à sa pleine vitesse (état d'induction) ou se ralentit de nouveau vers la fin.

D'après ce que nous venons de voir, la réaction de N₂O₂ avec O₂ a lieu d'une manière extraordinairement facile, pratiquement à chaque choc; ceci d'après nos observations est un phénomène très rare, généralement la molécule d'oxygène est paresseuse au contraire — heureusement d'ailleurs, sans quoi tous les composés organiques seraient transformés en eau et anhydride carbonique et nous ne pourrions pas tenir un Congrès Solvay.

La liaison des atomes d'oxygène entre eux est très solide : leur chaleur de combinaison est de 117,3 kg/cal, ce qui n'est dépassé que par la chaleur de formation de la molécule d'azote à partir de ses atomes, soit 169,3 kg/cal; cette dernière molécule sera donc encore plus difficile à faire entrer en réaction que celle d'oxygène.

Nous considérons donc en général, et avec raison, les réactions très rapides à basse température auxquelles prend part la molécule d'oxygène comme une addition de la molécule en bloc; il serait tout naturel d'agir également de la sorte dans le cas présent et de formuler la réaction comme suit :

$$N_2 O_2 + O_2 = N_2 O_4$$

Cela serait parfaitement compatible avec les considérations de valence, puisque l'atome d'oxygène est capable de rendre facilement mobiles, parmi ses six électrons périphériques, deux électrons supplémentaires, outre les deux qui lient cet atome au second

Mais la vitesse avec laquelle ce phénomène se produit nous défend cette interprétation. Suivant la théorie des quanta, et suivant des constatations expérimentales déjà assez nombreuses, une telle combinaison de deux molécules n'est pas possible sans que l'édifice qui en résulte, dont l'énergie est très grande et de plus non quantifiée, ne cède son excès d'énergie à une troisième molécule. De telles réactions d'addition sont donc possibles seulement lors des chocs ternaires dont l'occasion se présente souvent dans des solutions ou sur des surfaces solides, mais non pas dans notre milieu gazeux très dilué. Il faut donc que, dans le cas présent, lors de chaque choc de N₂O₂ avec une molécule d'oxygène, cette molécule soit instantanément dissociée en ses atomes, en même temps que soit rompue la faible liaison N—N, de manière que les fragments obtenus puissent se séparer l'un de l'autre avec une énergie cinétique quelconque

$$_{0}^{0} + _{N=0}^{N=0} = 0 = N = 0 + 0 = N = 0.$$

Naturellement, cette division de la molécule d'oxygène est aisée au point de vue énergétique : l'énergie nécessaire est fournie par la liaison des atomes aux deux molécules NO et le processus total est exothermique. Quant à savoir pourquoi cette réaction entre molécules se réalise si facilement, alors qu'en général c'est là le privilège des réactions entre atomes et radicaux, c'est un point sur lequel nous ne pouvons envisager aujourd'hui que des hypothèses, celle, par exemple que, dans N₂O₂, la quatrième et la cinquième valence des atomes d'azote seraient mobilisées. Nous ne pourrons espérer éclaircir ce point qu'à la suite d'une étude plus approfondie de la constitution moléculaire et des progrès de la mécanique ondulatoire.

Nous connaissons encore quelques autres réactions d'addition aussi rapides, au cours desquelles la molécule d'oxygène est conservée, et dont la stabilisation nécessite donc un choc ternaire. Les partenaires sont toujours ici des atomes ou des radicaux. Telle est la réaction

$$H + O_2 + M = HO_2 + M$$

où les atomes d'hydrogène sont obtenus par scission de la molécule sous l'influence d'atomes excités de mercure (par la lumière de longueur d'onde 2537 Å) (¹), ou par des chocs électroniques dans des tubes cathodiques (²), ou par la combinaison photochimique du chlore et de l'hydrogène (³). Telles sont encore la réaction Na $+ O_2$ (⁴), probablement aussi K $+ O_2$, qui fournit K_2O_4 ainsi qu'on le sait; et probablement aussi les réactions $COCI + O_2$ (⁵) et $CCI_3 + O_2$ (⁶) où, par illumination d'un mélange de chlore, d'oxygène et d'oxyde de carbone ou de chloroforme, on favorise la formation d'anhydride carbonique ou de $COCI_2$ aux dépens de la chloruration.

En général, l'addition d'oxygène se produit lentement; si, malgré cela, nous observons souvent des vitesses de réaction notables déjà à température modérée, cela tient à ce que le premier acte de la réaction est multiplié de nombreuses fois par une suite de réactions successives, c'est-à-dire par une réaction en chaîne dont je parlerai encore plus loin. Le phénomène d'oxydation le plus important pour la technique, la combustion du charbon, se produit avec une faible vitesse de réaction qui ne devient notable qu'à très haute température; ce phénomène a été soumis à l'analyse cinétique d'une manière si élégante par Lothar Meyer, dans l'Institut de Eucken, que je ne voudrais pas manquer de résumer son travail (7).

Pour se placer dans des conditions parfaitement définies, qui diffèrent d'ailleurs assez bien de celles de la pratique, Meyer a fait usage de filaments de graphite excessivement pur, dont il a recouvert la surface d'une couche cristalline bien régulière obtenue par décomposition de méthane; il a travaillé dans un courant gazeux sous des pressions si faibles que les molécules des produits réactionnels, CO et CO₂, ne puissent plus revenir au contact de la surface de graphite, une fois qu'elles l'ont quittée. Ces composés étaient retenus par congélation à basse température,

(2) Bonhoeffer, Zeitschr. f. Elektrochem., 31, 1925, p. 521.

⁽¹⁾ FRANKENBURGER et KLINKHARD, Zeitschr. phys. Chem., B, 43, 1932, p. 421 (où l'ancienne littérature est donnée p. 422).

⁽a) Bodenstein et Schenk, Zeitschr. phys. Chem., B, 20, 1933, p. 420.

⁽⁴⁾ Haber et Sachsse, Zeitschr. phys. Chem. Bodenstein-Festband, 1931, p. 831.

⁽⁵⁾ SCHUMACHER et STIEGER, Zeitschr. phys. Chem., B, 13, 1931, p. 169.

⁽⁶⁾ Schumacher et Wolff, Zeitschr. phys. Chem., B, 26, 1934, p. 453.

⁽⁷⁾ Lothar Meyen, Zeitschr. phys. Chem., B, 47, 1932, p. 385.

11

au sortir du vase dans lequel brûlait le filament de graphite, l'anhydride carbonique directement, l'oxyde de carbone après transformation en anhydride par un catalyseur; et les deux produits étaient mesurés par la pression s'établissant après retour à la température ordinaire.

Au cours de cette recherche, l'auteur a découvert que la réaction se produisait suivant deux modes nettement différents : l'un en dessous de 1200° environ fournit des quantités équivalentes de CO₂ et de CO, l'autre à plus haute température 1 CO₂ pour 2 CO. La première réaction nécessite une chaleur d'activation de 25 kg/cal, ce qui, pour cette haute température, correspond à la transformation d'environ une molécule d'oxygène sur mille venant au contact du graphite; la seconde réaction avec une chaleur d'activation de 90 kg/cal a un rendement encore beaucoup plus faible.

L'origine de cette opposition réside, d'après Meyer, dans le fait que le graphite dissout des quantités notables d'oxygène en dessous de 12000 et n'en dissout pas au-dessus de cette température. Ces molécules d'oxygène sont certainement intercalées entre les surfaces des cristaux de graphite dans lesquels les atomes de carbone sont unis suivant des hexagones; ceci est analogue à l'intercalation de H.O., O., même de HSO, et de F, comme U. Hofmann (1) et F. Ebert (2) l'ont montré à la température ordinaire, à l'aide des rœntgénogrammes. Si les phénomènes se présentent de la sorte et que l'on accepte une hypothèse fort plausible sur la position de l'oxygène par rapport aux atomes de carbone de l'hexagone graphitique, on est conduit à admettre que deux de ces molécules d'oxygène se combinent, en même temps qu'une molécule d'oxygène complémentaire venant de l'espace environnant, avec quatre atomes de carbone, ce qui entraîne la formation simultanée de 2 CO + 2 CO.

Si les molécules d'oxygène intercalaires manquent, disparaît aussi l'affaiblissement des valences du carbone dans l'hexagone. Dès lors, seuls les atomes de carbone périphériques peuvent être

U. Hofmann et Frenzel, Lieb. Ann. d. Chem., 510, 1934, p. 1; Zeitschr. f. Elektrochem., 40, 1934, p. 511.

⁽²⁾ Ruff, Bretschneider et Ebert, Zeitschr. f. anorg. Chem., 217, 1934, p. 1.

attaqués; l'examen d'un modèle simple montre alors qu'un atome de carbone placé entre deux molécules d'oxygène peut se combiner avec un atome d'oxygène de chacune d'elles pour s'échapper sous forme de 1 CO₂, tandis que les deux atomes d'oxygène ainsi libérés se combineront de leur côté avec deux atomes de carbone pour fournir 2 CO.

Les figures d'érosion que l'on observe sur les surfaces bien développées dans le premier cas et aux limites des grains des cristallites dans le second cas constituent un indice très net en faveur
de cette manière de voir. Il en est de même des rapports de la
vitesse de réaction avec la pression d'oxygène : proportionnalité
dans le premier type, indépendance dans le second; dans le premier
cas, chaque molécule d'oxygène frappant le graphite réagit, pourvu
qu'elle possède la chaleur d'activation nécessaire; dans le second,
la valeur élevée de la chaleur d'activation entraîne un long temps
de contact, c'est-à-dire une fixation préalable de l'oxygène sur les
atomes de carbone extérieurs, ce qui est pratiquement indépendant de la pression. En résumé, cette importante réaction de
l'oxygène a été parfaitement éclaircie de la sorte en combinant
les mesures de vitesse de réaction avec toute une série d'autres
observations.

Comme suite à ces réactions de l'oxygène en système hétérogène, je désirerais citer quelques-unes de ses transformations au contact des catalyseurs hétérogènes; là également les mesures de vitesse de réaction n'ont conduit à une solution complète du problème que par leur confrontation avec beaucoup d'autres critères. Il y a bien des années, j'ai mesuré la vitesse de combinaison de l'oxygène avec l'hydrogène (1) et avec l'anhydride sulfureux au contact du platine (2), dans l'espoir de pouvoir expliquer, par ces observations, le processus qui se passe si rapidement, au contact du catalyseur, tandis que la transformation en phase gazeuse est au contraire excessivement lente. Mais le processus est si rapide que nous mesurions tout simplement la vitesse avec laquelle le gaz en déficit arrivait au contact du catalyseur recouvert lui-même d'une couche continue de molécules du gaz

⁽¹⁾ Bodenstein, Zeitschr. phys. Chem., 46, 1903, p. 725.

⁽²⁾ Bodenstein, Zeitschr. phys. Chem., 60, 1907, p. I.

en excès. Nous mesurions donc la diffusion à travers une couche d'eau liquide ou adsorbée, ou d'anhydride sulfurique adsorbé, mais nous n'avions rien appris concernant le processus même de la catalyse.

Langmuir (1) a montré plus tard, par des mesures d'adsorption, que la surface de platine est couverte d'atomes d'hydrogène ou d'oxygène qui v sont très solidement retenus et qui doivent en être arrachés par les molécules de l'autre réactif avec formation de la combinaison. La découverte des catalyseurs mixtes par Mittasch (2) et l'interprétation de leur action par Hugh S. Taylor (3) nous ont appris que généralement l'aptitude catalysatrice est limitée à quelques points remarquables de la surface; les travaux du laboratoire de l'I. G. (4) nous ont montré combien était important le fait de l'adsorption préalable des molécules réagissantes par les portions de la surface du catalyseur qui se trouvent entre ces centres d'activité; de là, se mouvant comme un gaz à deux dimensions (5), le réactif atteint les centres actifs, tandis que le produit de réaction retourne dans l'atmosphère environnante par le chemin inverse. Tout ceci a notablement développé nos connaissances sur la catalyse hétérogène en général; dans le cas de l'anhydride sulfurique, il est à peu près certain que la réaction a lieu entre les molécules de l'anhydride sulfureux et les atomes d'oxygène adsorbés, tandis que dans le cas de l'eau, les deux transformations suivantes sont également probables :

$$H$$
 adsorbé + $O_2 = HO_2$, O adsorbé + $H_2 = H_2O$.

Dans le premier cas, HO₂ se transformerait en eau suivant une voie qui n'est pas encore complètement éclaircie et qui passe sans doute par le peroxyde d'hydrogène.

Ainsi, dans ce cas, pour éclaircir la nature des processus d'oxydation, on a dû recourir à la fois aux méthodes physicochimiques les plus diverses à côté de la mesure de la vitesse de

⁽¹⁾ Langmuir, Journ. Am. chem. Soc., 37, 1915, p. 1139; 40, 1918, p. 1361.

⁽²⁾ Mittasch, Ber. deutsch. chem. Ges., 59, 1926, p. 13.

Hugh S. Taylor, Journ. phys. Chemistry, 30, 1926, p. 45.
 Schuster, Zeitschr. phys. Chem., B, 14, 1931, p. 249.

⁽⁵⁾ VOLMER et Adhikari, Zeitschr. phys. Chem., 119, 1926, p. 46.

réaction. Dans un autre cas, les méthodes physico-chimiques ont été incapables d'indiquer quelle était entre les diverses voies possibles la vraie solution du problème envisagé et ce but n'a été atteint que par des expériences permettant d'isoler, par des méthodes purement chimiques, les différents produits intermédiaires de la réaction. C'est ce qui s'est produit dans l'étude de l'oxydation catalytique de l'ammoniaque.

Dans ce cas, la réaction totale qui donne naissance à NO, No et dans certaines conditions à NoO, doit résulter nécessairement de la combinaison de plusieurs réactions simples et l'on a fait, au sujet de la substance se formant en premier lieu, les hypothèses les plus variées : HNO (1), N2 H2 (2), NH (3) et beaucoup d'autres. J'avais montré (4) que des réactions simples et plausibles peuvent donner naissance, à partir de HNO, aussi bien à NO qu'à No et naturellement aussi à NaO, et cela précisément dans les quantités que l'on obtient en opérant à partir de proportions variées de NH3 et O2 dans les gez originels. Meis j'ai également montré plus tard (5) que l'on arriverait précisément au même résultat en partant de NH; un choix était donc impossible par cette voie. Dans de nouvelles recherches (6), nous avons donc suivi une toute autre méthode : nous avons travaillé sous des pressions si faibles que les molécules du produit de la réaction traversaient l'espace gazeux, depuis le catalyseur incandescent jusqu'à la paroi refroidie, sans subir beaucoup de chocs; ensuite ces produits cristallisaient sur la paroi côte à côte avec l'ammoniaque non consommé, ou bien réagissaient avec les substances préalablement déposées sur la surface intérieure du récipient. Les composés ainsi obtenus furent identifiés et dosés à la précision réalisable étant donné la faible quantité dont on disposait. On a découvert

⁽¹⁾ Andrusson, Zeitschr. f. angew. Chem., 40, 1927, p. 166.

⁽²⁾ LIBINSON, Journ. Chem. Ind., 8, 1931, p. 342.

⁽⁸⁾ Partington, Nature, 117, 1926, p. 756; Raschig, Zeitschr. f. angew. Chem., 41, 1928, p. 707; K. A. Hofmann, Ber. deutsch. chem. Ges., 62, 1929, p. 3000 et précédents.

⁽⁴⁾ Bodenstein, Zeitschr. angew. Chem., 40, 1927, p. 174.

⁽⁵⁾ Bodenstein, Zeitschr. f. Elektrochem., 36, 1930, p. 756.

^(*) Bodenstein et Buttner, Conférence au Congrès international de Madrid, 1934 (à l'impression).

LES RÉACTIONS DE L'OXYGÈNE AU POINT DE VUE PHYSICO-CHIMIQUE. 15 sinsi que le produit primaire de la réaction n'est constitué, ni par HNO ni par NH, mais par NH₃O, isolé et dosé comme hydroxylamine.

Comme produits secondaires on a obtenu de l'acide nitreux, et en plus petite quantité de l'acide nitrique; on a étudié également les variations de rendement en hydroxylamine et acide nitreux, résultant de l'élévation de température du catalyseur; une discussion de ces faits, combinée à ce que l'on savait déjà du processus et de la formation de N₂O, a fourni, avec une probabilité notablement accrue, comme schéma des réactions partielles, le tableau suivant :

(1)
$$NH_2 + O = ONH_3$$
 (naturellement sur le catalyseur),
 $ONH_3 + O_2 = HNO_2 + H_2O$ (sur le catalyseur),
 $3HNO_2 = H_2O + NO + NO_2$ (sur le catalyseur),
 $2NO_2 = 2NO + O_2$ (on ne sait où),
(3) $ONH_3 + NH_2 = N_2 + H_2O + H_2$ (sur le catalyseur),

(4)
$$\begin{cases} ONH_3 + O = HNO + H_2O & \text{(naturellement sur le catalyseur),} \\ 2HNO = H_2O + N_2O & \text{(on ne sait où),} \end{cases}$$

toutes deux suivies d'une transformation de HNO3 en NO (on ne sait où).

Les réactions de l'oxygène dont nous avons parlé jusqu'ici étaient simples en ce sens que, partant d'un premier stade de transformation, on obtenait comme produit final une molécule de substance ou un petit nombre d'entre elles, fixé par la stœchiométrie. Mais nous savons aujourd'hui que, dans le domaine des réactions en phase gazeuse principalement, un tout autre type de processus est répandu où, à partir d'un seul stade primaire, on obtient quelquefois, à la fin de la réaction, de très nombreuses molécules; avec Christiansen (1), nous nommons de tels phénomènes : réactions en chaîne.

Ces réactions sont caractérisées par le fait suivant : dans un

⁽¹⁾ Christiansen, Reaktionskinetische Studier, Copenhague, 1921, p. 61; Zeitschr. phys. Chem., 103, 1923, p. 91.

premier stade, qui peut être lui-même précédé éventuellement d'un autre stade de préparation, il se forme, à côté d'une molécale du produit final, un radical ou un atome constituant un système très réactif où se produit très vite une nouvelle réaction. Si, de plus, dans ce second stade se produit encore une fois un tel radical très réactif, en général différent de celui produit dans le premier stade, il réagira de nouveau immédiatement en reproduisant le premier; de la sorte se développera une chaîne de réactions successives qui peut devenir très longue, jusqu'à ce qu'elle soit interrompue d'une manière quelconque par la destruction d'un des radicaux constituant l'un des chaînons.

J'ai fait usage de cette image de réactions en chaîne pour la première fois dans le but de fournir une interprétation du très grand rendement en molécules transformées que fournit l'action d'un quantum de lumière absorbée, sur un mélange de chlore et d'hydrogène (1); la forme particulière que Nernst (2) a proposée plus tard pour cette chaîne est, à ma connaissance, l'exemple le plus simple que l'on puisse en fournir

(1)
$$Cl_2 + E abs. = 2 Cl$$
,

(2)
$$Cl + H_2 = HCl + H$$
,

$$(3) H + Cl2 = HCl + Cl,$$

et ainsi de suite jusqu'à ce qu'un atome d'hydrogène ou un de chlore ait été employé dans une transformation indépendante de la chaîne. On voit immédiatement que, de cette manière, un grand nombre de chaînons peuvent succéder au premier stade de la réaction; dans le cas précédent nous en avons observé une série contenant jusqu'à 6 millions de termes. On voit, de plus, que la rupture de la chaîne, résultant de n'importe quelle réaction secondaire, est une excellente occasion pour les corps étrangers d'arrêter la réaction; inversement, le début de la chaîne, qui résulte de l'absorption d'un quantum de lumière dans le cas présent, mais qui peut également se produire par n'importe quelle autre voie, donne l'occasion aux corps étrangers d'agir comme accélérateurs;

Bodenstein, Zeitschr. phys. Chem., 85, 1913, p. 329.

⁽²⁾ Bodenstein, Zeitschr. f. Elektrochem., 24, 1918, p. 336.

LES RÉACTIONS DE L'OXYGÈNE AU POINT DE VUE PHYSICO-CHIMIQUE. 17 les catalyseurs positifs comme les négatifs trouvent donc une

place toute naturelle dans le cadre des réactions en chaîne.

Pour calculer la vitesse de ces réactions en chaîne, j'ai employé dès 1913, lorsque je les ai découvertes, une méthode dont je n'ai pas vérifié de plus près la sûreté, parce qu'elle présentait l'avantage de fournir des résultats bien nets. Aussi ai-je été violemment critiqué à ce sujet par quelques défenseurs de la précision mathématique (1), et avec moi tous ceux qui ont traité de la même manière, les matériaux expérimentaux qui s'étaient multipliés dans l'intervalle. Ce n'est que tout récemment que j'ai trouvé la preuve que notre manière de calculer est légitime. Je veux donc résumer celle-ci et entrer ensuite dans quelques détails.

Pour la clarté je désirerais raisonner sur l'exemple du mélange tonnant d'hydrogène et de chlore, bien qu'une réaction secondaire de l'oxygène, n'agissant ici que comme trouble-fête pour rompre la chaîne, puisse y prendre part. La série des réactions, acceptée aujourd'hui comme convenable et les vitesses correspondantes des différentes phases de la réaction, calculées d'après les lois de la cinétique chimique, se présentent comme suit :

(1)
$$Cl_2 + E$$
 absorbé = $2Cl$, $\frac{+d[Cl]}{dt} = 2J$ absorbé,

(2)
$$CI + H_z = HCI + H$$
, $\frac{+d[H]}{dt} = \frac{-d[CI]}{dt} = k_z[CI].[H_z],$

(3)
$$H + Gl_2 = HGl + Gl$$
, $\frac{-d[H]}{dt} = \frac{+d[Gl]}{dt} = k_3[H].[Gl_2],$

(4)
$$H + O_2 = X$$
, $\frac{-d[H]}{dt} = k_4[H].[O_2].$

Une fois que la réaction est commencée, on atteindra bientôt un état où les processus très rapides de formation et de disparition des atomes libres se neutraliseront pratiquement (cette affirmation est le point du calcul qui n'est pas rigoureusement correct); on pourrait donc poser

$$\frac{d[H]}{dt} = 0$$
 et $\frac{d[CI]}{dt} = 0$;

⁽¹⁾ SKRABAL, Ann. d. Phys., 82, 1927, p. 138; Wegscheider, Monatshejte f. Chem., 51, 1929, p. 285.

on obtient de la sorte les équations

(I)
$$\frac{d[GI]}{dt} = 2J \text{ abs.} - k_2[GI][H_2] + k_3[H][GI_2] = 0,$$

(II)
$$\frac{d[H]}{dt} = k_2[CI][H_2] - k_3[H][CI_2] - k_4[H][O_2] = 0,$$

$$(1 + II)$$
 $2J abs. - k_i[H][O_2] = 0,$

[H] =
$$\frac{2 \text{ J abs.}}{k_4 [O_2]}$$
;

d'après I, il suit que

$$[CI] = \frac{k_3[H][Cl_2] + 2J \text{ abs.}}{k_2[H_2]},$$

ou, à cause des longues chaînes,

$$\begin{aligned} & 2 \text{J abs.} \ll k_3 [\text{H}] [\text{Cl}_2], \\ [\text{Cl}] = & \frac{k^3 [\text{H}] [\text{Cl}_2]}{k_2 [\text{H}^2]} = \frac{2 \text{J abs.} [\text{Cl}_2]}{k_2 [\text{H}_2], k_3 [\text{O}_2]}, \end{aligned}$$

Si l'on introduit ces valeurs de H et Cl dans l'équation de vitesse pour l'acide chlorhydrique, on obtient

$$\frac{d[\operatorname{HCl}]}{dt} = k_2[\operatorname{Cl}][\operatorname{H}_2] + k_3[\operatorname{H}][\operatorname{Cl}_2] = \frac{4k_3[\operatorname{Cl}_2], \operatorname{Jabs.}}{k_1[\operatorname{O}_2]}.$$

Tel fut le résultat expérimental de nos mesures de cette époque qui trouvent ainsi leur interprétation dans la série admise pour ces réactions partielles. Cette interprétation est admissible et exacte, comme nous le savons aujourd'hui. Mais elle n'est pas nécessaire par elle-même, puisque plusieurs autres séries de réactions rendent compte de la même façon des faits observés, et qu'au début, j'ai fait usage d'un autre schéma qui s'est bientôt révélé faux.

De la même manière se laissent calculer toutes les équations de vitesse des réactions en chaîne, sauf quelques exceptions, rares et faciles à interpréter; cependant il est certainement vrai que les concentrations des composés intermédiaires ne restent pas constantes, mais diminuent régulièrement avec la concentration des réactifs de départ. Mais on peut remplacer la forme intégrée de chaque équation de vitesse, en appliquant l'équation différentielle dans un intervalle relativement petit; on fait alors le calcul avec une valeur définie $\frac{\Delta x}{\Delta t}$ et avec les moyennes arithmétiques

des concentrations qui sont naturellement considérées comme constantes dans cet intervalle. Cette manière de calculer, qui n'est certainement pas très correcte, fournit exactement les mêmes résultats que le calcul rigoureux avec l'équation intégrée, pour autant que l'intervalle considéré ne soit pas vraiment trop grand. Or, nous ne faisons rien d'autre dans notre méthode de calcul en acceptant des valeurs constantes pour les concentrations des composés intermédiaires pendant des intervalles de temps modérés; il est donc facile de comprendre que cette manière de faire ait toujours fourni des résultats acceptables, sauf quelques cas exceptionnels dont l'anomalie est parfaitement explicable (1).

J'ai montré plus haut que, pour des réactions simples déjà, les mesures de vitesse de réaction sont généralement insuffisantes pour permettre d'éclaircir à elles seules le mécanisme de la réaction et que, pour arriver à une conclusion ferme, il était presque toujours nécessaire de faire appel à d'autres critères; tout ceci est encore plus vrai dans l'étude des réactions en chaîne. Car il existe alors trois points sur lesquels on ne peut faire au début que des suppositions : le processus du début de la chaîne, la nature des différents chaînons et le mécanisme de rupture de la chaîne. Aussi, dans la plupart des cas, découvre-t-on bien une loi parfaitement déterminée qui relie la vitesse de réaction aux concentrations des réactifs, qui comprennent souvent celles des corps formés et des composés étrangers que l'on a ajoutés : mais généralement cette loi peut s'interpréter de différentes facons, puisque différentes hypothèses également plausibles sur le mécanisme de la réaction peuvent être mises d'accord avec la loi observée. Souvent le problème est encore compliqué davantage par le fait que le début, et aussi la rupture de la chaîne, ont lieu simultanément de différentes façons : au début, peut se présenter de l'activation par les parois ou par une réaction qui se produit accidentellement dans le milieu gazeux; de même la fin de la réaction peut résulter de la destruction des centres actifs à la paroi, mais aussi de la réalisation dans le milieu gazeux de plusieurs réactions simultanées, au cours desquelles les impu-

⁽¹⁾ J'ai exposé ceci en détail au récent Congrès de Madrid. Ce travail est à l'impression.

retés les plus diverses, présentes à l'état des traces infimes, jouent le rôle de catalyseurs négatifs; cette circonstance rend extrêmement difficile, non seulement l'interprétation, mais aussi la simple reproduction des mesures expérimentales.

Encore plus que dans le cas des réactions simples, il est donc indiqué, pour les réactions en chaîne, de faire appel à tous les indices accessibles, à côté des mesures de vitesse de réaction; il en résulte que jusqu'ici seulement un petit nombre de ces réactions ont pu être éclaircies d'une manière complète; mais, dans ce dernier cas, on est allé si loin qu'il est possible de fournir des valeurs numériques pour les constantes de vitesse de toutes les réactions partielles à considérer (1).

Parmi ces dernières, on pourrait à peine compter une des nombreuses oxydations par l'oxygène élémentaire qui se comportent comme des réactions en chaîne. Nous retrouvons le caractère de réaction en chaîne pour des oxydations qui se passent en solution ou dans des liquides homogènes (oxydation de l'acide iodhydrique, des sulfites, des hypophosphites, de l'hydroquinone, de l'aldéhyde, des huiles siccatives et de beaucoup d'autres substances); il en est de même pour d'autres qui, en apparence, ont lieu sur des surfaces solides ou liquides, comme l'oxydation du soufre ou du phosphore qui sont certainement des réactions en milieu gazeux, au même degré que tous les processus d'oxydation des gaz combustibles qui, à température modérée, ont lieu dans certaines circonstances avec une vitesse mesurable, mais qui, à chaud, donnent lieu à des explosions et à des flammes.

Pour montrer combien il est difficile de fournir dans ce cas une interprétation exacte des observations, nous citerons deux exemples : l'oxydation de l'acétaldéhyde à l'état de vapeur et

⁽¹⁾ Exemples: H₂ + Br₂ = 2 H Br. Bodenstein et Lind, Zeitschr. phys. Chem., 57, 1906, p. 168; Christiansen, Dansk. Vid. Math. Phys. Medd., 4, 1919, p. 14; Polanyi, Zeitschr. f. Elektrochem., 26, 1920, p. 50; Herzfeld, Zeitschr. f. Elektrochem., 25, 1919, p. 301; Ann. d. Physik, IV, 59, 1919, p. 635; Bodenstein et Lutkemeyer, Zeitschr. phys. Chem., 114, 1925, p. 208; Jost et Jung, Zeitschr. phys. Chem., B, 3, 1929, p. 83, 95.

CO + Cl₂ = CO Cl₂. Bodenstein, Brenschede et Schomacher, Zeitschr. phys. Chem., B (paraîtra bientôt).

celle du sulfite de sodium en solution aqueuse. La première a fait l'objet de plusieurs travaux exécutés dans mon laboratoire (1); dans celui de Haber (2) pour la seconde, à la suite de travaux d'orientation importants et en partie beaucoup plus anciens, au cours desquels on avait observé pour la première fois avec certitude l'existence de la catalyse négative (3). Chacun de nous a proposé un mécanisme de réaction qui permettait d'interpréter d'une manière satisfaisante les observations existantes qui présentaient déjà des aspects très variés; et voilà que récemment Bäckström (4) a montré que de nouvelles séries d'expériences nous forcent, sinon à renverser complètement les schémas réactionnels que nous avions proposés, du moins à les modifier notablement. Ces nouvelles données expérimentales ont été obtenues en premier lieu par l'étude de la mise en train de la réaction en chaîne par l'absorption de lumière. Ceci présente le grand avantage que, dans la plupart des cas, le caractère du spectre d'absorption nous indique d'une manière très précise ce que devient la molécule absorbante; ensuite, que la dépendance de la vitesse réactionnelle par rapport à l'intensité de la lumière réduit le nombre de processus admissibles pour interpréter la rupture de la chaîne; enfin, la relation entre le nombre des molécules transformées et celui des quanta absorbés nous renseigne sur la longueur de la chaîne; il serait au contraire beaucoup plus difficile, et le plus souvent beaucoup moins précis, de vouloir obtenir de tels renseignements par l'étude de la réaction dans l'obscurité.

Il serait très attirant de parler de toutes ces choses d'une manière plus complète, d'autant plus que je ne considère pas encore comme absolument démontrées toutes les parties du schéma postulé par Bäckström, mais cela nous entraînerait beaucoup trop loin. Je me contenterai donc, comme résultat de ces

Bodenstein, Ber. Pr. Akad. d. Wiss., 1931, p. 73; Zeitschr. phys. Chem., B, 42, 1931.

⁽²⁾ J. Franck et F. Haber, Ber. Pr. Akad. d. Wiss., 1931, p. 250; Goldfinger et Graf Schweinitz, Zeitschr. phys. Chem., B, 22, 1933, p. 241.

⁽³⁾ Bigelow, Zeitschr. phys. Chem., 26, 1898, p. 493; Titoff, Zeitschr., phys. Chem., 45, 1903, p. 641; Backstrom, Journ. Am. chem. Soc., 49, 1927, p. 1460; Medd. Nobel Inst. Stockholm, 6, no 16, 1927.

⁽⁴⁾ Backstrom, Zeitschr. phys. Chem., B, 25, 1934, p. 99, 122.

considérations, de constater que les processus d'oxydation de cette espèce sont très souvent des réactions en chaîne, sur la nature des chaînons desquels des hypothèses intéressantes ont été faites sans que nous puissions affirmer, d'une manière définie pour l'une d'entre elles, qu'elle se réalise vraiment.

Mais je dois faire mention maintenant des vues d'ensemble que Haber et Willstätter (1), partant de l'étude des réactions en chaîne de l'autoxydation, ont jeté sur le grand domaine des réactions enzymatiques, c'est-à-dire biologiques de l'oxygène, et aussi de quelques autres réactions auxquelles l'oxygène ne prend pas part. La chaîne d'oxydation du sulfite peut être inaugurée par la réduction de l'ion cuivrique en ion cuivreux au cours d'une réaction

$$SO_3'' + Cu \cdot \cdot + H_2O = -SO_3H + Cu \cdot + OH';$$

l'acide monothionique non saturé réagit ensuite suivant

$$-SO_3H + O_4 + H_2O + SO_3' = 2SO_4' + -OH + 2H';$$

c'est-à-dire avec formation du radical, et non pas de l'ion OH; celui-ci régénère l'acide monothionique suivant

$$-OH + SO_3' + H \cdot = OH' + -SO_3H.$$

Il est indifférent pour les considérations suivantes, que soit mieux justifié ce schéma ou un autre un peu modifié résultant des nouveaux travaux de Bäckström; ce qui est important, c'est ce caractère, bien typique pour les réactions en chaîne, d'après lequel l'un des radicaux régénère l'autre suivant une alternance répétée.

Or, les enzymes contiennent toujours du fer et donnent facilement lieu à la formation de combinaisons ferriques excitatrices. L'hypothèse mise par Haber et Willstätter à la base de leurs considérations consiste simplement en ce que l'enzyme ferrique se transforme en un enzyme moins oxydé; mais ceci a lieu, non pas de la manière suivant laquelle nous représentons ordinairement une telle diminution d'une unité de la valence, c'est-à-dire

⁽¹⁾ Haber et Willstatter, Ber. deutsch. chem. Ges., 64, 1931, p. 2844.

LES RÉACTIONS DE L'OXYGÈNE AU POINT DE VUE PHYSICO-CHIMIQUE. suivant une équation d'ensemble

$$_{2}$$
Fe··· + H_{2} = $_{2}$ Fe·· + $_{2}$ H·;

mais elle aurait lieu de telle manière qu'une seule charge soit transportée d'un côté à l'autre. Pour cela, un H appartenant à la substance de l'enzyme doit lui être enlevé, de manière qu'il devienne un radical capable de réagir rapidement avec le substratum; à côté du produit final se produit en même temps un second radical qui constitue le premier chaînon de la chaîne; à la suite de n'importe quelle réaction convenable, celui-ci fournit un second chaînon, et la rupture de la chaîne peut également se produire suivant des chemins très variés.

Ces chaînes issues de l'action des enzymes ne doivent pas constituer nécessairement des réactions d'oxydation, mais elles peuvent prendre naissance facilement quand le ferro-enzyme s'oxyde à l'état d'enzyme ferrique avec la collaboration du substrat, par exemple suivant le schéma

$$Fe^{++} + H_2O + O_2 + S = Fe^{+++} + OH' + OH + SO,$$

où de nouveau le radical OH peut fonctionner comme chaînon. Les auteurs montrent en détail, sur quelques exemples, comment de telles réactions enzymatiques en chaîne peuvent se produire d'une manière plausible et ils montrent également que la base de toute la théorie, tout d'abord assez douteuse, peut vraiment être réalisée; ceci signifie que l'acte de réduction d'un Fe··· à l'état de Fe ..., par lequel commence la chaîne est si fréquemment possible, au point de vue énergétique, que multiplié par une longueur de chaîne admissible, il fournit une vitesse du même ordre que celle observée pour les réactions enzymatiques.

Tout ce que je viens de dire constitue une simple vue d'ensemble de la question; les auteurs ont montré que les bases mêmes de ces hypothèses sont discutables; voici donc un domaine où la collaboration du chimiste-biologiste et du chimiste-physicien pourra apporter, espérons-le, de riches fruits à la suite de travaux très difficiles et très fatigants il est vrai.

Dans le cas présent, les idées de Haber et de Willstätter permettront donc d'espérer le développement futur de la question; mais dans une autre voie, la théorie des réactions en chaîne et son développement ultérieur ont déjà produit des résultats importants : elle nous a appris en effet à comprendre, tout au moins dans ses fondements, le problème du passage de la réaction tranquille, à l'explosion et à la flamme, ainsi que la nature de cette dernière. En 1884, Van't Hoff dans son petit ouvrage Études de dynamique chimique, qui est d'une richesse inouïe, a apporté à côté des bases d'une thermodynamique chimique le premier essai systématique d'une cinétique chimique; il attira l'attention sur les vitesses anormales de quelques réactions que nous considérons aujourd'hui comme des réactions en chaîne; il a donné également, pour la naissance d'une réaction explosive, une interprétation parfaitement suffisante à cette époque : si la chaleur de réaction qui se dégage en un point du système réagissant, ou dans sa totalité, n'est pas éliminée suffisamment vite, il en résulte une élévation de température qui entraîne de son côté une augmentation de la vitesse et par le fait même de la quantité de chaleur dégagée par unité de temps; si bien que ces deux facteurs qui se multiplient l'un l'autre, peuvent conduire à une vitesse de réaction énormément augmentée, qui se manifeste sous forme d'explosion.

Le passage d'une combustion tranquille à une explosion se fait donc d'une manière continue, mais l'augmentation parallèle des deux facteurs précédents entraîne pour cette continuité une allure très particulière : une variation de température de quelques degrés, un changement de quelques pour cent dans la composition du mélange des gaz réagissants, quelques millimètres de différence de pression, séparent le domaine de la réaction faible ou pratiquement nulle de celui de l'explosion. Cependant, une séparation aussi nette a également été observée dans des conditions expérimentales où l'on ne peut pas songer à la production et à l'accumulation d'une quantité de chaleur quelque peu appréciable. Dans l'institut de Semenoff, Chariton et Walta (1) ont trouvé que la vapeur de soufre ou de phosphore, étudiée peu au-dessus de la température ordinaire et sous des pressions dont l'ordre de grandeur est du centième de millimètre, ne réagit pratiquement pas du tout avec un courant d'oxygène, aussi longtemps que la pression de ce gaz reste elle aussi en dessous d'une valeur déter-

⁽¹⁾ CHARITON et WALTA, Zeitschr. f. Physik, 39, 1926, p. 547.

25

minée, qui est du même ordre; mais aussitôt que cette pression est dépassée, l'oxygène est consommé avec la vitesse même de son arrivée; on observe donc de nouveau la limite nette signalée plus haut entre réactivité à peine perceptible d'une part et réactions excessivement rapides de l'autre, dans des conditions où aucune quantité appréciable de chaleur n'est mise en jeu.

En essayant d'interpréter ces phénomènes, Semenoff (1) a été conduit à une conception tout à fait nouvelle du caractère de l'explosion et cette conception s'est révélée excessivement fructueuse dans la suite. Elle consiste en une extension de la théorie des réactions en chaîne, par l'hypothèse du dédoublement de la chaîne. Choisissons, comme exemple bien clair, le cas simple du mélange tonnant, d'hydrogène et de chlore

- (1) $Cl_2 + E absorbé = 2Cl$,
- (2) Cl + H₂ = HCl + H,
- $(3) \qquad \qquad H + Cl_2 = HCl + \dots$

Dans ce cas, la réaction (3) fournit 45 kg/cal; si une fraction importante, d'environ 30 kg/cal, reste fixée à l'acide chlorhydrique formé, sous forme d'énergie de vibration, cet acide chlorhydrique devient capable de réagir par choc avec un Cl₂ possédant une chaleur d'activation de 29 kg/cal

$$(4) \qquad \qquad HCl + Cl_2 = HCl + Cl + Cl,$$

puisque la chaleur de dissociation de la molécule de chlore est de 58 kg/cal. Étant donné que de telles molécules de chlore, particulièrement riches en énergie, ne sont pas du tout très rares à haute température, et d'autre part que différentes autres conditions sont également remplies, un tel dédoublement de la chaîne est parfaitement admissible dans ce cas; et la même chose est souvent encore beaucoup plus vraisemblable pour d'autres réactions.

Ici c'est la réaction (4) qui produirait un dédoublement de la chaîne; à côté de la chaîne originelle qui commence avec la réac-

⁽¹⁾ Semenoff, Zeitschr. f. Physik, 48, 1928, p. 571, spécialement p. 575, dernier paragraphe; Zeitschr. phys. Chem., B, 2, 1929, p. 161. Vient de faire l'objet d'un exposé d'ensemble dans Clarendon Press, Oxford, 1934, p. 41.

tion (1), s'en intercale une seconde, même une seconde et une troisième à la fois dans le cas présent, qui sont mises en train par la réaction (4). Quand ceci se produit une seule fois dans le courant de toute la longueur de la chaîne originelle, cela signifie que cette chaîne ne se rompt en quelque sorte jamais, qu'à une seule réaction (1) succède une série infinie de chaînons, et cela suffirait à produire un énorme accroissement de vitesse réactionnelle. Mais si le dédoublement se reproduit plusieurs fois dans le courant de la même chaîne originelle, le même phénomène doit naturellement se reproduire dans la chaîne secondaire; la réalisation, même exceptionnellement rare, d'une réaction constituant le chaînon initial a une influence, multipliée à ce point par le processus que nous venons de décrire, que ce seul acte peut conduire à une vitesse de réaction énorme. Et en réalité rien ne s'oppose à l'hypothèse qu'un tel dédoublement se produit pour chaque chaînon : tel est d'ailleurs le mécanisme que Semenoff propose pour expliquer l'oxydation du phosphore; la réaction primaire d'une seule molécule suffirait alors pour transformer toute la masse de substance en présence.

Ceci signifie donc que, en principe, le passage aussi subit que l'on veut, de l'inertie réactionnelle à l'explosion est possible; même si l'on ne tient pas compte de ce résultat extrême, on doit s'attendre à des variations extraordinairement fortes, lorsque changent les conditions qui favorisent le dédoublement de la chaîne aux dépens de sa rupture.

La probabilité d'un dédoublement de la chaîne du type décrit plus haut pour le gaz tonnant hydrogène + chlore, croît à température croissante, comme la vitesse de réaction elle-même,

c'est-à-dire en fonction de e nt; la fréquence de la rupture de la chaîne étant généralement peu sensible à l'action de la température, on comprend dès lors l'existence d'une limite inférieure de température pour les explosions.

D'autres circonstances agissent sur la fréquence de la rupture de la chaîne et ont donc, de cette manière, une influence sur le passage d'une inertie chimique pratiquement complète à une transformation de caractère explosif. La rupture peut se produire en système gazeux homogène : soit qu'un atome ou radical constituant l'un des chaînons réagisse avec son semblable ou avec une combinaison étrangère; soit qu'une molécule activée cède son excès d'énergie à une autre molécule, même celle d'un gaz noble incapable de réagir, qui la disperse sous forme d'énergie calorifique. Mais la rupture de la chaîne peut également se réaliser au contact de la paroi, de nouveau aussi bien par adsorption d'un radical qui y réagit avec un autre, que par perte de l'excès d'énergie des molécules activées.

Tout cela produit des phénomènes qui sont déjà fréquents avec des chaînes non ramifiées, mais qui deviennent ici d'une très grande importance dans leur variété, parce qu'ils agissent d'une façon si radicale et parce qu'ils nous apprennent à comprendre une série de phénomènes qui seraient tout à fait énigmatiques, sans la notion de ramification de chaînes.

Dans les observations des savants russes sur la combustion de la vapeur de soufre et de phosphore sous très faible pression, c'est naturellement la paroi des vases qui capte les « centres actifs ». On peut sans doute interpréter de la même façon les anomalies connues de l'oxydation du phosphore sous haute pression, en admettant que l'oxygène sous haute pression agit comme désactivant, tandis que l'éthylène et les inhibiteurs analogues causeraient la rupture de la chaîne par voie chimique.

Considérons ensuite les corps antichoc dont l'importance technique est si grande, le plomb tétraéthyle et le fer carbonyle, qui entravent la combustion dans les moteurs à explosion; on ne sait pas encore d'une manière précise si ces corps réagissent chimiquement comme gaz en système homogène avec les substances servant de chaînons, ou bien développent leur action sous forme d'une poussière hétérogène de métal ou d'oxyde. De la pierre pulvérisée sert à arrêter l'explosion du grisou dans les charbonnages; de la poussière ou des fragments plus grossiers de sels potassiques se sont montrés particulièrement actifs dans des expériences de laboratoire et dans l'extinction de l'huile enflammée.

L'action combinée de la paroi et de molécules gazeuses, capables toutes deux de désactiver des substances excitées, permet également de comprendre l'apparition de limites de pression pour l'explosion; le premier exemple connu, qui a été observé dans la combustion de l'hydrogène phosphoré, a déjà été cité par Van't Hoff dans ses Études, comme cas de vitesse de réaction anormale. Cette combustion se produit très lentement au-dessus d'une certaine limite de pression, ainsi qu'en dessous d'une limite inférieure, mais entre ces limites, elle prend la forme explosive. L'interprétation de ces faits dont Dalton et Hinshelwood (1) ont poursuivi l'application dans tous ses détails, y compris l'influence du rapport $\frac{PH_3}{O_2}$ et celle des gaz étrangers, est la suivante : en dessous de la limite inférieure de pression, les substances formant les chaînons atteignent si facilement la paroi, à cause de la facilité de diffusion dans le gaz raréfié, que de cette manière plus de chaînes sont rompues, qu'il ne s'en ramifie; le même effet se produit sous des pressions plus élevées, par suite de la présence dans le milieu gazeux des corps désactivants qu'on y rencontre très souvent. Par illumination du mélange réactionnel, Hinshelwood et Clusius (2) ont démontré une augmentation du nombre des réactions initiales suffisant pour étendre notablement ces limites de pression; par conséquent pour une probabilité donnée de dédoublement de la chaîne, le rapport du nombre des débuts au nombre de ruptures des chaînes constitue le facteur décisif.

Au cours des dernières années a paru une énorme masse de recherches dans ce domaine; à côté de celles venant du laboratoire de Hinshelwood (3), il faut citer naturellement en particulier celles de l'Institut de Semenoff (4) qui, pour autant que la chose fut possible, a développé quantitativement sa théorie et l'a soumise au contrôle expérimental. A ce sujet, on ne peut vraiment méconnaître que le développement quantitatif exact de la théorie et sa vérification sont encore bien plus difficiles ici que pour des chaînes non ramifiées. D'une part, la turbulence des phénomènes rend impossible de prédire d'une manière quelque peu exacte l'influence des phénomènes de diffusion : c'est d'ailleurs ce que l'on fait d'une manière beaucoup trop fréquente en ce qui concerne même les réactions tranquilles, et je dois faire mon propre mea

⁽¹⁾ Dalton et Hinshelwood, Proc. Royal Soc., A, 125, 1929, p. 294.

⁽²⁾ Hinshelwood et Clusius, Proc. Royal Soc., A, 129, 1930, p. 589.

⁽a) Nombreuses publications dans Proc. Royal Soc. London.

⁽⁴⁾ Nombreuses publications dans Sow. Physik.

29

culpa à ce sujet (1); d'autre part, presque toujours plusieurs processus de rupture de chaîne fonctionnent concurremment, ainsi que j'ai indiqué plus haut; enfin, il existe souvent aussi différentes voies de réaction au sein même de la chaîne simple et même quelquefois différents débuts de chaîne. En résumé, c'est ici une tâche extraordinairement difficile que de découvrir des suites de réactions ne permettant qu'une seule interprétation et décrivant exactement le cours du phénomène; pour autant que je sache, dans aucun cas ce problème n'a été résolu jusqu'ici.

Cette conclusion vaut non seulement pour les recherches au cours desquelles on s'en est tenu uniquement à la mesure des vitesses réactionnelles dans leurs rapports avec les conditions expérimentales qui étaient ici très variées; mais la même conclusion s'impose aussi pour les travaux où l'on s'est aidé de critères indépendants, ainsi que Haber et ses collaborateurs l'ont fait. Ces critères sont, tantôt l'addition de substances qui font apparaître le premier terme des réactions en chaîne, des atomes d'hydrogène, obtenus en dehors du mélange tonnant qui y ont été introduits (²), ou bien qui sont formés au sein même de celui-ci, par décomposition sous l'influence de la lumière ultraviolette à courtes longueurs d'ondes de l'ammoniaque qu'on y a ajouté (³); tantôt c'était l'observation des spectres émis par la flamme des corps en combustion (⁴), et à cette occasion la détermination de sa conductibilité électrique (⁵).

Ces recherches ont démontré que dans la flamme de l'hydrogène existent les radicaux H et OH, dans celle des hydrocarbures, en outre, le gaz dicarbone C₂ et le méthine CH, et dans toutes deux une espèce de molécules d'oxygène activé dont l'énergie dépasse la normale de 37 kg/cal. Même ces faits ne suffiraient pas à établir un schéma réactionnel indiscutable pour une transformation se passant tranquillement à température modérée; il va de soi qu'il en est de même a fortiori pour ce domaine de hautes

Bodenstein, Lenber et Wagner, Zeitschr. phys. Chem., B, 3, 1929,
 459.

⁽²⁾ Haber et Graf Schweinitz, Ber. Pr. Akad. d. Wiss., 1928, p. 499.

⁽³⁾ ALEYA et HABER, Zeitschr. phys. Chem., B, 10, 1930, p. 193.

⁽⁴⁾ Bonhoeffer et Haber, Zeitschr. phys. Chem., A, 137, 1928, p. 279.

⁽⁵⁾ HABER, SASAKI et QUASEBARTH, Ber. Pr. Akad. d. Wiss., 1929, p. 162.

températures où existent, à côté du radical dans son état fondamental, ses états excités dont peut-être une partie seulement émet de l'énergie sous forme de lignes spectrales à l'aide desquelles nous les caractérisons, tandis que la plupart d'entre eux peuvent céder leur énergie d'activation aux molécules voisines pour les exciter à leur tour.

On doit donc signaler que dans ce domaine des flammes et des explosions, une quantité infinie de travaux de détail sera encore indispensable, avant que nous puissions décrire avec certitude, dans toutes ses particularités, une seule de ces réactions. Mais ce qui est sûr, c'est que nous sommes sur la bonne voie : la théorie des réactions en chaîne ramifiée est la conception qui déjà aujour-d'hui nous permet de comprendre dans leurs grandes lignes ces phénomènes d'aspect extraordinairement varié et qui, dans l'avenir, nous servira de guide pour pénétrer également dans la compréhension de tous les détails.

Dans ce qui précède, je me suis efforcé de présenter un tableau des réactions de l'oxygène au point de vue de la cinétique chimique. Je ne me cache pas que c'est là un point de vue un peu unilatéral, car il existe beaucoup d'autres directions de recherches physicochimiques qui ont contribué notablement à la solution des problèmes et promettent de contribuer également à leur développement futur. Mais il m'a paru mieux indiqué de traiter assez complètement un seul domaine, et c'est certainement le plus important pour le thème proposé, plutôt que de passer rapidement en revue tout ce qui entre en ligne. Mais je veux être honnête; il existe encore une autre raison qui m'a fait agir de la sorte : dans ce domaine, je me sens à mon aise et il m'a été possible de préparer mon rapport en un laps de temps modéré; pour traiter le thème d'une manière tout à fait générale, il m'aurait fallu plus de temps que celui dont dispose un directeur d'Institut et un rédacteur de Revue, très occupé.

DISCUSSION DU RAPPORT DE M. BODENSTEIN.

M. Kuhn. — L'effet thermique de la réaction hypothétique 2 NO \rightleftharpoons N₂O₂ est-il du même ordre de grandeur que celui de la réaction 2 NO₂ \rightleftharpoons N₂O₄?

Remarquons que cette dernière transforme le NO₂ paramagnétique en une substance diamagnétique, N₂O₄, tandis que dans la combinaison lâche (NO)₂ admise par M. Bodenstein, les spins restent peut-être non compensés. Il est donc possible que, comme l'oxygène, N₂O₂ possède deux magnétons, et ne soit pas à ce point de vue l'analogue de N₂O₄. Ceci est important au point de vue de l'explication de l'extraordinaire réactivité chimique du polymère hypothétique (NO)₂.

M. Bodenstein. — La chaleur de formation du composé hypothétique N₂O₂ est tout au plus de 1000 calories, mais je n'ai pas le chiffre exact en tête. Elle est en tout cas beaucoup plus faible que celle de N₂O₄.

M. Christiansen. — Je crois me rappeler les valeurs des chaleurs de formation demandées par M. Kuhn, car j'ai eu, moi aussi, l'occasion de les calculer à l'aide de données expérimentales anciennes de M. Bodenstein. On a approximativement

$$2 \text{ NO} \rightarrow \text{N}_2 \text{ O}_2 + 800 \text{ calories},$$

 $2 \text{ NO}^2 \rightarrow \text{N}_2 \text{ O}_4 + 13000 \text{ calories}.$

D'autre part, je pense, comme M. Kuhn, qu'il ne faut pas oublier, en discutant les propriétés chimiques de l'oxygène, que la molécule O₂ est paramagnétique et ressemble à ce point de vue aux radicaux libres dont la réactivité chimique est bien connue.

M. Swarts. — M. Bodenstein explique le coefficient thermique négatif de la réaction 2 NO + O₂ → 2 NO₂ par le fait que le composé intermédiaire N₂O₂ a une chaleur de formation positive et égale à + 800 calories. Comment obtient-il cette valeur? M. Hinshelwood. — M. Bodenstein a calculé la vitesse de la réaction entre N₂O₂ et O₂ par une équation du type

$$v = Z_{N_1O_1, O_1} e^{-\frac{q}{RT}},$$

où Z est le nombre de chocs par seconde et q la chaleur d'activation. Il a posé q=o. Si q est différent de o, on obtient une autre valeur pour la chaleur de formation de N_2O_2 et, par conséquent aussi, pour la concentration de ce polymère et pour le nombre de chocs Z. Il en résulte que les deux facteurs Z et $e^{-\frac{q}{RT}}$ ne sont pas indépendants et varient en sens inverse l'un de l'autre. Je me demande jusqu'à quel point la valeur calculée par M. Bodenstein pour la vitesse de réaction est sensible aux variations de la chaleur d'activation q.

M. Bodenstein. — J'ai cherché à faire intervenir No Og en quantités aussi petites que possible, afin de tenir compte du comportement quasi idéal de NO. C'est pourquoi j'ai admis que tous les chocs entre N2O2 et O2, ou un tiers ou un cinquième du nombre total de ces chocs étaient efficaces, la fraction 1/3, 1/5 étant le facteur de « Boltzmann » qui est indépendant de la température; l'inertie chimique de certaines rencontres résulterait simplement d'une disposition défavorable des molécules dans l'espace, les unes par rapport aux autres, et non pas d'un déficit d'énergie. On peut alors déduire du coefficient thermique de vitesse de la réaction 2 NO + O2 - 2 NO2, celui de la constante d'équilibre correspondant à la polymérisation 2 NO ⇒ (NO)2; connaissant la variation de cette constante d'équilibre avec la température, on peut calculer ensuite la chaleur de formation des molécules No Og, et, par application du théorème de Nernst, leur concentration dans le système. Celle-ci est suffisante pour rendre compte de la vitesse de réaction observée entre 2 NO + O2, et la même concentration aboutit aux résultats observés pour les réactions entre 2 NO et Br2, ou Cl2, si on la combine avec une petite chaleur d'activation.

M. Briner. — Permettez-moi de rappeler qu'au deuxième

33

Conseil de Chimie en 1925, nous avons déjà parlé de l'anomalie présentée par le coefficient de température de la réaction de peroxydation de l'oxyde d'azote, et cela en relation avec l'activation des molécules (1). J'ai communiqué alors les résultats de mesures faites à Genève, selon lesquelles la vitesse de peroxydation (évaluée par l'inverse de la durée de demi-réaction) est environ So fois plus élevée à - 1830 qu'à la température ordinaire (2). Cette diminution de la constante de vitesse avec l'accroissement de la température conduirait à donner à la chaleur d'activation une valeur négative. Différentes interprétations de cette anomalie ont été proposées. M. Bodenstein a envisagé plus spécialement la formation d'une molécule polymérisée (NO), Nous n'avons pu retenir cette hypothèse que nous avions faite aussi, car nos mesures ont montré qu'à des températures correspondantes, la compressibilité de NO n'est pas plus anormale que celle de l'anhydride carbonique, de l'air ou de l'éthylène (3). Or, une polymérisation même très faible à la température ordinaire aurait dû se manifester d'une manière très apparente à -800 et sous 120 atmosphères, conditions réalisées dans l'une de nos séries d'expériences. Il semble donc que les forces de Van der Waals suffisent à expliquer la compressibilité de l'oxyde azotique NO.

Parmi les autres explications possibles, je crois devoir signaler celle qu'a proposée récemment M. Berthoud (4). Il envisage des conditions particulières de la rotation des molécules au moment du choc; la réaction ne serait possible d'après lui que lorsque les molécules ne tournent presque pas l'une par rapport à l'autre.

Comme réaction dont la vitesse augmente quand on abaisse la température, on peut encore citer l'oxydation d'un iodure par un iodate (5), et la bromuration de l'éthylène (6).

Deuxième Conseil de Chimie. Structure et activité chimique, Paris, 1925, p. 410.

⁽²⁾ E. Briner, W. Pfeiffer et G. Mallet, Journ. Chim. phys., 21, 1924, p. 25.

⁽³⁾ E. BRINER, H. BIEDERMAN et A. ROTHEN, Journ. Chim. phys., 23, 1926, p. 157.

⁽⁴⁾ A. Berthoud, Journ. Chim. phys., 30, 1933, p. 338.

⁽⁵⁾ A. SKRAVAL, Sitzungsb. Akad. Wiss. Wien, 133, B, 1914.

⁽⁶⁾ H. S. Davis, Journ. Amer. chem. Soc., 50, 1928, p. 2769.

M. Hinshelwood. — A côté des trois réactions de l'oxyde azotique faisant intervenir 2 NO citées par M. Bodenstein, il en existe une quatrième, celle de la même substance avec l'hydrogène (¹) 2 NO + H₂ → N₂O + H₂O (ou N₂+ H₂O₂).

Elle a une chaleur d'activation positive, mais beaucoup plus faible qu'on ne s'y attendrait pour une réaction se produisant à température élevée. Toutes les réactions trimoléculaires évoluant en phase gazeuse, connues jusqu'ici, font donc intervenir deux molécules d'oxyde azotique. On a là un argument assez fort en faveur de l'hypothèse faite par M. Bodenstein concernant l'existence d'une molécule (NO)₂. Néanmoins, l'objection de M. Briner me paraît très grave. En effet, on est frappé de la différence fondamentale entre les résultats des mesures des constantes physiques de NO qui en font un gaz quasi idéal et les observations concernant la cinétique de cette substance, cinétique qui est, elle, tout à fait anormale. C'est pourquoi dans l'interprétation des faits expérimentaux, je préférerais parler de chocs particuliers, moins élastiques que les autres, plutôt que de molécules définies (NO)₂.

Je voudrais demander à M. Bodenstein si les deux points de vue lui paraissent inconciliables.

M. Bodenstein. — Je voudrais d'abord faire remarquer que je n'ai jamais eu la prétention d'avoir imaginé moi-même l'hypothèse d'une polymérisation de l'oxyde azotique. Indépendamment de M. Briner, Trautz en avait eu l'idée déjà vers 1910. J'ai seulement attiré l'attention sur le fait que l'existence d'une combinaison lâche (NO)₂ permettrait de donner une interprétation quantitative exacte de la cinétique des trois réactions de l'oxyde azotique avec l'oxygène, avec le chlore et avec le brome, auxquelles M. Hinshelwood ajoute celle avec l'hydrogène.

En ce qui concerne l'objection de M. Briner, un calcul approximatif montre que si la chaleur de formation admise par moi est exacte, la pression partielle de (NO)₂ à — 135° et sous une pression

⁽¹⁾ C. N. HINSHELWOOD et T. E. BREEN, Journ. Chem. Soc., 1926, p. 730.

totale de 1 atmosphère doit être d'environ 10mm. Elle est donc très faible, et je doute qu'un degré de polymérisation aussi petit puisse être mis en évidence par les mesures de compressibilité. Nous nous proposons de déceler cette association en comparant le coefficient de dilatation thermique de l'oxyde azotique avec celui des gaz parfaits.

En réponse à la question de M. Hinshelwood, je dirai qu'en définitive les deux hypothèses, celle d'une polymérisation et celle d'un choc anormal, sont équivalentes. Il faut simplement admettre que la probabilité de ces chocs efficaces diminue lorsqu'on élève la température, suivant une loi identique à celle qui régit la variation de concentration de molécules associées dont la chaleur de formation serait de 800 calories par môle.

On trouve une indication de l'existence de quelque chose d'analogue à ces chocs mous dans un travail de spectroscopie publié en 1930 par Lambrey (1), mais dont nous venons seulement de prendre connaissance. Cet auteur montre que l'oxyde azotique présente, dans le domaine des courtes longueurs d'onde, des bandes d'absorption dont l'intensité est proportionnelle, non pas à la concentration c de NO, mais à c1,81. Cette observation est évidemment en parfait accord avec l'hypothèse d'une association moléculaire. Mais l'absorption est intensifiée également par addition de gaz étrangers, et ceci ne peut évidemment s'expliquer que par une augmentation du nombre de chocs mous. Dans le même ordre d'idées, nous préparons depuis quelque temps des expériences concernant l'influence des gaz étrangers en grand excès sur la vitesse de peroxydation de l'oxyde azotique. Remarquons que cette vitesse n'est pas modifiée par l'addition de petites quantités de SO2 ainsi que nous l'avons montré il y a quelques années déjà.

M. Norrish. — Je voudrais faire une remarque à propos d'une question soulevée par M. Bodenstein au sujet de la réaction

$$N_2 O_2 + O_2 \rightarrow N_2 O_4$$
.

⁽¹⁾ M. LAMBREY, Cpt. rend. Acad. Sc., 189, 1929, p. 574; 190, 1930, p. 261 et 670; Ann. de Phys., 14, 1930, p. 95.

Il signale qu'une telle combinaison ne peut se faire que si la stabilisation du produit final est assurée par un choc ternaire. Ceci est parfaitement exact lorsqu'il s'agit de la recombinaison de deux atomes; ainsi l'énergie libérée par la recombinaison de deux atomes d'hydrogène, par exemple, doit être enlevée par un troisième corps

 $H + H + X \rightarrow H_2 + X'$

sans quoi les molécules H₂ formées se redissocieraient aussitôt. Mais il n'en est plus nécessairement de même s'il s'agit d'une combinaison entre radicaux libres ou entre molécules. En effet, dans ce cas, le complexe résultant de la réaction possède de nombreux degrés de liberté interne, et l'énergie de combinaison peut se transformer, au moins partiellement, en énergie de rotation ou de vibration des atomes constitutifs de la molécule. La stabilisation peut donc résulter ici d'un processus interne et ne nécessite pas un troisième corps. Cette remarque ne se rapporte pas seulement à la réaction citée par M. Bodenstein, mais d'une façon générale à la cinétique de toutes les réactions entre radicaux ou molécules polyatomiques, et elle a également une certaine importance au point de vue de la prédissociation (¹).

M. Bodenstein. — Je suis tout à fait d'accord avec M. Norrish. Les données récentes relatives à la décomposition de N₂O₅, de N₂O et celles qu'il vient de publier lui-même concernant la décomposition photochimique de l'acétone (²), montrent clairement que l'énergie interne des molécules polyatomiques peut être répartie entre leurs nombreux degrés de liberté et quantifiée de cette manière. Il est donc possible que la formation de N₂O₄ puisse se faire en l'absence de chocs ternaires.

Cette question serait difficile à résoudre expérimentalement, étant donné que l'équilibre de la réaction $2 \text{ NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$ s'établit presque instantanément.

M. Delépine. — Y a-t-il des raisons définitives pour rejeter

R. Norrish, Proc. Royal Soc., A, 146, 1934, p. 264.

⁽²⁾ R. Norrish, H. G. Crone et O. D. Saltmarsh, Journ. chem. Soc., 1934, p. 1456.

l'hypothèse de l'apparition du corps intermédiaire NO₃? La discussion aboutit, en effet, à cette conclusion que l'on préfère admettre l'intervention d'un composé douteux N₂O₂, plutôt que celle d'un radical NO₃ dont l'existence est démontrée. Ne pourrait-il se faire que ce dernier apparaisse au cours de la réaction de l'oxygène sur l'oxyde azotique en quantités si faibles qu'il ait échappé jusqu'ici aux investigations spectroscopiques?

M. Bodenstein. — Les raisons qui nous font rejeter l'hypothèse d'un stade intermédiaire NO_a sont les suivantes :

1º Le spectre d'absorption caractéristique de ce radical n'apparaît pas au cours de l'oxydation de NO, bien que NO₃ ait un pouvoir absorbant élevé et que sa concentration dans le système ne puisse être très petite. En effet, il faut que le nombre de chocs entre NO₃ et NO soit suffisant pour qu'on retrouve par le calcul, la valeur expérimentale des constantes cinétiques.

2º Cette hypothèse n'expliquerait pas le parallélisme entre les réactions 2 NO + O2, 2 NO + Cl2 et 2 NO + Br2.

M. Swarts. — M. Bodenstein rejette l'hypothèse du composé intermédiaire NO₃, obtenu par l'action de l'ozone sur NO₂, parce que son spectre d'absorption n'apparaît pas dans le mélange NO + O₂.

La formation d'un NO3 isomère du premier n'est pas exclue.

M. Wieland. — Pourquoi M. Bodenstein suppose-t-il que, dans ses expériences, l'hydroxylamine résulte de l'action directe de l'oxygène atomique sur l'ammoniaque? Ne pourrait-on admettre qu'il y a d'abord fixation d'une molécule O₂ avec formation d'un peroxyde O₂NH₃, lequel réagirait ensuite avec une seconde molécule NH₃ suivant l'équation

$$O_2NH_3 + NH_3 \rightarrow 2ONH_3$$
?

En effet, dans un cas analogue, celui de l'autoxydation, en présence de noir animal, d'un acide aminé à fonction tertiaire, les recherches de Berzel indiquent que le phénomène commence par une réaction d'addition conduisant à un peroxyde. M. Bodenstein. — Nous avions pensé, nous aussi, dans le temps, que la réaction primaire de l'oxydation de l'ammoniaque se faisait à l'intervention de l'oxygène moléculaire; toutefois, nous supposions qu'il se produisait une double décomposition

$$NH_3 + O_2 \rightarrow HNO + H_2O$$

et non pas une addition d'oxygène avec formation de peroxyde.

Mais il résulte des travaux de Langmuir que l'oxygène adsorbé
par le platine est à l'état atomique, et d'autre part, les catalyseurs
tels que Fe₂O₃, Mn₂O₃ et Bi₂O₃ cèdent évidemment des atomes et
non pas des molécules d'oxygène. Voilà les raisons qui nous ont
conduit à représenter le phénomène primaire par l'équation

$$NH_3 + O \rightarrow NH_3O$$
.

Il va sans dire que si l'on opère à basse température avec le charbon comme catalyseur, on peut penser que c'est l'oxygène moléculaire qui agit et qu'il doit apparaître un peroxyde.

M. Wieland. — L'acide nitreux qui apparaît dans ces expériences est-il réellement un produit de l'oxydation de l'hydroxylamine? Ne résulte-t-il pas simplement d'une réaction entre NO, O₂ et H₂O?

M. Bodenstein. — L'acide nitreux et l'acide nitrique trouvés ne peuvent être formés à partir du NO en passant par un stade NO₂ + H₂O, car ces dernières transformations sont beaucoup trop lentes pour expliquer nos résultats. Remarquons que, dans la phase gazeuse, règne une pression de o^{mm},oi, et que les molécules parcourent donc la distance de i cm qui sépare le catalyseur incandescent et la paroi presque froide sans subir de chocs. De plus nous opérons au-dessus du point de liquéfaction de NO, et dans nos expériences cette substance ne se condense pas. Dès lors, l'acide nitreux doit avoir été formé entièrement sur le catalyseur.

M. Neuberg. — L'hydroxylamine ne réagit-elle pas avec l'acide

LES RÉACTIONS DE L'OXYGÈNE AU POINT DE VUE PHYSICO-CHIMIQUE. 39 nitreux suivant la réaction

qui donnerait naissance à de l'acide hyponitreux ?

M. Bodenstein. — Nous avions craint que NH₂OH et H NO₂ puissent se décomposer mutuellement selon l'équation

qui représente un stade plus avancé de la réaction citée par M. Neuberg. Mais, dans nos expériences, les produits condensés sur les parois contenaient toujours un excès d'alcali, c'est-à-dire un excès d'ammoniaque non transformé, et dans ces conditions aucune réaction perturbatrice ne se produisait. En effet, dans un travail en cours d'exécution, l'analyse du système, y compris la phase gazeuse qu'il comporte, donne bien pour la somme de toutes les substances dosées 100 pour 100, aux erreurs d'expériences près.

M. Jaeger. — M. Bodenstein a considéré le rôle joué par des traces d'oxygène dans la rupture des chaînes de la réaction

et il aboutit à la conclusion que la vitesse de cette synthèse doit être inversement proportionnelle à la concentration de O₂ (¹). A quoi peut-on s'attendre dans ce cas quand tout l'oxygène est consommé? On peut prévoir une explosion qui, en réalité, ne se produit pas.

M. Bodenstein. — Il est évident que l'oxygène participe, en fait, à la réaction et se retrouve finalement dans des molécules H₂O. Ces dernières se forment par étapes, les stades intermédiaires étant certainement représentés, d'après Norrish, par HO₂ et H₂O₂. Mais étant donné que la rupture des chaînes n'a généralement lieu que lorsque celles-ci comportent déjà au moins 10 000 termes, la perte de l'oxygène est tout à fait insignifiante. Néanmoins,

⁽¹⁾ Voir les pages 17 et 18 du rapport.

quand on opère en présence de quantités massives de cette substance, on voit effectivement apparaître de l'eau à côté de l'acide chlorhydrique (1).

En l'absence complète d'oxygène, le mécanisme de rupture des chaînes est différent; on peut supposer que les atomes Cl réagissent avec une impureté, ou se recombinent au contact de la paroi; enfin, les réactions $2 \text{ H} \rightarrow \text{H}_2$, $2 \text{ Cl} \rightarrow \text{Cl}_2$, $\text{H} + \text{Cl} \rightarrow \text{H}$ Cl, ne sont pas exclues. Cependant, nous n'avons pas réussi à les déceler jusqu'ici, bien que nous ayons observé pour la réaction principale des chaînes comportant jusqu'à 6 millions de termes. Ces réactions secondaires se reconnaîtraient par une proportionnalité entre la constante de vitesse et la racine carrée de l'énergie lumineuse absorbée.

M. Christiansen. — M. Bodenstein ne croit-il pas que l'on pourrait déterminer sans ambiguïté le mécanisme des réactions, à partir des seules données cinétiques, à condition que les mesures puissent être effectuées avec une précision idéale?

M. Bodenstein. — Comme on ne peut déterminer la vitesse d'une réaction que dans un nombre limité de conditions, je crois que même si les mesures étaient absolument exactes, elles ne permettraient que de conclure à la très grande probabilité de tel ou tel mécanisme. Plus on effectue de mesures, en faisant varier autant que possible le mode de rupture des chaînes, moins nombreux deviennent les schémas qui rendent compte de tous les faits observés. Ainsi nos premiers résultats relatifs à la réaction $H_2 + Cl_2 \rightarrow 2$ H Cl dont les chaînes étaient rompues par de l'oxygène, pouvaient s'interpréter soit par la formation d'ions Cl_2^+ et d'électrons libres, comme nous l'avions fait tout d'abord, soit de molécules excitées de Cl_2 , soit de Cl_3 , soit enfin d'atomes libres Cl. C'est cette dernière hypothèse que nous retenons seule aujourd'hui.

Citons un autre exemple : on pourrait admettre, a priori,

M. Bodenstein et P. W. Schenck, Zeitschr. phys. Chem., B, 20, 1933, p. 420.

d'après M. Christiansen, comme produit intermédiaire dans la formation et dans la décomposition du phosgène, aussi bien CO Cl que Cl₃. Nous avons étudié cette réaction dans les conditions les plus diverses, à la lumière, à basse et à haute température, sous faible pression, à pression élevée, en présence et en l'absence d'oxygène, dans l'obscurité, et tout récemment, avec éclairage intermittent, et en concurrence avec la réaction entre Cl₂ et H₂. La réaction suit une loi différente dans chaque cas, et une seule hypothèse, celle de la formation transitoire de CO Cl, est en accord avec l'ensemble de nos résultats expérimentaux. De plus, cette hypothèse permet de retrouver par le calcul les valeurs numériques de toutes les constantes de vitesse de la réaction étudiée.

Dans ce cas spécial, je crois — avec M. Christiansen — que les mesures cinétiques sont suffisantes pour donner la preuve du mécanisme supposé et, certainement, il y a quelques cas semblables, tel celui de la formation de H Br.

Mais, en général, l'interprétation des phénomènes est en tout cas beaucoup plus facile et ne laisse aucune ambiguïté, quand on dispose de données accessoires autres que celles de la cinétique chimique.

M. Christiansen (communiqué ultérieurement) :

Comme on ne possède pas, dans la plupart des cas, des mesures expérimentales idéales, la question est purement académique, et je ne veux pas poursuivre plus loin la discussion sur ce point. Je suis parfaitement d'accord avec M. Bodenstein en ce qui concerne sa dernière remarque.

Note complémentaire de M. Bodenstein.

Au cours de la discussion de mon rapport, la question a été soulevée de savoir si les écarts à l'hypothèse d'Avogadro que présente l'oxyde azotique sont suffisants pour justifier l'hypothèse de la formation de molécules doubles avec un dégagement d'environ 1000 calories.

J'ai trouvé depuis dans la littérature deux publications qui tranchent très nettement la question par l'affirmative. Johnston et Weimer (1) ont publié des recherches très soignées sur ces écarts à basse température; les résultats n'en sont exprimés que par une formule d'interpolation. Mais ils sont en accord parfait avec les conclusions d'un travail antérieur de Eucken et d'Or (2). Ces derniers auteurs ont obtenu leurs résultats en faisant l'hypothèse qu'il se manifeste, à côté des forces de Van der Waals, une association qui donnerait lieu à un effet thermique de 1000 ou de 4000 calories, ces deux valeurs s'accordant également bien avec les mesures.

Je regrette de ne pas avoir eu connaissonce de ces travaux au moment du Conseil de Chimie; une indication les concernant aurait sans doute abrégé la discussion.

Journ. Amer. chem. Soc., 1934, p. 625.

⁽²⁾ Nachr. Gesell. d. Wiss. Göltingen, 1932, p. 107.

OXYDATIONS PHOTOCHIMIQUES

PAR M. J. A. CHRISTIANSEN

On m'a fait l'honneur de me charger d'un rapport sur les oxydations photochimiques, devant contribuer à la discussion sur ce sujet. Je demande la permission de mettre surtout en relief les côtés essentiels du problème. Car, premièrement, je suis plus familiarisé avec la théorie qu'avec l'exécution des expériences photochimiques; et, secondement, ce ne sont pas, en définitive, les bases expérimentales qui sont discutables, mais uniquement leur interprétation théorique.

Il est bien connu que beaucoup de substances s'oxydent sous l'action de la lumière, en présence d'oxygène moléculaire. Comme il est de règle dans les réactions photochimiques, c'est surtout la lumière de courtes longueurs d'onde qui est active.

Au point de vue purement expérimental, les exemples étudiés se rangent en deux catégories nettement distinctes, suivant qu'on éclaire le récipient-laboratoire avec ou sans interposition d'une couche d'air atmosphérique. Il y a une différence essentielle entre ces deux dispositifs, car l'oxygène absorbe presque uniquement et très fortement dans l'ultraviolet extrême (~ 1800 Å). Avec le premier dispositif (interposition d'air), la lumière qui arrive au récipient-laboratoire est déjà privée des radiations absorbables par l'oxygène moléculaire, et la réaction photochimique primaire résulte alors de l'absorption de la lumière par la substance oxydable. Avec le deuxième dispositif, il est certain que l'oxygène lui-même est excité, et l'expérience prouve qu'il est également activé chimiquement. En effet, tous les photochimistes ont observé au voisinage des lampes en quartz l'odeur de l'ozone, dont la production permet d'affirmer avec quelque certitude que

l'activation se ramène ici à la formation d'atomes libres. Mais dans ce cas également l'on peut s'attendre à une absorption par la substance oxydable. Et comme celle-ci absorbe généralement dans une région du spectre correspondant à des longueurs d'onde plus grandes que celles arrêtées par l'oxygène, on peut même affirmer que la substance oxydable sera presque toujours excitée, et en tout cas lorsque la lumière employée n'est pas monochromatique. Il en résulte que le premier dispositif expérimental est non seulement plus simple et plus fréquemment réalisé dans la nature, mais qu'en principe l'interprétation des résultats est aussi, dans ce cas, moins compliquée.

Nous nous limiterons, pour cette raison, aux oxydations de première espèce et nous admettrons par conséquent que seule la substance oxydable est excitée et activée.

On désigne depuis longtemps sous le nom d'autoxydations les réactions au cours desquelles des substances sont oxydées à basse température par l'oxygène gazeux. Elles ont déjà été étudiées par Schönbein et plus tard par Engler et Bach. Pour les travaux plus anciens dans ce domaine, souvent très remarquables, on se reportera aux monographies: Kritische Studien über die Vorgänge der Autooxydation, par E. Engler et J. Weissberg, éd. F. Vieveg (1904), et Catalysis and Autooxydation, par Ch. Moureu et Ch. Dufraisse, Chemical Reviews, 3, 113 (1926).

On a observé que l'autoxydation conduit très souvent à des combinaisons du type des peroxydes. D'autre part, la vitesse de peroxydation est très souvent influencée par de petites quantités de certaines substances, et cela fréquemment dans le sens négatif. L'exemple le mieux connu est sans doute celui de l'autoxydation du phosphore, qui, d'une part, induit la production de l'ozone et qui est, d'autre part, presque complètement inhibée par un grand nombre de substances, généralement faciles à oxyder. L'oxygène lui-même, si sa concentration est trop élevée, freine, comme on sait, presque complètement la réaction (1).

⁽¹⁾ On trouvera la bibliographie générale du sujet dans les travaux de W. P. Jorissen et de ses élèves, Rec. Trav. chim. P.-B. et par exemple dans la dissertation de A. H. Belinfante, Autooxydatie en Suurstofactiveering, Leiden, 1933.

Les expériences fondamentales, effectuées dans le but d'expliquer ces relations à première vue énigmatiques, sont dues à Hans Bäckström (1), du Taylors Laboratorium de Princeton. Elles font suite aux célèbres travaux de Ch. Moureu, Ch. Dufraisse et de leurs collaborateurs (2). Ils ont observé que l'autoxydation de certaines aldéhydes se poursuit à température ordinaire avec des vitesses bien mesurables, mais que l'addition de quantités minimes de substances facilement oxydables, de phénols polyvalents par exemple, arrête la réaction presque complètement. Ce comportement est bien énigmatique, car on est forcé d'admettre que la vitesse de réaction est déterminée par le produit de deux facteurs, le nombre de complexes ou de molécules isolées capables de réagir et la probabilité de réaction par seconde, et aucun de ces facteurs ne peut être influencé par la présence de substances étrangères très diluées. Le raisonnement est ici en tous points analogue à celui employé en thermodynamique et aboutissant à la conclusion qu'un équilibre ne peut être déplacé par de petites quantités d'une substance étrangère quelconque (d'un catalyseur par exemple).

Or, des recherches de Bäckström, provoquées par un de mes mémoires théoriques (³), ont montré : 1° que les réactions de Moureu étaient photosensibles; 2° que leur rendement quantique pouvait devenir extrêmement élevé; 3° qu'il était possible d'abaisser ce rendement jusqu'à l'unité environ en ajoutant les substances inhibitrices de Moureu; 4° que dans plusieurs des cas étudiés, il y avait parallélisme complet entre l'inhibition de la réaction thermique et celle de la réaction photochimique correspondante. On peut déduire de ces expériences que la lumière provoque des réactions qui sont, pour ainsi dire, douées d'inertie, en ce sens qu'une fois amorcées, elles se poursuivent un certain temps sans nouvelle excitation. Le processus doit être envisagé comme suit : la réaction primaire engendre une deuxième réaction,

⁽¹⁾ H. Bäckström, Journ. Amer. Chem. Soc., 49, 1927, p. 1460; Medd. Nobelinst., Stockholm, 6, nos 45 et 16.

⁽²⁾ Ch. Moureu et Ch. Dufraisse, C. R. Acad. Sc., 174, 1922, p. 258, et 176, 1923, p. 624 et 797.

⁽²⁾ J. A. Christiansen, Journ. phys. Chemistry, 28, 1924, p. 145.

celle-ci une troisième, etc., de sorte qu'on est ici en présence de ces réactions découvertes par Bodenstein (1) et désignées, quelques années plus tard, sous le nom de réactions en chaînes.

On comprend à présent sans difficulté comment de petites quantités d'impuretés peuvent freiner la réaction. Car celle-ci doit être propagée par certains produits intermédiaires très aptes à réagir, et lorsque ces produits sont captés et utilisés dans une réaction accessoire, les chaînes se raccourcissent, ce qui diminue la vitesse de la réaction étudiée, sans que soit modifié le nombre des réactions primaires. Dans les exemples où l'inhibition de la réaction thermique va de pair avec celle de la réaction photochimique, on doit encore conclure que le processus primaire seul diffère suivant qu'on opère dans l'obscurité ou à la lumière, mais que la continuation de la chaîne est identique dans les deux cas. En réalité, ce qui est alors caractéristique pour la réaction photochimique, c'est uniquement la réaction primaire qui amorce la chaîne.

Cette réaction primaire, en tant que processus photochimique, doit consister d'abord en une excitation par absorption de lumière. D'après les vues de J. Franck (2), développées et confirmées de divers côtés et généralement acceptées aujourd'hui, cette absorption amène la molécule à un état de vibrations assez fortes pour produire la dissociation en radicaux normaux ou excités (entre autres en atomes). La question de savoir quels sont les fragments provenant de la dissociation de la molécule a pu être résolue dans beaucoup de cas par l'étude des spectres d'émission et d'absorption des molécules diatomiques. Mais dans le cas des molécules polyatomiques, dont nous nous occupons ici presque exclusivement, l'interprétation des spectres est très difficile, et l'on est réduit à des hypothèses dont il faut vérifier ultérieurement les conséquences. De telles hypothèses peuvent pourtant être étayées par des faits simples d'ordre chimique. On peut signaler comme exemple un des derniers travaux de F. Haber et J. Franck (3). Il

M. Bodenstein, Zeitsch. phys. Chem., 85, 1913, p. 297.

⁽²⁾ J. Franck, Trans. Farad. Soc., 21, 1926, p. 536, et Zeitsch. phys. Chem., 120, 1926, p. 144.

⁽³⁾ J. FRANCK et F. HABER, Berl, Akad. Ber., 1931, p. 250.

s'agit de l'autoxydation des sulfites, déjà étudiée précédemment d'une façon approfondie par divers auteurs, entre autres par Bäckström. Ces travaux montrent que toutes les données chimiques qualitatives aboutissent à la conclusion que la première étape de la réaction est la formation de l'acide monothionique H SO₃, valenciellement non saturé, ou de son anion. A vrai dire, l'idée qu'on peut et doit se servir d'expériences de chimie pure dans les recherches cinétiques, pour établir le schéma réactionnel qui détermine la vitesse de réaction, n'est pas nouvelle (¹), mais Haber lui a donné, avec entière raison, une importance toute particulière. On voit d'ailleurs, à la lecture du mémoire, toute la satisfaction qu'il a éprouvé en arrivant à un résultat aussi net par des considérations simples de chimie classique. La recherche de la réaction primaire n'est donc nullement aussi vaine qu'on pourrait le croire à première vue.

Mais il est hors de doute qu'on doit s'aider également de données physiques et surtout spectroscopiques. Le procédé habituel consiste à rechercher dans le spectre une bande d'absorption qu'on sait caractéristique pour un groupement atomique déterminé. Les aldéhydes, par exemple, ont des régions d'absorption situées au voisinage de 2800 Å, d'où l'on peut déduire que la lumière de cette longueur d'onde agira tout particulièrement sur le groupement — C — H. Dans le cas des réactions gazeuses, on peut

arriver à des prévisions un peu plus précises en utilisant le phénomène de prédissociation, découvert par Victor Henri (2). Au point de vue purement expérimental, la prédissociation consiste dans le passage d'un système de bandes nettes en un système de bandes floues, à partir d'une longueur d'onde déterminée. D'accord avec les vues de J. Franck, on interprète ce phénomène en admettant que les radiations de cette longueur d'onde produisent une dissociation plus ou moins complète de la molécule. On peut indiquer comme exemple les travaux de R. W. Norrish (3) sur la

⁽¹⁾ Voir par exemple dans Zeitsch. phys. Chem., 117, 1925, p. 433, la bibliographie relative à la réaction H₂ O + 2 I⁻ + 2 H⁺ = 2 H₂ O + I₂.

⁽²⁾ V. Henri, Structure des molécules, Paris, 1925, p. 82.

⁽⁸⁾ R. W. Norrish, Journ. Chem. Soc., 1929, p. 1604, 1611.

dissociation photochimique de NO₂. Toutefois, conformément à ce qui a été dit plus haut, il est extrêmement rare que les effets photochimiques puissent être prévus avec certitude sans faire appel à des considérations purement chimiques. Il paraît fructueux, dans ce domaine, d'attacher plus de poids aux formules schématiques employées depuis longtemps par les organiciens pour concrétiser les réactions typiques, formules que l'on trouve dans presque tous les manuels (voir, par exemple, le Lehrbuch der organ. Chemie de Meyer-Jacobson, p. 676). Ainsi, M. Bodenstein (¹) et après lui H. Bäckström (²) ont admis, dans le cas des aldéhydes précisément, la formation primaire de molécules du type

en fournissant par là une contribution importante à la compréhension de la cinétique des réactions mentionnées. En ce qui concerne la marche ultérieure de ces réactions, les auteurs diffèrent un peu par les hypothèses particulières qu'ils admettent. Je voudrais surtout attirer l'attention sur le fait que la réaction primaire admise par Bäckström peut s'écrire :

$$\begin{array}{ccc}
H & H \\
\downarrow & \downarrow \\
2 \text{RC} = O + hv = RC - + -C - R, \\
\downarrow & \downarrow & \parallel \\
O H & O
\end{array}$$

Cela indique que l'auteur admet une réaction du genre de celle aboutissant à la benzoïne, mais dans laquelle les deux moitiés de la molécule résultante ne seraient pas reliées, mais resteraient un court instant indépendantes, chacune avec une valence libre.

Ce qui est essentiel dans cette interprétation, de même que dans celle de Haber, indiquée plus haut, c'est qu'on admet l'intervention de radicaux libres. Cela apparaît nettement quand on examine la continuation des chaînes. On peut envisager, notamment, deux possibilités, en admettant que la molécule qui propage

⁽¹⁾ M. Bodenstein, Zeitsch. phys. Chem., B, 12, 1931, p. 151.

⁽²⁾ H. BÄCKSTRÖM, Zeitsch. phys. Chem., B, 25, 1934, p. 99.

la chaîne est soit une molécule normale, mais se trouvant dans un état anormal (de grande énergie), soit une molécule de constitution anormale, se trouvant dans un état normal (minimum d'énergie). On peut encore envisager la combinaison de ces deux cas. Or, on voit immédiatement que les molécules du premier genre sont en général moins aptes à continuer les chaînes, surtout en solution. En effet, les molécules qui ne se singularisent que par un excédent d'énergie peuvent très facilement perdre cet excédent par chocs chimiquement inactifs, ce qui les rend inaptes à la propagation de la chaîne. Par contre, un radical avec une seule valence libre ne peut donner, en réagissant avec une molécule saturée, qu'une molécule « impaire », valenciellement non saturée. Ce fait a été souvent invoqué, plus ou moins implicitement, dans les travaux sur la cinétique des réactions photochimiques et thermiques (1), mais c'est Haber qui, avec entière raison, en a fait ressortir l'importance dans ses derniers travaux. La rupture des chaînes peut être due, dans ce cas, soit à une réaction entre deux radicaux « impairs », soit à la formation de radicaux qui, malgré leur caractère « impair », sont trop stables pour continuer la chaîne. Il est important de remarquer que la réaction primaire renversée représente toujours une possibilité de rupture des chaînes.

La question de savoir quelles sont, dans un cas déterminé, les réactions qui propagent et celles qui rompent les chaînes est naturellement extrêmement importante. Il me semble qu'on peut toujours répondre à cette question si l'on connaît d'une façon suffisamment précise la cinétique de la réaction globale. Je m'en réfère sur ce point au mémoire de G. M. Schwab (2) et au mien (3). La difficulté principale, c'est d'atteindre cette connaissance « suffisamment précise ». Dans l'utilisation des résultats expérimentaux, on se base sur l'hypothèse que les produits intermédiaires instables, les molécules « impaires » par exemple,

J. A. Christiansen et H. A. Kramers, Zeitsch. phys. Chem., 1923,
 p. 104 et 456.

⁽²⁾ G. M. Schwab, Zeitsch, phys. Chem., B, 8, 1930, p. 141.

^(*) J. A. Christiansen, Zeitsch. phys. Chem., Bodenstein Festband, 1931, p. 69.

atteignent des concentrations stationnaires peu de temps après le début de le réaction, respectivement de l'action de la lumière. A ma connaissance, cette hypothèse a été introduite pour la première fois en cinétique chimique par Bodenstein. Elle est toujours admissible quand les produits intermédiaires sont suffisamment instables. On trouvera de nombreux exemples d'application de cette hypothèse dans les mémoires de l'École de Bodenstein, parus ces dernières années, par exemple dans ceux de H. J. Schumacher. En pratique, il est souvent nécessaire de s'aider par des considérations d'ordre chimique et énergétique, et l'on peut alors arriver, comme dans l'établissement de la réaction primaire, à des résultats très précis. Ainsi, tout récemment, dans un travail déjà cité, H. Bäckström a pu établir d'une façon très détaillée le mécanisme de l'oxydation photochimique des aldéhydes.

Remarquons encore que pour élucider la cinétique d'une réaction photochimique, il faut avant tout déterminer la réaction globale, et l'on peut y arriver par des analyses, sans s'occuper des relations cinétiques. Mais il ne faut pas perdre de vue qu'il y a souvent plus d'une réaction brute possible, ce qui peut être prouvé, d'ailleurs, par les analyses chimiques. Ainsi, dans le cas des oxydations se poursuivant en chaînes, on est très souvent en présence de deux réactions brutes : 10 la réaction principale, qu'on se propose d'étudier, et 20 l'oxydation d'un inhibiteur ajouté. Bäckström et Aleya (1) ont démontré que cette oxydation a lieu lorsque l'inhibiteur agit comme interrupteur de chaîne, et que le rendement quantique de cette réaction est voisin de l'unité quand la concentration de l'inhibiteur n'est pas trop faible. Si l'on résussit à doser les produits de l'oxydation de l'inhibiteur, qui se forment souvent en très faibles quantités, comme dans les exemples de Bäckström et Aleya, on peut en déduire directement le nombre de chaînes amorcées par seconde, ce qui constitue un moyen simple de détermination de la longueur des chaînes. Cela indique, d'autre part, qu'il n'est pas rigoureusement exact de donner aux inhibiteurs le nom de catalyseurs négatifs, car ils sont eux-mêmes transformés au cours de leur action. Il s'agit

⁽¹⁾ H. BÄCKSTRÖM et ALEYA, Journ. Amer. chem. Soc., 51, 1929, p. 90.

plutôt d'un cas d'oxydation induite (1), très fréquente dans les réactions de l'oxygène moléculaire, comme on le savait déjà par les travaux plus anciens.

On pourrait se demander pourquoi les chaînes ne deviennent pas infiniment longues en l'absence d'inhibiteur, ce qui entraînerait une transformation totale après une courte durée d'éclairement. Il est d'abord à remarquer, à ce sujet, qu'il y a certainement un effet retardé de la lumière quand la chaîne est très longue. Je n'en connais, il est vrai, aucun exemple dans le domaine des autoxydations photochimiques, mais cet effet secondaire a été démontré avec certitude par Weigert (2) dans le cas de la réaction entre le chlore et l'hydrogène. Les formules cinétiques de Bäckström indiquent pourtant que la vitesse de réaction ne peut dépasser, pour un éclairement donné, une certaine limite supérieure, car la vitesse de la réaction est inversement proportionnelle à la somme de deux termes, dont l'un est constant et l'autre varie en raison directe de la concentration de l'inhibiteur. La diminution continue de cette concentration conduit donc à une limite finie de la vitesse de réaction. Également au point de vue théorique, on doit s'attendre à ce que la vitesse reste finie, car, comme il a déjà été indiqué, parmi les réactions qui brisent les chaînes figure toujours la réaction primaire renversée, et celle-ci ne peut être supprimée par aucun dispositif expérimental. Le fait que malgré cela certaines réactions prennent une allure explosive est dû à une autre cause, que je laisse de côté dans ce rapport.

Nous arrivons finalement à la question de savoir si toutes les autoxydations photochimiques, et peut être toutes les réactions en général, sont des transformations en chaînes. On ne peut évidemment l'affirmer a priori, et la réponse ne peut être donnée que par l'expérience. Ainsi, par exemple, la décoloration des substances colorantes ne semble pas, en général, se poursuivre suivant un mécanisme en chaîne (3). Mais on constate que même

⁽¹⁾ Voir à ce sujet les travaux de W. P. Jorissen et de ses collaborateurs, par exemple B. C. van den Pol, Rec. Trav. chim. P.-B., 51, 1932, p. 490.

F. Weigert et Kellermann, Zeitsch. f. Elektrochem., 28, 1922, p. 456.
 C. Winther, Zeitsch. f. wiss. Photographie, 11, 1912, p. 92. K. Weber,

dans ce cas la réaction peut être légèrement freinée par l'addition de très faibles quantités de substances étrangères. On trouve l'explication de ce fait dans les considérations développées de divers côtés, entre autres par J. A. Christiansen et H. A. Kramers (1). Considérons notamment le mécanisme réactionnel simple suivant :

Soit N molécules activées par seconde, par voie thermique ou photochimique. Ces molécules peuvent ou bien réagir, ou bien perdre leur activité. Désignons les probabilités respectives par w_r et w_d. La vitesse φ de la réaction s'exprime alors par la relation

$$v = N \frac{w_r}{w_r + w_d}$$

Il faut tenir compte du fait que la désactivation peut se produire soit spontanément, soit par réaction avec une substance étrangère ajoutée. Le terme w_d peut donc être formé par une somme telle que

$$w_d = k_0 + k_1 \cdot C_1$$

où C_1 est la concentration de la substance étrangère. Tout dépend dès lors du rapport des deux probabilités w_r et w_d . Deux cas présentent un intérêt particulier. Le premier est celui où la probabilité de réaction (w_r) est beaucoup plus grande que celle de désactivation (w_d) . La vitesse de réaction est alors égale au nombre de molécules activées primairement, ce qui correspond, pour une réaction photochimique, à un rendement quantique égal à l'unité. Le deuxième cas particulier est celui où la probabilité de la réaction est beaucoup plus petite que celle de la désactivation. Le rendement quantique d'une réaction photochimique est alors sensiblement plus faible que l'unité. L'expression précédente se simplifie alors et devient

$$v = \frac{N}{w_d} w_F$$

S'il s'agit d'une réaction thermique, le rapport N/wd représente

Zeitsch, phys. Chem., B, 15, 1933, p. 18. On trouvera dans ce Mémoire la bibliographie des travaux antérieurs.

J. A. Christiansen et H. A. Kramers, Zeitsch. phys. Chem., 104, 1923, p. 456.

simplement la proportion des molécules actives en équilibre thermodynamique, et l'on sait que cette proportion doit être indépendante de la présence de substances étrangères en faibles concentrations II en est autrement dans le cas des réactions photochimiques. Le nombre de molécules activées primairement (N) est alors déterminé par les conditions expérimentales, tandis que la probabilité w_d peut être modifiée indépendamment de N. Mais on ne peut dépasser une certaine limite supérieure, car on ne peut abaisser la désactivation spontanée.

Il y a là une grande analogie avec l'extinction de la fluorescence (1). Désignons par N le nombre de molécules primairement excitées par seconde, du fait de l'absorption des radiations; par w_d la probabilité du retour de ces molécules à l'état normal avec émission de lumière; et par w_r la probabilité du passage sans rayonnement.

L'intensité de la fluorescence émise est alors proportionnelle à l'expression

$$N \frac{w_d}{w_d + w_r}$$
,

qui est analogue à celle indiquant la vitesse d'une réaction photochimique, ou qui lui est plutôt complémentaire. En effet, les deux expressions ajoutées donnent précisément le nombre N. F. Perrin (²) a montré qu'il ne s'agit pas là d'une analogie purement formelle, car les substances qui exercent une forte action extinctrice sur la fluorescence se comportent précisément comme des inhibiteurs très actifs dans les réactions d'oxydation. Mais cela nous entraînerait trop loin d'entrer dans les détails concernant cet intéressant et important problème.

Je voudrais, pour terminer, souligner encore une fois la nécessité d'étudier d'une façon approfondie la cinétique et le rendement quantique d'une réaction avant d'admettre ou de rejeter un mécanisme en chaîne. Cela s'applique aussi, bien entendu, aux réactions des enzymes, pour lesquelles on a essayé d'établir des

⁽¹⁾ Voir par exemple B. W. West, R. H. MÜLLER et E. JETTE, Proc. Roy. Soc., A, 121, 1928, p. 294, 299 et 313.

⁽²⁾ F. Perrin, Journ. Chim. phys., 25, 1928, p. 531.

mécanismes de ce genre (1). Ces réactions présentent, il est vrai, certaines particularités qui peuvent être interprétées par des chaînes, par exemple leur grande sensibilité à certaines substances qualifiées de « poisons » des enzymes, capables d'exercer des actions inhibitrices très prononcées. Mais il ne faut pas oublier que les enzymes et les substances sur lesquelles elles agissent sont souvent des composés de poids moléculaire très élevé. Or, d'après une observation importante de H. Staudinger (2), les composés de ce genre présentent souvent la particularité de n'être attaqués qu'en quelques rares endroits, par exemple aux extrémités d'une longue chaîne hydrocarbonée. Il est clair que dans ces conditions la réaction peut être complètement arrêtée par une très faible quantité d'inhibiteur, même s'il ne s'agit nullement d'une transformation en chaîne dans notre acception de ce terme.

⁽¹⁾ F. Haber et R. Willstätter, Ber. deuts. chem. Ges., 64, 1931, p. 2844. Voir aussi par exemple G. M. Schwab et collaborateurs, ibid., 66, 1933, p. 661.

⁽¹⁾ H. STAUDINGER, Naturwiss, 22, 1934, p. 69.

DISCUSSION DU RAPPORT DE M. CHRISTIANSEN.

M. Bodenstein. - M. Christiansen a dit qu'il ne connaissait pas d'exemple d'une oxydation photochimique présentant un effet retardé de la lumière, tel qu'il a été observé par Weigert et Kellermann dans le cas de la réaction entre l'hydrogène et le chlore, en utilisant la méthode de l'éclairage intermittent (Schliermethode). Je puis vous communiquer que M. Brenschede a montré récemment dans mon Institut qu'un tel effet se manifeste dans la réaction photochimique 2 CO + O2 = 2 CO2 sensibilisée par le chlore. Nous avons soumis le mélange CO + Cl, à un éclairage intermittent (1 seconde d'éclairage, 1 à 30 secondes d'obscurité) et nous avons constaté une augmentation du rendement de la réaction par rapport à celui obtenu avec l'éclairage continu. Cette augmentation correspondait d'ailleurs exactement à ce que l'on pouvait calculer en se basant sur le mécanisme admis pour cette réaction. Nous avons ensuite répété ces expériences avec un mélange de CO, Cl, et O, ne fournissant pratiquement que de l'anhydride carbonique, et nous avons observé la même progression de la réaction après l'arrêt complet de l'éclairage; mais les résultats obtenus n'ont pu être soumis jusqu'ici au calcul d'une manière satisfaisante.

M. BÄCKSTRÖM. — Les considérations de M. Christiansen concernant le processus primaire dans les réactions photochimiques donnent l'impression que ce processus doit être nécessairement une dissociation de la molécule qui absorbe la lumière, conformément aux vues de J. Franck dans ce domaine. Il est pourtant à remarquer que ce n'est pas toujours le cas et qu'une excitation peut suffire. Je citerai comme exemple l'autoxydation photochimique des aldéhydes, où les données spectrales excluent la possibilité d'une dissociation primaire et où la chaîne est apparemment amorcée par une réaction entre une molécule excitée et une molécule normale d'aldéhyde, conduisant à la formation de deux radicaux libres.

M. Christiansen. - Je suis d'accord avec M. Bäckström.

M. Wieland. — La saturation des radicaux peut s'effectuer, dans certains cas, par une autre voie que la formation d'un dimère. Ainsi, les composés du type R—N=N—C (C₆H₅)₈ se dissocient très facilement en libérant de l'azote et le radical libre triphénylméthyle. Il en résulte qu'il doit se former également le radical libre phényle dans le cas où R est C₆H₅. Mais parmi les produits de saturation de ce radical, on ne trouve pas le diphényle, même à l'état de traces, et la stabilisation est réalisée par l'union de C₆H₅ avec l'hydrogène, sous forme de benzène. Si l'on choisit, au lieu d'un dissolvant contenant de l'hydrogène, du tétrachlorure de carbone, le radical phényle fournit du chlorobenzène.

En ce qui concerne l'inhibition des réactions enzymatiques, on ne peut guère l'attribuer à une rupture de chaînes, mais plutôt à l'immunisation de la surface active.

M. Christiansen. — Je répondrai à la première question soulevée par M. Wieland que la probabilité d'un choc entre deux radicaux C₆H₅ est très faible par rapport à celle d'une rencontre entre un phényle et une molécule du solvant. Il me paraît donc tout naturel que les produits qui se forment soient justement ceux obtenus par M. Wieland.

Pour ce qui est des réactions enzymatiques, je partage l'opinion de M. Wieland. La seule question que l'on puisse soulever à ce sujet, c'est de savoir si la quantité de substance nécessaire pour produire l'inhibition n'est pas trop petite, au point de vue purement stœchiométrique, pour qu'on puisse admettre l'immunisation simultanée de tous les centres actifs.

M. Меуевног. — L'observation de M. Wieland se rapporte aux inhibiteurs chimiquement inactifs. Ce n'est pas le cas de l'acide cyanhydrique ou de l'oxyde de carbone qui se combinent, d'après Warburg, au ferment respiratoire. Ainsi, par exemple, une molécule de CO est fixée par une molécule d'hémoglobine.

M. Norrish. — Je voudrais tout d'abord faire quelques remarques au sujet du processus primaire dans l'oxydation des

aldéhydes. Il s'agirait, d'après M. Bäckström, d'une réaction entre deux molécules d'aldéhyde. Mais peut-on considérer comme prouvé que c'est bien là le véritable processus primaire? Je crois que cette question devrait être envisagée en connexion avec les résultats obtenus dans l'étude de la décomposition photochimique des aldéhydes. Il est démontré dans ce cas que la lumière dissocie directement la molécule suivant le schéma

$$RCHO + hv = RH + CO$$
,

et l'on a trouvé, avec la formaldéhyde à l'état gazeux, par exemple, un rendement quantique égal à l'unité, dans toute l'étendue du spectre d'absorption, aussi bien dans la région des bandes nettes que dans la région diffuse (¹). On ne peut guère mettre en doute le fait qu'il s'agit bien ici d'une décomposition spontanée de la molécule. Mais dans le cas de molécules polyatomiques de ce genre, la dissociation peut subir un retard de l'ordre de 10-8 seconde par rapport à l'acte d'absorption de la lumière (²), et cet intervalle de temps est suffisant pour rendre possible, en présence de l'oxygène, la formation d'un peroxyde du type

$$HCHO + hv = HCHO^*$$
,
 $HCHO^* + O_* = HCHO_3$.

D'autre part, il me paraît difficile de concilier le processus monomoléculaire de la décomposition photochimique avec la réaction bimoléculaire admise par M. Bäckström comme étant l'acte primaire de l'oxydation

$$RCHO^* + RCHO = RCOH + RCO.$$

Je pense que ce schéma peut être valable dans certains cas particuliers, mais qu'on ne doit pas le considérer comme l'expression d'un mécanisme général avant d'avoir recueilli des données plus nombreuses concernant la dissociation des aldéhydes.

Pour avoir des renseignements plus précis à ce sujet, j'ai effectué

⁽¹⁾ NORRISH et KIRKBRIDE, Journ. Chem. Soc., 1932, p. 1518.

⁽²⁾ FRANCK, SPONER et Teller, Zeitschr. phys. Chem., B, 18, 1932, p. 88.

récemment, avec M. Carruthers, quelques expériences sur l'oxydation de la formaldéhyde à l'état gazeux. Comme ce travail est encore inédit et comme il se rattache aux problèmes que nous discutons, je demande la permission d'exposer brièvement les résultats obtenus.

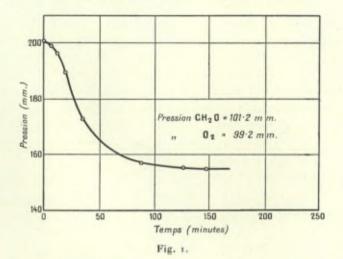
Nous avons opéré avec de la vapeur de formaldéhyde à 100°, température à laquelle la polymérisation thermique est encore très lente : on ne constate qu'une baisse de pression de 2 à 3mm par heure sous une pression de 100mm environ. Nous avons comparé, dans ces conditions, en utilisant un éclairage identique, la vitesse de décomposition photochimique de la formaldéhyde pure et celle de la photoxydation dans un mélange de formaldéhyde et d'oxygène, chaque composant se trouvant au début sous la pression partielle de 100mm. Étant donné que le rendement quantique de la dissociation de la formaldéhyde est égal à l'unité, cette comparaison nous a permis de calculer la longueur de la chaîne du processus d'oxydation, et nous avons trouvé une valeur de 10 chaînons environ. Le produit de l'oxydation est l'acide formique, mais ce dernier se décompose à son tour par absorption de lumière, suivant deux voies parallèles

$$H_2CO_2$$
 $\stackrel{\mathsf{H}_2O}{\hookrightarrow} CO_2$
 $H_2 + CO_2$

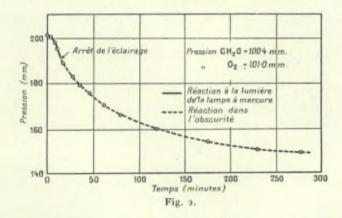
Nos mesures ont pourtant montré très nettement que la quantité de formaldéhyde transformée est supérieure à la quantité des produits d'oxydation, ce qui indique qu'une polymérisation se superpose à la réaction d'oxydation.

Cette polymérisation dépend d'une façon vraiment remarquable du processus d'oxydation, mais nous avons constaté qu'elle se poursuit dans l'obscurité après l'interruption de l'éclairage, c'est-à-dire après l'arrêt de l'oxydation photochimique. C'est ce qui ressort de la comparaison des courbes des figures 1 et 2, représentant la variation de la pression en fonction du temps lorsqu'on opère à la lumière (fig. 1) et lorsqu'on arrête l'éclairage (fig. 2). L'analyse des produits formés a montré que la réaction d'oxydation est pratiquement supprimée dans l'obscurité. De plus, si l'on soumet pendant un temps très court à l'action de la lumière une petite quantité du mélange H CH O + O₂ et si

l'on ajoute ensuite dans l'obscurité une grande quantité du même mélange, on constate la polymérisation de toute la formaldéhyde



ajoutée. Au contraire, si l'on soumet la formaldéhyde pure à l'action de la lumière, et si l'on ajoute ensuite dans l'obscurité



le mélange H CH O + O2, il ne se produit aucune polymérisation sensible. Ces résultats, joints à d'autres observations, semblent clairement indiquer que la polymérisation est réellement liée à l'oxydation, et il faudra tenir compte de ce fait en établissant les schémas représentant le mécanisme de l'oxydation. Il n'est d'ailleurs pas impossible qu'une polymérisation analogue se superpose aux réactions d'oxydation se poursuivant en solution, réactions étudiées d'une façon si remarquable par M. Bäckström. Mais, dans ce cas, la polymérisation peut échapper à l'observation, en raison de la complexité du milieu réactionnel. Nous avons encore observé un parallélisme presque identique de l'oxydation et de la polymérisation sans l'intervention de la lumière, la transformation étant induite thermiquement à 100° en ajoutant des traces d'ozone au mélange H CH O + O_2 . Remarquons qu'il est de toute importance, pour des raisons de simplicité, d'étudier ces phénomènes en phase gazeuse.

Nous comptons étendre ces recherches à d'autres exemples, dans le but d'arriver à déterminer la relation exacte entre le processus d'oxydation et la polymérisation induite. Nous ne nous sommes pas contenté, d'ailleurs, d'étudier ce problème au point de vue purement expérimental, mais nous avons cherché également une interprétation des faits observés. Mais j'hésite à exposer ici ces vues théoriques, à moins que le Conseil ne le juge désirable.

M. Bäckström. — Je n'ai rien à objecter aux remarques de M. Norrish, car elles ont trait aux réactions se produisant sous l'action des radiations de la région de prédissociation, ce qui n'était pas le cas dans mes expériences.

M. Norrish. — Les résultats que nous avons obtenus avec la formaldéhyde montrent que sa décomposition en phase gazeuse se produit à peu près de la même façon sous l'action des radiations de la région de « prédissociation », au-dessous de 3000 Å, et de la région « à structure fine », entre 3000 et 3600 Å. Dans le cas des molécules polyatomiques, la limite du spectre diffus ne semble pas constituer un critère sûr du début de la décomposition photochimique (¹). Les meilleurs critères de la « prédissociation » sont dans ce cas : 1º la disparition de la fluorescence et 2º la constatation directe de la décomposition.

⁽¹⁾ FRANCK, SPONER et TELLER, loc. cit.

M. Bäckström. — L'absorption de la lumière par la benzaldéhyde commence à partir de 3700 Å environ. Les bandes sont au début assez nettes, sans aucun indice de prédissociation, et ce n'est qu'au-dessous de 2700 Å que le spectre commence à devenir diffus. En concordance avec ce fait, de Hemptinne a trouvé que les radiations au-dessous de 2700 Å provoquent la décomposition de la molécule en C₆H₆ et CO, contrairement aux radiations de longueurs d'onde supérieures. D'autre part, l'étude de la réaction d'autoxydation a montré que, dans ce cas, les grandes longueurs d'onde agissent également et sont même plus efficaces que les ondes courtes.

Des expériences effectuées en illuminant de la benzaldéhyde en tube scellé ont montré que la lumière provoque une polymérisation, avec formation de petites quantités de benzoïne à côté de grandes quantités de polymères supérieurs, ce qui confirme le mécanisme réactionnel que j'ai proposé. D'accord avec les observations de de Hemptine, je n'ai vu apparaître aucun indice d'une décomposition du genre de celle suggérée par M. Norrish. En effet, aucune surpression n'a été observée à l'ouverture des tubes, même après une illumination prolongée.

Il est vrai que les conditions ne sont pas toujours aussi simples qu'avec la benzaldéhyde, car pour certaines aldéhydes les régions de prédissociation et de décomposition s'étendent sur la majeure partie du spectre d'absorption. Je crois cependant que les conclusions relatives au mécanisme en chaîne de l'oxydation, basées sur le processus primaire admis dans le cas de la benzaldéhyde, peuvent également être considérées comme certaines pour les autres aldéhydes.

M. Swarts. — La relation qui existe entre la polymérisation et l'oxydation est d'un très grand intérêt et a souvent été observée. Il suffit de rappeler les travaux de Moureu et Dufraisse concernant le synchronisme de ces deux transformations. Je pense que tous les membres du Conseil se joindront à moi pour demander à M. Norrish de nous exposer ses vues personnelles sur ce sujet, auxquelles il a fait allusion en nous communiquant les résultats de ses recherches expérimentales.

M. Norrish. — Le mécanisme de l'oxydation et de la polymèrisation simultanées, que je voudrais vous soumettre à titre purement hypothétique et qui d'ailleurs ne me satisfait pas entièrement, repose sur l'intervention possible du radical libre méthylène. Celui-ci a été isolé par Belchetz en faisant passer du méthane sur un filament de platine chauffé à 1000°. On a d'ailleurs plus d'une raison pour admettre la très grande probabilité de formation des radicaux libres hydrocarbonés. Mais s'il en est ainsi, on peut interpréter d'une façon très simple le processus de combustion des hydrocarbures, et j'espère que cette question sera encore discutée au cours de ce Conseil. L'intervention du radical méthylène dans l'oxydation et la polymérisation simultanées de la formal-déhyde se présenterait comme suit :

La transformation débuterait par les réactions correspondant au schéma classique de l'oxydation

Il y aurait donc formation d'acide formique, en passant par un peracide ou un « oxyde moléculaire » intermédiaire isomère. Mais comme ce processus ne peut être le point de départ d'une réaction en chaîne, je suppose que celle-ci résulte d'une réaction entre les molécules intactes de formaldéhyde et les très rares molécules d'acide formique disposant d'un excès suffisant d'énergie et formées par le mécanisme rappelé plus haut. Cette réaction aboutirait notamment au méthylène, qui réagirait à son tour avec l'oxygène en régénérant l'acide formique, suivant le schéma

$$HCOOH^* + HCHO = HCHO_3 + CH_2,$$

 $CH_2 + O_2 = HCOOH^*.$

Ces deux réactions se répéteraient alternativement, tandis que l'acide performique serait constamment éliminé par la réaction

$$HCHO_3 + HCHO = 3HCOOH.$$

Ainsi, les propagateurs de la chaîne seraient les molécules d'acide formique riches en énergie et les radicaux méthylène. Ces derniers seraient également responsables de la polymérisation, qui se poursuivrait par un processus du type suggéré par Staudinger

et ainsi de suite. Finalement, la molécule fortement polymérisée serait complétée par réaction avec une molécule d'eau produite dans le processus d'oxydation, ou avec une molécule d'une substance étrangère. On aurait, dans le cas de l'eau,

En définitive, le mécanisme que je viens d'indiquer rend compte de la possibilité d'une polymérisation liée à l'oxydation, grâce à l'intervention d'un radical libre hydrocarboné. On voit, en effet, que la polymérisation dépend, d'après ce mécanisme, de la réaction d'oxydation produisant le radical libre qui déclenche la polymérisation. Il y a pourtant de nombreux points faibles dans cette interprétation, et je n'en suis assurément pas entièrement satisfait. Si je l'ai développée devant vous sous la forme la plus attrayante possible, c'est uniquement dans l'espoir d'amorcer une discussion qui nous conduira peut-être à une plus claire compréhension de cette remarquable superposition de l'oxydation et de la polymérisation de la formaldéhyde, qui se produit peut-être également dans d'autres cas similaires.

M. Christiansen. — M. Swarts a déjà rappelé que Moureu

et Dufraisse avaient observé le parallélisme entre l'oxydation et la polymérisation des aldéhydes. Je voudrais ajouter que, d'après leurs travaux, les deux transformations se trouvent inhibées par les mêmes substances, ce qui indique qu'elles sont liées l'une à l'autre.

Je remarquerai encore que, d'après une communication privée de M. Staudinger, la formation des substances à poids moléculaires élevés à partir de la formaldéhyde s'effectue par des réactions en chaînes, suivant un mécanisme analogue à celui suggéré par M. Norrish.

M. Delépine. — MM. Bäckström et Aleya ont constaté la simultanéité de la disparition de la substance oxydable et de l'inhibiteur, et par suite de la puissance conservatrice de celui-ci. Je me demande quelle est la durée possible de cette inhibition? Je peux citer des cas de conservation très prolongée, établis par Moureu et Dufraisse et s'étendant sur plusieurs années : styrolène, acroléine, huile de lin, etc. Il y aurait donc des circonstances où l'agent inhibiteur possède une persistance remarquable. Mais il est vraisemblable que les cas étudiés par M. Bäckström sont un peu différents de ceux que je viens de citer.

M. BÄCKSTRÖM. — Je n'ai pas fait d'expériences de longue durée. Tout ce que je puis dire à ce sujet, c'est que l'étude de l'oxydation photochimique de la benzaldéhyde a montré, contrairement à mes prévisions, que des inhibiteurs différents disparaissent au cours de l'autoxydation avec des vitesses différentes. Dans l'autoxydation de la benzaldéhyde, l'anthracène, par exemple, est éliminé avec une vitesse relativement grande, alors que la diphénylamine disparaît avec une vitesse au moins 60 fois plus faible. Dans ce dernier cas, le rapport entre les vitesses d'oxydation de l'inhibiteur et de l'aldéhyde varie avec l'intensité de la lumière.

M. SWARTS. — Le processus de polymérisation, tel qu'il a été décrit par M. Norrish, implique l'intervention des molécules d'eau. La polymérisation doit donc être impossible en milieu strictement sec. Je voudrais signaler à ce propos un autre phénomène de polymérisation qui accompagne l'oxydation des éthylènes halogénés et plus particulièrement des éthylènes polyhalogénés dissymétriques. Ce phénomène ne me paraît pas justificable d'une interprétation analogue à celle qui a été proposée pour expliquer la polymérisation résultant de l'oxydation photochimique des aldéhydes.

Il est à remarquer, d'autre part, que les produits de polymérisation des aldéhydes indiqués par M. Norrish ne sont pas, à proprement parler, des polymères, car ce ne sont pas des multiples entiers de l'aldéhyde monomère.

M. Norrish. — Le processus de polymérisation de la formaldéhyde par l'intermédiaire du radical méthylène, tel que je l'ai suggéré, n'est pas lié à la présence de l'eau. Le point de départ étant le radical libre CHo, la molécule s'accroît par additions successives de groupements oxyméthyléniques, jusqu'à formation d'une très grosse molécule, pouvant contenir quelques centaines de molécules monomères. Comme je l'ai indiqué, cet accroissement peut être arrêté quand les valences libres qui assurent la propagation de la chaîne se trouvent saturées par une molécule d'eau. En l'absence d'eau ou d'autres impuretés pouvant jouer le même rôle (CHaOH par exemple), le processus continue jusqu'à ce qu'il soit arrêté par les parois du récipient. La grosse molécule résultante peut être raisonnablement considérée comme un produit de polymérisation, même si la dernière molécule qui s'ajoute et qui arrête la polymérisation n'est pas une molécule de formaldéhyde. C'est là une question de définition, mais la différence entre un polymère proprement dit et celui dont il est question est faible si la molécule atteint, comme je le suppose, de très grandes dimensions (1).

⁽¹) Note ajoutée en cours de publication. Ma théorie de la polymérisation induite de la formaldéhyde permettait de prévoir que des traces d'acide formique gazeux, ajoutés dans l'obscurité à de la vapeur de formaldéhyde, devaient catalyser d'une façon très efficace la polymérisation. J'ai procédé à cette expérience après mon retour à Cambridge, et j'ai trouvé que l'addition de H CO₂H (10 à 30^{mm} de Hg) à H CH O (100 à 600^{mm}) produit une polymérisation très rapide et complète de la formaldéhyde, analogue à celle observée

M. Kuhn. — Les recherches de Staudinger me semblent donner une réponse satisfaisante à la question soulevée par M. Swarts. D'après ces recherches, la nature des groupements chimiques qui terminent les chaînes polyoxyméthyléniques dépend des conditions ayant présidé à la polymérisation. Les extrémités des chaînes peuvent être occupées, par exemple, par des groupes acétyles ou méthoxyles, que l'on peut caractériser très nettement par voie analytique et dont la teneur correspond stœchiométriquement à la longueur de la chaîne. La nature chimique des groupements terminaux est donc déterminée par des circonstances extérieures, et, conformément à ce qu'admet M. Norrish, il ne faut pas lui attribuer beaucoup d'importance en ce qui concerne le processus de polymérisation lui-même.

M. Christiansen. — Je tiens à remercier sincèrement tous ceux qui ont participé à la discussion de mon rapport. Je voudrais terminer cette discussion en constatant que les considérations développées au sujet du mécanisme des réactions chimiques ne constituent nullement un jeu d'imagination, mais reposent sur des résultats expérimentaux bien définis.

dans les expériences dont j'ai parlé au cours de nos réunions. Ainsi se trouve confirmée la prévision découlant de mon hypothèse.

L'OXYDATION

PAR

L'OXYGÈNE MOLÉCULAIRE

PAR M. H. WIELAND

Si l'on veut approfondir du point de vue chimique les processus d'oxydation où intervient l'oxygène, on doit en premier lieu tenir compte de ce que le lien unissant les atomes dans la molécule O = O est généralement rompu dans les produits finaux de la réaction.

Les considérations que l'on fera valoir ici sur le mode d'action de l'oxygène élémentaire se réduiront aux cas dans lesquels une dissociation O = O → 2 O n'est pas à envisager. En conséquence, on ne se préoccupera pas des réactions qui s'effectuent aux températures très élevées, avec grande perte d'énergie, à savoir les combustions proprement dites.

Chaque réaction que subit la molécule d'oxygène élémentaire trouve son point de départ dans son caractère non saturé. Dans l'interprétation électrostatique des forces de liaison chimiques, le schéma de deux atomes d'oxygène doublement liés a la signification d'une accumulation d'électrons entre les deux atomes d'oxygène, d'où résulterait un fort champ électrique sur leur surface pauvre en électrons. On représente ces conditions par la formule électronique suivante de l'oxgène moléculaire : O:O:

Il est plus simple pour les déductions présentes de faire usage de l'ancienne formule, dans laquelle les forces chimiques sont représentées par des traits. Le système de la double soudure, d'après la signification que J. Thiele lui a donné, exprime que les atomes qui y participent disposent encore d'une certaine quantité de force de liaison chimique disponible, les « valences résiduelles ». Il semble que l'on puisse trouver dans cette hypothèse une explication satisfaisante pour toutes les réactions de l'oxygène moléculaire, que l'on désigne sous le nom malencontreux d'autoxydation.

Nous nous plaçons ainsi à ce point de vue que l'interprétation cinétique de tous les processus d'autoxydation a pour point de départ une addition primaire dans laquelle, dans un but d'unité, on assigne toujours à la molécule d'oxygène le rôle du composant sur lequel l'addition s'accomplit. Une remarque d'importance fondamentale, c'est la faible vitesse de réaction praticulière à la plupart des processus d'autoxydation. Elle est la garantie de l'existence de la vie organique sur la Terre.

I. - L'AUTOXYDATION ADDITIVE.

L'autoxydation des métaux constitue l'exemple le plus simple d'un tel processus. En substance, ce ne sont que les métaux alcalins et alcalino-terreux qui s'unissent directement à l'oxygène dans les conditions qui sont envisagées ici. L'autoxydation du sodium et du rubidium correspond au schéma le plus simple où l'atome de métal s'additionne directement à O₂:

Comme étape intermédiaire on doit admettre comme probable la formation du radical Na O — O —.

La réaction de l'oxygène avec le potassium est intéressante et se déroule en principe d'après le même schéma. La formation du tétroxyde K₂ O₄ ne peut guère être interprétée qu'en admettant une addition impaire du métal

La saturation serait réalisée par addition selon l'équation

Cette réaction en rappelle une autre tirée de la chimie organique,

celle de l'hydrogénation des cétones en pinacones :

$$_{2(CH_{3})_{2}}:C=O \xrightarrow{_{2}H} (CH_{3})_{2}:C \xrightarrow{} C \underset{OH}{C}:(CH_{3})_{2}.$$

L'autoxydation de l'oxyde de baryum en peroxyde présente une certaine analogie, ce dernier se formant à partir d'un produit d'addition primaire par saturation réciproque des deux atomes d'oxygène oxydiques :

$$O=O+2BaO \rightarrow Ba \bigcirc O=O \bigcirc Ba \rightarrow Ba \bigcirc O=O \bigcirc Ba$$
.

Remarquons en passant que l'on a affaire ici à l'un des rares exemples de l'édification de la chaîne de l'eau oxygénée à partir d'atomes d'oxygène séparés.

L'autoxydation de métaux faiblement positifs tels que le cuivre et le mercure doit normalement donner aussi en premier lieu des peroxydes lesquels toutefois dans les conditions de leur formation se décomposent en oxydes simples

$$0=0+2Hg \rightarrow Hg0-0Hg \rightarrow 2Hg=0$$
.

Lorsque le zinc et le fer s'autoxydent sans apport de chaleur extérieure, ils donnent lieu à une action couplée à laquelle l'eau participe en même temps. Il en sera question plus loin.

Le mécanisme de l'autoxydation du phosphore jaune est trop compliqué pour que l'on puisse au moyen des formules en préciser les étapes.

L'arrêt de cette réaction par des traces de corps étrangers montre qu'il s'agit d'une réaction en chaîne. Il est très probable que la première réaction consiste en une addition des deux éléments. Le fait que l'on peut déceler de l'eau oxygénée, si de l'eau est présente dans la réaction, témoigne aussi de la formation intermédiaire d'un peroxyde de phosphore.

Parmi les exemples plus importants et simples, signalons encore ceux de l'oxyde d'azote et du triphénylméthyle. Ici il n'y a pas d'autre explication du mécanisme réactionnel que celle de l'addition directe

Le peroxyde de l'acide nitreux se transpose spontanément en tétroxyde d'azote; la transposition tout à fait analogue du peroxyde de triphénylméthyle s'accomplit seulement aux environs de 130°

De nature particulière sont les réactions réversibles du rubène et aussi de l'ergostérine avec l'oxygène. Je n'y insisterai pas davantage puisque au cours de ces discussions elles seront traitées à part.

Les processus d'autoxydation esquissés jusqu'ici sont clairs et faciles à interpréter : le produit d'addition et le produit final y sont en substance identiques.

Dans ces systèmes simples, les influences catalytiques ne paraissent pas jouer de rôle important. Les conditions se compliquent lorsque le produit de l'addition primaire à l'oxygène moléculaire est susceptible de réagir secondairement avec le substrat de l'autoxydation. Le cas de ce genre le plus connu est fourni par beaucoup d'aldéhydes. Comme produit décelable de l'addition d'aldéhyde et d'oxygène apparaît le peracide. Avant cette phase, le groupe carbonyle a dû certainement donner lieu à addition selon le schéma

A partir de cet anneau tendu se forme ensuite par transposition le peracide

$$R - \begin{array}{c} H \\ C - O \\ 0 - O \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} R - C - O - OH, \\ \parallel \\ O - O \end{array}$$

Le peracide se transforme au contact d'aldéhyde (dans le cas de l'acide peracétique seulement en présence d'eau) en deux molécules d'acide carboxylé.

L'ensemble de ces phénomènes a fourni l'apport expérimental à une théorie générale de l'autoxydation (Engler, Bach, Manchot) laquelle est sans aucun doute exacte dans son essence chimique, mais doit être limitée aux cas, dans lesquels on peut reconnaître le processus d'addition primaire. Toujours est-il que dans toutes les réactions de cette espèce, un peroxyde primaire (moloxyde) prend naissance.

Si ce peroxyde est labile, la nature des produits finaux stables dépendra de ses transformations ultérieures. On ne peut se rendre compte de ces transformations que dans un très petit nombre de réactions, en particulier avec les aldéhydes. Le plus souvent elles consistent en polymérisations, transpositions ou réactions secondaires difficiles à déceler. C'est ainsi que l'importante réaction d'autoxydation des hydrocarbures et des acides gras plusieurs fois non saturés (huiles siccatives) n'est pas encore expliquée.

Il résulte logiquement du potentiel d'oxydation élevé des per-oxydes primaires, que leur action oxydante peut se porter aussi sur d'autres substances oxydables. Je désire illustrer par un exemple remarquable emprunté à la littérature récente ces dernières réactions, que l'on peut qualifier de transports d'oxygène (Uebertragungs Autooxydation) et qui ont été très étudiées. K. Ziegler a montré que le premier produit d'addition non isolable du triphénylméthyle et de l'oxygène ($C_6 H_5$) $_3$ CO — O pouvait céder tout son oxygène sous les apparences d'une réaction en chaîne d'une longueur peu commune, à des substances appropriées telles que le fulvène.

C'est seulement après interruption de cette réaction en chaînes que le peroxyde de triphénylméthyle arrive à se former. Des faits semblables ont été observés récemment par W. Bockemüller dans l'autoxydation de l'acide hypophosphoreux.

II. - L'AUTOXYDATION DÉSHYDBOGÉNANTE.

Les autoxydations traitées jusqu'ici sont de véritables oxydations. Elles trouvent leur définition dans le fait qu'au cours de réactions décrites, l'oxygène est fixé par le substrat. L'augmentation de la teneur en oxygène du produit final est obtenue au moyen des atomes de la molécule d'oxygène participant à l'autoxydation.

Une autre classe de processus d'autoxydation, beaucoup plus

importante par son étendue et sa signification, a de particulier que ce n'est pas de l'oxygène qui est accepté par le substrat, mais bien de l'hydrogène qui en est enlevé.

A l'autoxydation additive on peut ainsi opposer l'autoxydation déshydrogénante. Au point de vue cinétique il existe entre elles une différence remarquable dans le fait que la plupart des autoxydations déshydrogénantes ont besoin d'être accélérées par l'intervention de catalyseurs.

Ceci se vérifie surtout dans l'autoxydation biologique, laquelle est sous la dépendance d'enzymes spécifiques. Les substances qui subissent l'autoxydation dans les cellules vivantes sont, toutes sans exception, inattaquées par l'oxygène moléculaire. On sait que l'hydrogène moléculaire se comporte de la même façon. C'est le moment à propos de ce type élémentaire de discuter le mécanisme de l'autoxydation déshydrogénante.

Si l'on fait réagir les deux éléments, non pas dans les conditions extrêmes réalisées dans le « gaz tonnant », mais bien en présence des catalyseurs palladium ou platine, on peut déceler de l'eau oxygénée comme premier produit d'addition à la molécule d'oxygène, d'hydrogène activé.

Cette réaction fondamentale de l'autoxydation déshydrogénante est suivie aussitôt d'une seconde phase, la formation d'eau

En effet l'hydrogène catalytiquement activé peut aussi facilement rompre la liaison qui unit les deux hydroxyles que s'additionner à O₂. L'action de l'hydrogène est au fond la même que celle des autres substrats de l'autoxydation, elle se traduit par une addition au système non saturé constitué par la molécule O₂. L'eau oxygénée a tout à fait le caractère du moloxyde de la théorie d'Engler.

Les deux phases de l'hydrogénation de l'oxygène conduisant à l'eau comme produit final caractérisent la marche de nombreux processus d'autoxydation qui se font avec enlèvement d'hydrogène. Ils dépassent le stade intermédiaire de l'eau oxygénée. Cependant la recherche de cette dernière est indiquée toutes les fois où des raisons particulières ne la rendront pas impossible.

Ce dernier cas se présente souvent, toujours quand la vitesse de la réaction du substrat avec l'eau oxygénée est notablement supérieure à celle avec l'oxygène. Aussi cette différence entre les vitesses réactionnelles est-elle indispensable pour que le mécanisme de l'autoxydation hydrogénante puisse être démontré expérimentalement. Un exemple en est fourni dans le cas de l'hydrogène sulfuré et des mercaptans, lesquels sont déshydrogénés beaucoup plus rapidement par l'eau oxygénée que par l'oxygène élémentaire, aussi dans ce cas la preuve ne peut-elle être faite.

Il serait cependant tout à fait erroné d'en déduire qu'il s'agit d'un autre mécanisme réactionnel.

Le schéma simple $SH_2 + O_2 \rightarrow S + H_2 O_2$ ne donne pas encore l'image complète de la réaction. Si l'on cherche ici comme dans les autres autoxydations à se représenter un produit primaire résultant de l'addition de la substance à l'oxygène, il ne peut naturellement être question d'une dissociation préalable de l'hydrogène sulfuré en S et H_2 . On doit admettre par contre qu'il s'agit d'une addition des composants SH et H.

Il est dès lors impossible de discerner si le produit intermédiaire HO — OSH se décompose directement en H_{Σ} O_2 et soufre ou s'il est transformé par l'action d'une seconde molécule d'hydrogène sulfuré d'après l'équation

On se rapprochera vraisemblablement davantage des conditions réelles en évitant de formuler les produits de première addition comme combinaisons mettant en jeu les valences principales, et en admettant plutôt qu'ils sont des produits d'addition moléculaires, qui se décomposent dans le sens des plus grandes pertes d'affinité.

On constate en général que la vitesse avec laquelle une substance déshydrogénable réagit avec l'eau oxygénée est plus grande que celle de sa réaction avec l'oxygène. Il en résulte que les réactions simples dans lesquelles on peut déceler le peroxyde d'hydrogène sont relativement rares. Les conditions sont les plus favorables dans le cas de polyphénols tels que l'hydroquinone, dans les leuco-dérivés de matières colorantes (bleu de méthylène, indigo), lesquels se transforment assez lentement par l'eau oxygénée pour que l'image de la réaction apparaisse tout à fait nette. Pour l'hydroquinone on peut la formuler

$$HO \bigcirc OH + O = O \rightarrow O: \bigcirc : O + HO.OH.$$

Des renseignements détaillés font encore défaut sur le mécanisme de l'autoxydation des sels d'acides de degré inférieur d'oxydation (sulfites, arsénites, hyposulfites).

Ces cas se rattachent tout à fait à l'autoxydation déshydrogénante. Il n'y a pas de différence essentielle entre le point de vue de Haber qui admet pour le sulfite une déshydrogénation impaire avec formation intermédiaire d'un radical et la façon habituelle de formuler. D'après celle-ci le sulfite (à partir d'une forme hydratée) serait déshydrogéné en sulfate

Les cations de métaux de valence variable sont aussi autoxydés de cette façon ou de façon analogue en leurs degrés supérieurs; il en est ainsi pour les sels et hydroxydes de l'étain, du fer, du manganèse et du chrome bivalents, du cuivre monovalent, aus s du titane et du cérium trivalents. Les résultats expérimentaux accusent encore d'importantes lacunes dans ce domaine. Lorsque l'eau oxygénée ne peut être décelée dans ces réactions, ce sont les conditions défavorables des vitesses réactionnelles qui en sont la cause, sans doute possible. On a pu le confirmer par une comparaison quantitative dans le cas de Cu¹ et de Fe¹¹. Dans le cas du cuivre monovalent le rapport $\frac{eH_2O_2}{eO_2}$ est plus petit que l'unité, ce qui rend possible de déceler l'eau oxygénée; pour le fer bivalent ce quotient est très grand et ainsi disparaît la probabilité de trouver H_2O_2 comme produit intermédiaire.

Il est caractéristique pour certains ions complexes de métaux de valence inférieure de subir l'autoxydation avec une facilité particulière; il en est ainsi pour

$$[Cu(NH_2)_2]'$$
, $[Au(CN)_2]'$, $[Co(CN)_6)''''$.

Le complexe cobalto-hexacyané est remarquable par sa réactivité étonnamment faible vis-à-vis de l'eau oxygénée, aussi celle-ci peut-elle être obtenue en quantité à peu près théorique comme produit d'autoxydation.

La réaction se poursuit selon l'équation suivante par une décomposition de l'eau :

$$2[Co(CN)_6]^{m} + 2H_2O + O = O \rightarrow 2[Co(CN)_6]^{m} + HO - OH + 2OH'$$

L'eau qui prend part à la réaction est-elle au préalable chimiquement fixée de l'une ou de l'autre façon, c'est là un point qui n'a pu être élucidé; mais c'est vraisemblable. L'autoxydation de métaux tels que le cuivre, le zinc, le plomb, le fer a un aspect semblable. L'on a affaire ici à une réaction couplée.

L'énergie de la réaction exothermique de formation d'eau oxygénée, agissant en même temps que l'affinité du métal pour les groupes hydroxyles, provoque la décomposition de l'eau

$$Zn + \frac{HOH}{HOH} + \frac{O}{O} \rightarrow Zo \left\langle \frac{OH}{OH} + \frac{OH}{OH} \right\rangle$$

Sur l'action des catalyseurs. — Le développement de l'autoxydation déshydrogénante comporte à un bien plus haut degré que celui de l'autoxydation additive l'intervention de catalyseurs.

Tous les composés organiques importants au point de vue de l'oxydation sont par eux-mêmes tout à fait résistants vis-à-vis de l'oxygène et leur transformation est liée à l'intervention des enzymes. En opposition avec la multiplicité de l'application des enzymes, le domaine d'utilisation des catalyseurs métalliques dans l'autoxydation est limité. Les plus anciennement connus sont le platine et le palladium. De même qu'ils activent l'hydrogène libre et augmentent ainsi sa vitesse d'addition à un grand pembre de systèmes non saturés (hydrogénation catalytique), ils accuration de l'hydrogène combiné. Il suffit de rela déshydrogénation catalytique des alcools en aldéhy la suite de cette réaction, le passage des hydrates d'aldéh aux

acides carboxylés

D'autre part on peut encore citer la déshydrogénation de l'acide formique et l'autoxydation « froide » de l'oxyde de carbone qui y est liée. Cette réaction est accélérée par le noir de palladium et se poursuit vraisemblablement en passant par l'acide formique comme produit intermédiaire.

L'action catalytique du fer est beaucoup plus complexe. L'on connaît un certain nombre de réactions de déshydrogénation dans lesquelles Fe^{II} au cours de son autoxydation en Fe^{III} « active » un plus ou moins grand nombre d'équivalents d'oxygène capables d'enlever de l'hydrogène.

La possibilité existe-t-elle que sous l'action réductrice d'une substance du mélange réactionnel il se reconstitue du fer bivalent, la réaction prend dans ce cas le caractère d'une catalyse véritable. Pour autant que les recherches effectuées permettent de l'affirmer actuellement, l'action catalytique paraît due uniquement au fer bivalent. On a actuellement abandonné l'interprétation ancienne de la formation primaire de dérivés peroxydés du fer.

Une explication satisfaisante de l'action catalytique du fer serait donnée en admettant que le substrat de la déshydrogénation forme avec Fe^{II} un composé complexe dans lequel l'hydrogène serait rendu plus mobile à la façon dont il est influencé par des métaux comme le platine. Ainsi seraient réalisées les conditions de l'autoxydation; quant au peroxyde d'hydrogène, il n'est assurément pas décelable en présence de fer.

C'est l'action spécifique qui peut surtout être invoquée en faveur de l'existence de complexes Fe^{II}, et il est probable que l'oxygène participe lui aussi à l'édification de ce complexe labile. Que l'oxygène moléculaire puisse être intégré dans des complexes métalliques, c'est ce que Werner a démontré dans la série du cobalt.

Le comportement du peroxyde d'éthyle (H5C2O-O.C2H5)

dans la déshydrogénation catalytique en présence de fer renforce aussi ces conclusions.

Comme l'oxygène élémentaire et l'eau oxygénée, ce peroxyde substitué est capable en présence de Fe¹¹ de déshydrogéner une série de substances. Le phénomène est caractérisé ici d'une façon non ambiguë par la fonction d'accepteur d'hydrogène du peroxyde.

Mais la réaction est spécifique, exactement comme pour l'oxygène, ce qui est très clairement illustré par le fait que les aminoacides sont déshydrogénés par le peroxyde d'hydrogène et le peroxyde d'éthyle, mais non par l'oxygène moléculaire.

C'est précisément l'action sélective du fer dans l'autoxydation catalytique qui constitue un argument important contre l'hypothèse de la formation de peroxydes de fer ou de radicaux comme produits intermédiaires.

DISCUSSION DI RAPPORT DE M. WIELAND.

M. Bodenstein. — Je voudrais faire deux observations qui intéressent cette discussion.

1º En ce qui concerne l'oxydation du phosphore (et du soufre), Semenoff se basant sur les expériences de Chariton et de Walta que je cite à la page 24 de mon rapport, a admis l'existence d'atomes d'oxygène comme éléments de chaînes réactionnelles.

S'il paraît difficile, à première vue, d'admettre l'existence d'atomes d'oxygène à la température ordinaire, cette interprétation explique de façon très satisfaisante les particularités de cette réaction. L'apparition continue dans les chaînes d'atomes d'oxygène permettrait d'expliquer facilement la formation de O₃ et de H₀O₂.

2º Je ne puis comprendre qu'un produit d'addition tel que

aurait la faculté d'activer une nouvelle molécule d'aldéhyde et d'amorcer une chaîne. Ce qui devrait être possible dans la suite de réactions proposées par M. Bäckström.

Nous avons constaté au cours de recherches récentes que la réaction s'accomplit sans période d'induction quand la paroi du récipient est enduite d'une couche de peracide adsorbé. Tenant compte de cette observation et des considérations de M. Bäckström, on peut proposer le schéma suivant :

M. Wieland. — Il suffit d'admettre que la forme CH₃CH—O

possède une énergie supérieure à celle d'une molécule normale.

M. Bodenstein. — L'état d'activation d'une molécule, sous forme d'une énergie renforcée des vibrations ou des électrons, ne peut se maintenir assez longtemps pour que l'on puisse expliquer ainsi la cinétique de la réaction. Il faut admettre l'existence d'un état chimique nouveau.

M. Wieland. — Pourquoi cette forme nouvelle devrait-elle être un radical?

M. Swarts. — Mon intervention a pour objet d'apporter un complément de documentation à ce qui a été exposé dans différents rapports sur les phénomènes d'oxydation spontanée à basse température par l'oxygène moléculaire.

Parmi les phénomènes de l'espèce, il en est un dont il n'a pas été fait mention et qui est cependant remarquable par la facilité avec laquelle il se poursuit. Il s'agit de la fixation de l'oxygène moléculaire sur les éthylènes halogénés avec formation d'halogénures de radicaux d'acides acétiques halogénés. Il fut signalé il y a une soixantaine d'années par Demôle, qui l'observa pour CBr₂ = CH₂, lequel se transforme en bromure de bromacétyle. Il fut étudié aussi par Besson, j'en si fait moi-même une étude assez développée.

L'oxydation est particulièrement aisée pour les éthylènes polyhelogénés dissymétriques, bien que les éthylènes persubstitués symétriques tels que C₂Cl₄ et C₂Br₄, n'y échappent pas complètement.

C'est chez des éthylènes fluorés renfermant encore un autre halogène que l'aptitude à l'oxydation est la plus marquée et dans certains cas le phénomène est extraordinairement rapide, même à la température ordinaire; pour les éthyléniques gazeux C₂BrF₃ et C₂ClF₃ il prend un caractère explosif. Lorsqu'on fait un mélange à volumes égaux, par exemple, d'oxygène et de C₂BrF₃, on constate, après une période d'induction assez courte une aug-

mentation très rapide de la pression, et si l'on opère avec des quantités de gaz un peu fortes, il se produit une explosion.

Un mélange de C₂ClF₃ et d'oxygène n'est pas modifié dans ces conditions, même sous illumination intense. Mais si l'on introduit dans le mélange une trace de brome, la réaction d'oxydation se déclenche avec production d'une flamme bleue très lumineuse. Dans ces conditions la très haute température développée détermine une décomposition destructive avec charbonnement. On peut modérer la réaction en opérant avec un excès important de l'un des composants gazeux. Le rôle du brome pourrait être soit de déterminer une absorption d'énergie lumineuse qui fournit l'énergie d'activation initiale nécessaire au départ de la réaction, soit de provoquer un épanouissement du champ de force extérieur de l'éthylène halogéné assurant la captation de la molécule d'oxygène. Le produit de cette réaction est le fluorure de difluorehloracétyle CF₂Cl — COF.

La fixation de l'oxygène peut aussi être réalisée en faisant barboter l'oxygène dans l'éthylène halogéné, elle est très souvent assez exothermique pour porter l'éthylénique à l'ébullition.

C'est ainsi que le dibromofluoréthylène $CBr_2 = CHF$ absorbe instantanément et intégralement l'oxygène, en même temps que la température s'élève rapidement jusqu'au point d'ébullition (92°) de l'éthylénique. En moins d'une heure on peut ainsi transformer une molécule-gramme de l'éthylène halogéné en bromure de bromofluoracétyle HC BrF — CO Br et cette réaction m'a servi de méthode d'obtention de l'acide bromofluoracétique.

Nous sommes donc en présence d'une réaction d'oxydation spontanée n'exigeant ni l'intervention d'un catalyseur, ni l'élévation préalable de la température et qui évolue avec une vitesse exceptionnelle.

J'ai observé que dans les composés renfermant des halogènes différents c'est de préférence l'halogène le moins métalloïdique qui échange sa place avec l'oxygène et j'ai exposé au Conseil de Chimie Solvay de 1925, l'influence de la polarité sur le sens de la permutation. Je signalerai cependant que je n'ai pu constater de permutation entre le fluor et l'oxygène; aussi $CF_2 = CH_2$ et $CHF = CF_2$ paraissent-ils réfractaires à l'action de l'oxygène.

La réaction procède à l'intervention d'un peroxyde dont j'ai

pu mettre la formation en évidence. Son mécanisme peut être représenté par le_schéma suivant :

$$\begin{array}{c|c} Hal & C & C & X \\ Hal & O & O & \\ \hline & O & O & \\ X & C = C & Hal \\ X & C = C & Hal \end{array} \rightarrow 2 \begin{array}{c} Hal \\ O & C - C & X \\ Hal & C - C & C & C \\ \end{array} + O = O.$$

Elle s'accompagne de la formation plus ou moins importante d'un produit de polymérisation, la déhiscence d'un peroxyde instable pouvant donner naissance à de l'éthylénique activé

dont plusieurs molécules s'associant donneront naissance à un anneau caténiforme plus ou moins compliqué.

En l'absence complète d'oxygène certains éthylènes halogénés, très aisément polymérisables, tel CBr F = CH₂ se conservent indéfiniment sans altération. L'alcool, comme dans bien des cas de l'espèce, joue le rôle d'antioxydant.

M. Meyernof. — A propos du transport d'oxygène de K. Ziegler je ferai remarquer que la molécule de triphénylméthyle, après avoir cédé son oxygène au fulvène, s'additionne à nouveau O2, et ainsi de suite. Il paraît donc s'agir ici de catalyse et non de réaction en chaîne. On ne peut non plus considérer comme telles les réactions enzymatiques où l'enzyme est alternativement oxydé et réduit, mais seulement les réactions au cours desquelles un radical nouveau et très actif est créé à partir d'un précédent.

« L'activation de l'hydrogène combiné » admise par M. Wieland dans les oxydations enzymatiques de molécules organiques serait mieux désignée sous le nom « d'activation de la molécule organique » parce que l'atome d'hydrogène ne possède qu'une seule paire d'électrons partagés avec le reste de la molécule, de sorte que l'activation, laquelle ne peut consister qu'en un relâchement des électrons (à leur passage dans une orbite supérieure), intéresse nécessairement l'ensemble de la molécule.

M. Wieland. — La manifestation la plus importante de l'actiinstitut solvay (Chimie).

6

vation d'une molécule dans une oxydation catalytique est la réactivité de l'hydrogène rendu plus mobile. Ce point de vue justifie l'expression d'hydrogène activé.

M. Bone. — M. D. Newitt a récemment étudié quantitativement dans mon laboratoire l'oxydation de l'acétaldéhyde gazeux entre 250° et 300° et sous pression. Il a trouvé que la réaction principale s'effectue comme suit conformément à la théorie de l'hydroxylation:

Une petite fraction de l'acétaldéhyde a été oxydée en acides acétique et peracétique au cours de réactions secondaires.

En ce qui concerne l'oxydation lente des hydrocarbures gazeux, question dont je me suis occupé pendant de nombreuses années, je n'ai jusqu'ici trouvé aucune preuve de la formation initiale de peroxydes, bien que je les ai soigneusement recherchés.

Au contraire, tous mes résultats expérimentaux tendent à prouver que le produit primaire de l'oxydation lente du méthane est l'alcool méthylique, celui de l'éthane, l'alcool éthylique, celui de l'éthylène, l'alcool vinylique et celui du toluène, l'alcool benzylique. M. Newitt a obtenu, dans mon laboratoire, par oxydation directe de ces hydrocarbures, sous pression, un rendement d'alcool méthylique atteignant 51 pour 100 à partir de méthane, à 430° et sous 50 atmosphères, ainsi qu'un rendement de 62 pour 100 en alcool éthylique, à partir d'éthane, à 360° et sous 50 atmosphères, sans découvrir aucun indice de formation de peroxyde au cours de ces oxydations.

M. Кинк. — M. Wieland subdivise les réactions de l'oxygène moléculaire en deux groupes nettement distincts : celui de l'autoxydation additive, laquelle s'accomplit en général spontanément et celui de l'autoxydation déshydrogénante, laquelle est mieux réalisée en présence de catalyseurs appropriés. Étant donné

le programme de ce Conseil, il me paraît qu'une question d'importance fondamentale serait de savoir si ces deux aspects des réactions de la molécule d'oxygène ne peuvent être expliqués du même point de vue.

La molécule d'oxygène O₂, que M. Wieland met à la base de ses considérations et pour laquelle il adopte le schéma classique O = O, possède une propriété tout à fait particulière que nous ne retrouvons dans aucun autre composé minéral ou organique (¹). La molécule paramagnétique O₂ possède deux magnétons, c'est un radical double dont la singularité se manifeste par la lenteur de ses réactions chimiques.

Nous représentons le spin des électrons non compensés magnétiquement par une flèche \rightarrow , le symbole du trait de valence chimique devient alors \supseteq et la molécule O_g avec ses deux magnétons peut s'écrire O = O.

Du point de vue magnéto-chimique, il apparaît aussitôt que le premier groupe établi par M. Wieland (autoxydation additive, non catalysée) se rapporte à des réactions de la molécule d'oxygène avec des substances renfermant un nombre impair d'électrons, qui sont ainsi elles-mêmes paramagnétiques et constituent dès lors des radicaux. L'autoxydation de Na, de NO₂, du triphénylméthyle, lesquels sont toujours paramagnétiques par suite de la présence d'un magnéton, rentrent dans ce groupe.

Un cas signalé par M. Wieland et qui, à première vue, ne paraît pas en harmonie avec le point de vue magnétique, c'est l'autoxydation de BaO (molécule paire) en BaO₂. Mais j'ai pu me rendre compte que des recherches plus approfondies relatives à cette réaction hétérogène et à d'autres analogues qui pourraient se rattacher à ce groupe conduiraient à établir que la réaction débute à des places actives, non saturées (accusant les caractéristiques des radicaux), sur la surface du solide. D'après l'interprétation magnétique proposée ici, le produit primaire de l'action de Na sur O₂ est à formuler :

$$Na \rightleftharpoons 0 \rightleftharpoons 0$$

⁽¹⁾ A l'exception de la molécule S₂, susceptible d'exister seulement à haute température et aussi de métaux lourds et de leurs combinaisons.

ce qui a tout à fait la même signification que la représentation Na-O-O- de M. Wieland.

Il en est de même pour les premiers produits de l'action de K, NO₂ et du triphénylméthyle sur O₂.

En ce qui concerne le second groupe (autoxydation déshydrogénante, catalysée), M. Wieland cite comme exemples fondamentaux la réaction entre H₂ et O₂ en présence de platine, ainsi que la formation d'eau oxygénée par agitation de la poudre de zinc avec l'eau et l'oxygène.

D'après tout ce que l'on sait, on doit admettre que, dans ces cas, il y a formation primaire d'atomes d'hydrogène. Mais cet atome est paramagnétique (H→), de sorte qu'en ce qui concerne son action sur O₂, on peut faire valoir les mêmes considérations que pour les exemples du premier groupe; le produit primaire de la réaction sera

$$H \rightleftharpoons 0 \rightleftharpoons 0$$
.

La formation de H₂O₂ aura lieu quand le spin non compensé de ce produit intermédiaire sera saturé au moyen d'un autre atome d'hydrogène. Dans l'autoxydation déshydrogénante des composés organiques, on peut imaginer comme cas limite celui où les catalyseurs provoquent une « activation » de l'hydrogène allant jusqu'à libérer l'atome d'hydrogène. On aboutit aussi au même schéma (H—O—O—), si l'activation ne va pas jusqu'à la libération de l'atome d'hydrogène, mais permet seulement que ces atomes soient cédés isolément à O₂.

En ce qui regarde l'autoxydation déshydrogénante dans les cellules et les tissus, ce mécanisme n'est pas invraisemblable pour les raisons suivantes : la formation de peroxyde d'hydrogène dans la respiration cellulaire provient, comme M. Warburg l'a montré, de la réaction de la leucoforme du ferment jaune avec O₂

$$Ferm \left\langle \frac{H}{H} + O_2 \right\rangle = Ferm + HOOH.$$

A propos de la partie prosthétique du « pigment jaune », nous avons trouvé que la formation du leucodérivé s'accomplit en passant par un produit intermédiaire rouge, ayant les caractères d'un radical, de sorte que la formation biologique de H₂O₂ à

partir du ferment jaune se déroule vraisemblablement aussi par l'intermédiaire d'un radical (H—O—O—).

L'addition de O₂ à des complexes paramagnétiques à base de fer (l'hémine, symbole Fe →) pourra être interprétée par le schéma

Fe $\rightleftharpoons 0 \rightleftharpoons 0$.

La représentation magnétique permet donc d'expliquer de façon également satisfaisante l'activation de l'hydrogène vis-à-vis de O₂ (H. Wieland) et celle de O₂ par les métaux lourds (O. Warburg).

Les deux espèces d'autoxydation que M. Wieland a établies reposent ainsi en fin de compte, sur le même mécanisme. Les réactions non catalysées, de la première espèce, sont celles de combinaisons renfermant déjà un nombre impair d'électrons. Les réactions de la seconde espèce intéressent des combinaisons possédant un nombre pair d'électrons et pour lesquelles l'influence du catalyseur est nécessaire pour provoquer soit l'imparité, soit une perturbation de la parité électronique.

M. Chavanne. — Le symbole R—С—О correspondant à l'addi-

tion de la molécule d'oxygène sur la double liaison du carbonyle me paraît difficile à admettre. Aldéhydes et cétones se comportent de même vis-à-vis de l'hydrogène dans les mêmes conditions; les produits de l'action correspondent bien dans les deux cas à l'ouverture de la double liaison —C=O, particularité constitutive commune aux deux groupes. Mais aldéhydes et cétones se comportent très différemment vis-à-vis de l'oxygène moléculaire; il paraît donc difficile de rapporter l'action de l'oxygène sur les aldéhydes à une particularité constitutive commune aux deux groupes de composés, et plus logique de la rapporter à ce qui distingue les aldéhydes des cétones à savoir à la liaison C—H. Il y aurait insertion directe de O₂ dans cette liaison. On sait d'ailleurs que cet atome d'hydrogène aldéhydique a quelque mobilité. On observe assez fréquemment d'autre part une telle insertion de l'oxygène dans une liaison CH, même s'il y a une

double liaison voisine dans la molécule, cette dernière restant intacte (modification du méthylène en α dans les hydrocarbures cycliques éthyléniques). Il n'est d'ailleurs pas nécessaire d'invoquer

la formation d'un peroxyde R—G—O précédant le peracide pour

expliquer que l'activité oxydante d'un système aldéhydique en voie d'oxydation soit supérieure à celle du peracide, car il s'agit alors d'un peracide naissant à contenu énergétique plus considérable.

M. Neuberg. — M. Wieland a affirmé, si j'ai bien compris, qu'il est impossible d'effectuer une autoxydation déshydrogénante en présence de sels ferriques. Dans les photocatalyses, on peut cependant utiliser comme catalyseurs des sels du fer trivalent; on constate, il est vrai, par la suite la présence de fer bivalent.

La solution de Stokes, connue depuis longtemps, est à base de tartrate ferrique complexe; elle s'oxyde spontanément à l'air dans l'obscurité. Une autre réaction témoigne aussi de l'action du fer trivalent. Nous avons recommandé il y a vingt ans une méthode très simple pour déterminer les métalloïdes dans les substances organiques, basée sur l'oxydation par le peroxyde d'hydrogène en présence de nitrate ferrique.

Je crois que l'on peut admettre la possibilité d'un passage du fer trivalent au fer bivalent et vice versa

$$\left[\text{Fe(OH)}_3 \stackrel{\text{OH}}{\rightleftharpoons} \text{Fe(OH)}_2 \right].$$

M. Wieland. — Lorsqu'un système réactionnel à base de Fe^{II} peut se former par réduction de Fe^{III}, le fer trivalent possédera lui aussi une action catalytique, mais seulement à cette condition.

M. Norrisu. — Je voudrais demander à M. Wieland comment il explique les résultats de M. Bodenstein, tenant compte de la cinétique de l'oxydation de l'aldéhyde. Il est clair qu'il s'agit ici d'une réaction en chaîne et s'il n'admet pas l'intervention de radicaux libres, il est difficile de comprendre comment la réaction peut se propager des molécules du produit en réaction à des molécules fraîches du réactif. Si je le comprends bien, il suggère que le moloxyde HeCO3 peut participer en solution à une chaîne thermique. Dans ce cas, il est nécessaire d'expliquer comment la molécule « chaude » qui vient d'être formée peut survivre au grand nombre de collisions désactivantes avec les molécules de solvant auxquelles elle est soumise et conserver son énergie jusqu'à la rencontre d'une molécule fraîche du réactif.

M. WIELAND. - Je trouve pour ma part difficile à admettre que le radical libre supposé ne réagisse pas avec le solvant, alors que l'on peut s'attendre à une telle réaction en se basant sur des résultats expérimentaux.

M. Bertrand. — J'ai lu avec beaucoup d'intérêt le rapport de M. Wieland et je profite de l'occasion que m'offre la réunion de ce Conseil pour demander deux explications à notre éminent collègue.

La première a trait à la transformation des aldéhydes en peracides. Je me demande s'il ne suffit pas d'admettre l'insertion directe de la molécule d'oxygène entre l'atome de carbone et l'atome d'hydrogène du groupement —C\$\bigcolon{\text{O}}{O}\$ aboutissant à la formation directe du peracide —C\$\bigcolon{\text{O}}{O}\$—O—H et pourquoi la formation d'un corps intermédiaire —C\$\bigcolon{\text{O}}{O}\$ doit être envisagée?

Je me demande ensuite pour quelle raison il y aurait lieu d'abandonner, comme cela a été mentionné à la page 76 du rapport de M. Wieland, l'interprétation de la formation primaire de dérivés peroxydés du fer dans l'action catalytique oxydante de ce métal. M. A. Job a développé au cours de l'un des précédents Conseils de Chimie Solvay, une théorie très claire de l'intervention catalytique de certains métaux tels que le manganèse, le cérium et le fer, basée précisément sur la formation primaire d'un dérivé peroxydé et il a apporté à l'appui de sa théorie de nombreuses expériences indiscutables.

M. Wieland. — En ce qui concerne le premier point, une addition des groupements aldéhydiques à O2, telle que la conçoivent MM. Bertrand et Chavanne et conformément au schéma suivant paraît parfaitement possible :

$$\begin{array}{ccc} R - \stackrel{H}{ \smile} \stackrel{1}{ \smile} O \\ R - \stackrel{C}{ \smile} O + \stackrel{\parallel}{ \smile} & \rightarrow & R - \stackrel{C}{ \smile} O \\ & & O - OH \end{array}$$

Toutefois, cette conception ne permet pas d'expliquer le fait observé par Jorissen de l'apparition d'un composé intermédiaire particulièrement actif précédant la formation du peracide. D'autre part, on devrait pouvoir la mettre mieux en harmonie avec les mesures cinétiques de MM. Bodenstein et Bäckström.

En ce qui concerne le second point, je pense que c'est surtout la spécificité de l'action catalytique du fer qui s'oppose à l'hypothèse d'une intervention primaire du fer à l'état peroxydé.

M. Jaeger. — A propos de la formation de peroxyde d'hydrogène dans l'oxydation de l'ion complexe cobalto-hexacyané, M. Wieland, à la page 75 de son rapport, paraît considérer comme vraisemblable que l'eau qui prend part à la réaction est préalablement fixée de l'une ou de l'autre façon dans l'ion complexe.

Faut-il en conclure que M. Wieland admet ici l'existence d'un complexe aquo-cobalteux? Il serait intéressant dans ce cas de savoir de quelle manière serait constitué un tel complexe considérant que le nombre de coordination du cobalt n'est jamais supérieur à six.

Ou bien, s'agit-il seulement, d'après M. Wieland, d'une hydratation de l'ion complexe lui-même ?

M. Wieland. — L'opinion que l'eau intervenant dans l'autoxydation du complexe appartient constitutionnellement à ce dernier ne peut être prouvée. Je considère comme très admissible que la réaction s'accomplit dans un ion hydraté.

M. Pope. — Il est très intéressant de constater que M. Wieland a pu faire une classification complète et donner une explication claire des réactions constituant un chapitre important de la chimie sans introduire d'autres conceptions relatives à la constitution moléculaire que celles admises par les organiciens d'il y a cinquante ans.

LES OXYDATIONS LENTES

PAR M. W. P. JORISSEN

I. - Introduction.

Les demandes faites à M. Bodenstein de se charger d'un rapport sur l'aspect physico-chimique de l'oxydation et à M. Wieland d'en traiter l'aspect chimique, limitent le mien aux résultats expérimentaux que fournissent les oxydations lentes, et si l'on tient compte des autres rapports, une partie seulement de ces données relèveront de mon domaine. Il sera assez difficile dans ces conditions de ne pas évoquer des faits dont il sera aussi question dans d'autres rapports.

D'autre part, le domaine des oxydations lentes touche de près à celui des oxydations qui se développent de façon explosive, ou qui constituent la transition vers celles-ci; la notion d'oxydation lente n'est en vérité pas bien définie. Si l'on écarte du domaine à traiter les oxydations qui donnent lieu à apparition de flammes, on ne doit pas perdre de vue que les combustions dans lesquelles une flamme apparaît peuvent aussi se produire lentement.

Si l'on cherche à classer les oxydations lentes, on voit la possibilité d'une subdivision en oxydations qui s'accomplissent en une seule phase ou qui paraîssent se dérouler aînsi et en oxydations donnant lieu à une réaction hétérogène.

Les « oxydations en une phase unique » peuvent être subdivisées à leur tour en oxydations en milieu gazeux, et en oxydations réalisées en milieu liquide au moyen d'oxygène dissous.

En fait d'oxydation hétérogène, on considérera tout d'abord celle des solides, bien que celle des liquides (substances pures ou solutions), en contact avec l'air ou l'oxygène, puisse également être envisagée. Enfin, on doit aussi considérer comme hétérogènes les réactions gazeuses pour autant qu'elles se produisent sur la paroi du vase.

II. - RÉACTIONS GAZEUSES.

Les réactions gazeuses présentent toujours la difficulté que l'on ne peut les étudier que dans l'une ou l'autre enceinte et que, dès lors, l'influence de la paroi peut prendre une grande importance; en effet la réaction peut commencer ou s'achever sur la paroi, ou se passer exclusivement sur celle-ci. La méthode expérimentale proposée par A. Reis et E. Glückauf (1) dans laquelle on maintient le mélange gazeux à distance de la paroi, au moyen d'un gaz inerte, pourra sans doute rendre de bons services dans l'avenir; de même que la méthode de H. N. Alyea et F. Haber (2) dans laquelle on réalise la rencontre de deux courants gazeux à température déterminée. Mais actuellement encore, on a le plus souvent affaire à des expériences faites en récipients de verre, quartz ou porcelaine, dans lesquels les parois peuvent être enduites à dessein de l'une ou l'autre matière (paraffine, chlorure de potassium, acide phosphorique), ou recouvertes par adsorption d'une mince couche (monomoléculaire ou non) d'une substance appropriée, l'eau, par exemple.

Une réaction gazeuse dans laquelle l'influence de la paroi est exclue peut être qualifiée de réaction gazeuse véritable, elle appartient dans ce cas aux réactions réellement homogènes. Il est toutefois possible qu'une réaction gazeuse s'accomplisse partiellement en milieu homogène et partiellement en milieu hétérogène (sur la paroi); la vitesse de cette dernière peut alors être beaucoup plus grande que celle de la réaction homogène; dans ce cas, celle-ci pourra passer inaperçue.

On peut évidemment reconnaître qu'une réaction gazeuse est homogène, quand sa vitesse, toutes autres conditions égales,

⁽¹⁾ Zeitschr. Elektr., 39, 1933, p. 607.

⁽²⁾ Zeitschr. phys. Chem., B, 10, 1930, p. 193.

paraît être indépendante de la grandeur de la surface de l'enceinte dans laquelle elle s'accomplit.

On peut modifier considérablement cette surface en introduisant dans le récipient des quantités variables de la matière dont la paroi est constituée, mais sous forme pulvérulente. Toutefois, on ne perdra pas de vue que la substance pulvérisée peut accuser d'autres propriétés vis-à-vis des gaz réagissants que la paroi lisse primitive.

Dans l'étude des réactions gazeuses — parmi lesquelles nous intéressent ici les réactions des gaz avec l'oxygène — la détermination de l'ordre de la réaction joue un certain rôle; cette notion qui a surtout été mise en évidence par J. H. Van't Hoff, dans ses Études (1), suscite actuellement encore un grand intérêt (2).

Parmi les recherches modernes, on peut citer ici celles de M. Bodenstein sur l'oxydation de l'oxyde d'azote, $2 \text{ NO} + O_2 \rightarrow 2 \text{ NO}_2$, laquelle se déroule comme réaction trimoléculaire (3) et l'équilibre $2 \text{ NO} + O_2 \rightleftharpoons 2 \text{ NO}_2$, lequel est en harmonie avec la réaction trimoléculaire vers la droite et la réaction bimoléculaire vers la gauche (4).

Comme exemple intéressant d'une réaction gazeuse simple, on peut citer aussi l'oxydation de la vapeur de sodium très diluée par l'oxygène, laquelle a été étudiée par Haber et Sachse dans une atmosphère d'argon, d'hélium ou d'azote. Les mesures de vitesses réactionnelles leur ont fait conclure à une addition primaire d'une molécule d'oxygène à un atome de sodium (5). L'intérêt que suscite l'oxydation de beaucoup de gaz et de vapeurs (hydrocarbures, oxyde de carbone, méthanol, formaldéhyde, etc.) se concentre actuellement, dans une forte mesure, sur l'application

⁽¹) Études de dynamique chimique, Amsterdam, 1884; Van't Hoff parlait de réactions uni-, bi- et trimoléculaires, Wilh. Ostwald (Lehrb. der allgem. Chem.) de réactions de premier, de second et de troisième ordre.

⁽²⁾ Voir surtout C. N. Hinshelwood, The Kinetics of Chemical Change in Gaseous Systems; Oxford, 3 rd edit., 1933.

⁽³⁾ Bodenstein et Wachenheim, Zeitschr. Elektr., 24, 1918, p. 183.

⁽⁴⁾ Bodenstein, Lindner et Ramstetter, Zeitschr. physik. Chem., 100-1921, p. 68.

⁽⁵⁾ Zeitschr. physik. Chem., Bodenstein-Festband, 1931, p. 831.

de la théorie des réactions en chaîne (1), dont il sera question dans le rapport de M. Bodenstein sur l'aspect physico-chimique des oxydations. Cette théorie s'impose également si l'on considère l'influence de la vapeur d'eau sur quelques processus d'oxydation (2).

Dans l'oxydation de l'oxyde de carbone cette influence est vraiment très forte. Une dessiccation relativement incomplète empêche déjà la combustion, tandis que la vitesse de cette dernière s'élève par augmentation de la teneur en vapeur d'eau jusqu'à ce que celle-ci atteigne la proportion de 10 pour 100. De même que la vapeur, agissent aussi d'autres gaz hydrogénés, capables de fournir de l'hydrogène à température élevée.

On est arrivé ainsi à la conclusion que la réaction entre l'oxyde de carbone et l'oxygène est difficile, mais que l'oxyde de carbone réagit plus facilement avec la vapeur d'eau avec formation d'anhydride carbonique et d'hydrogène, lequel est le point de départ de réactions en chaîne, présentant plus ou moins d'analogie avec celles de la réaction entre l'hydrogène et l'oxygène, mais utilisant ici aussi l'oxyde de carbone comme chaînon (3).

Bodenstein a montré qu'il est probable que toutes les réactions gazeuses qui sont entravées par une dessiccation énergique sont des réactions en chaîne (2).

L'attention sera encore attirée ici sur deux points. Le premier est relatif à une modification de l'ordre de la réaction par suite d'un changement des conditions expérimentales; le second se rapporte aux limites de pression qui séparent les réactions lentes des réactions explosives.

Des mélanges d'hydrogène et d'oxygène donnent lieu, par exemple, dans des enceintes de porcelaine ou de quartz, à température inférieure à 500° (environ), à une réaction que des mesures approximatives font considérer comme étant du premier ordre.

Il est évident que cette réaction se passe principalement sur la paroi.

Voir, à ce sujet, l'aperçu de la question par Hinshelwood, loc. cit.,
 p. 282-300.

Bodenstein, Zeitschr. phys. Chem., B, 20, 1933, p. 451; 21, 1933, p. 469.
 Hinshelwood, Proc. Royal Soc., A, 137, 1932, p. 87.

Si la température est élevée à 600° et surtout si l'on augmente la pression, c'est une réaction gazeuse d'ordre plus élevé qui devient prépondérante.

La vitesse est alors assez bien proportionnelle au carré de la concentration en hydrogène, et en ce qui concerne la concentration en oxygène à une puissance supérieure à l'unité. La réaction est accélérée par la vapeur d'eau et par des gaz chimiquement indifférents; elle est retardée si l'on diminue les dimensions de l'enveloppe (1).

A des pressions relativement faibles se manifeste, par contre, un nouveau phénomène, à savoir l'apparition de limites de pression supérieure et inférieure, au-dessus et au-dessous desquelles la réaction se poursuit lentement, tandis qu'entre ces deux limites se produit une explosion (1). La limite supérieure est déplacée dans le sens des pressions élevées, par augmentation de la température; quant à la limite inférieure, elle n'est que légèrement abaissée.

On peut encore expliquer l'existence de ces deux limites à l'aide de la théorie des réactions en chaînes. Si la rupture des chaînes se produit surtout sur la paroi, une élévation de pression, c'est-à-dire une augmentation de la concentration des gaz pourra donner lieu à une explosion. Si la rupture se produit par contre principalement dans la phase gazeuse, on pourra s'attendre à une explosion par diminution de pression (2).

Les expériences sur l'oxydation lente de mélanges de gaz ou de vapeurs par l'oxygène n'ont pas seulement eu pour effet d'augmenter et de préciser nos connaissances sur ces réactions, elles ont aussi conduit à des résultats, lesquels, indépendamment d'une théorie quelconque, ont leur valeur. Ces résultats ne sont pas tirés uniquement des mesures des changements de pression, mais bien aussi de l'analyse des mélanges formés. Considérons

⁽¹⁾ Pour la littérature, voir Garstang et Hinshelwood, Proc. Royal Soc., A, 130, 1931, p. 640; voir aussi Hinshelwood, Trans. Farad. Soc., 28, 1932, p. 184.

⁽²⁾ Le fait qu'un mélange d'hydrure de phosphore et d'oxygène puisse exploser par diminution de pression a été déjà observé en 1817 par Houton de Labillardière et étudié plus tard par Van't Hoff (Études, 1884, p. 60) ainsi que par H. J. van de Stadt, Zeitschr. phys. Chem., 12, 1893, p. 322.

par exemple la réaction entre l'aldéhyde acétique à l'état vapeur et l'oxygène, les observations faites montrent déjà que la réaction principale doit conduire à la formation d'acide peracétique (1), et aussi que ce produit peut se transformer à son tour en subissant une combustion interne partielle. Comme produits de décomposition de l'acide peracétique on a signalé l'oxygène, l'éthylène, l'éthane, l'oxyde de carbone, l'eau et l'acide acétique (2).

D'autre part, il suffira de rappeler ici les nombreuses recherches qui ont été faites (3) sur l'oxydation des hydrocarbures à l'état gazeux.

Dans la plupart des réactions des gaz avec l'oxygène, on a constaté de nombreuses actions que l'on a groupées sous la désignation de « catalytiques » : influences de substances gazeuses, liquides ou solides, présentes dès le début de l'action ou formées au cours de la réaction.

La littérature de la catalyse est très étendue (4); les applications pratiques en sont très nombreuses; il est superflu, à mon avis, de s'y arrêter davantage.

Plusieurs cas de catalyse, aussi bien positive que négative, seront encore évoqués par la suite.

III. - OXYDATION DE SUBSTANCES SOLIDES.

Si l'on abandonne le domaine de l'oxydation en phase gazeuse pour celui de l'oxydation des solides, la question de la corrosion des métaux, dans des conditions variées, apparaît au premier plan.

Les résultats de nombreuses recherches dans cette voie sont réunis dans quelques monographies parmi lesquelles on peut citer

A. Kiss et K. Demény, Rec. Trav. chim. P.-B., 43, 1924, p. 221; M. Bodenstein, Sitz. ber. preuss. Akad. (phys.-math. Kl.), 1931.

⁽²⁾ Bodenstein, loc. cit., p. 74.

⁽a) Voir Bone, Proc. Royal Soc., A, 137, 1932, p. 243.

⁽⁴⁾ Voir, notamment, le chapitre sur la Catalyse de W. Frankenburger et F. Durr dans Ullmann, Encyklop. d. techn. Chemie, IV, 1930, p. 436-491, ainsi que Catalysis in Theory and Practice de E. C. Rideal et H. S. Taylor, Londres, 1926, 516 pages.

la plus récente, celle de U. R. Evans, The Corrosion of Metals (1).

On sait que l'eau joue un grand rôle dans la corrosion des métaux.

Déjà, en 1872, J. A. Kappers observa que le potassium et le sodium conservent une surface brillante dans l'air desséché au moyen d'anhydride phosphorique fraîchement préparé (2), et, d'autre part, Holt et Sims (2) ont signalé que ces métaux peuvent être chauffés au-dessus de leur point de fusion dans de l'air desséché par le même moyen, sans qu'ils s'enflamment.

Il est évident que l'eau est nécessaire à la formation de l'eau oxygénée, observée dans l'oxydation de plusieurs métaux. Comme exemple, on peut citer ici l'oxydation de l'or en feuilles, en présence d'une solution de cyanure potassique, de l'eau de chaux et de l'air, au cours de laquelle on constate en même temps que la formation de cyanure d'or et de potassium celle de peroxyde de calcium (4).

Des recherches développées ont été faites sur l'action accélératrice ou retardatrice de substances dissoutes dans l'eau sur l'oxydation de métaux, sur l'influence des effets galvaniques lors de cette oxydation, sur la condition dans laquelle se trouvent les surfaces métalliques, etc. (5).

Plusieurs de ces facteurs jouent aussi un rôle dans l'oxydation d'autres solides que les métaux. Bornons-nous à rappeler l'action accélératrice de l'augmentation de la surface, laquelle peut conduire jusqu'à la pyrophorie (6). Signalons aussi l'inflammation spontanée de substances solides, débutant par l'oxydation lente.

Dans certains cas où le solide accuse une tension de vapeur appréciable, on observe des pressions limites d'autoxydation, c'està-dire des pressions d'oxygène au-dessus desquelles on ne constate

⁽¹) Deuxième édition, 1926. On trouvera la littérature récente dans le périodique Korrosion und Metallschutz dont la dixième année paraît actuellement.

⁽²⁾ Dissertation, Groningue, 1872.

⁽⁵⁾ Journ. Chem. Soc., 65, 1894, p. 613.

⁽⁴⁾ Bodlander, Zeitschr. angew. Chem., 1, octobre 1896.

⁽⁵⁾ Voir W. P. Jorissen, 11^o Congrès intern. Pharm., 1913; Chem. News, 111, 1915, p. 56, 67, 78, 91, 102; J. Newton Friend, The Corrosion of Iron and Steel, Londres, 1911, 300 pages.

⁽⁶⁾ Voir la littérature dans E. Bos, Dissertation, Utrecht, 1933.

pas d'autoxydation, et des pressions inférieures au-dessous desquelles il ne s'en produit pas davantage. Ce phénomène a surtout été étudié pour le phosphore (1). Celui-ci se vaporise dans l'oxygène pur sous la pression d'une atmosphère, sans s'oxyder (2). Si l'on diminue la pression de l'oxygène, l'oxydation commence sous une certaine pression; on peut l'arrêter en élevant cette dernière, à la condition d'éloigner l'ozone formé (par exemple au moyen d'une solution d'iodure de potassium). On peut alors déterminer avec exactitude la pression limite, laquelle est d'environ 600 mm à 150 (3).

Comme la pression de la vapeur de phosphore reste constante et que seule la pression de l'oxygène est modifiée, le phénomène est, à ce point de vue, différent de celui que l'on observe quand on diminue la pression d'un mélange d'hydrogène phosphoré et d'oxygène (ou de mélanges d'autres gaz oxydables et d'oxygène) (voir page 93 de ce rapport) bien que l'explication relative aux limites puisse rester la même.

Je suis arrivé en 1918 à la conclusion (4) que ces limites d'autoxydation doivent être considérées comme limites d'explosion pour la vapeur de phosphore; en 1927, N. Semenoff a abouti à la même conclusion par une toute autre voie (5).

Entre temps, cette opinion m'a conduit à étudier l'influence de la vapeur d'un certain nombre de substances sur les limites d'explosion de gaz combustibles, étant donné que l'on savait que nombre de vapeurs influencent fortement la limite supérieure d'oxydation du phosphore (6).

Mais ces recherches sur des réactions explosives entre l'oxygène et des gaz combustibles (7) ne relèvent pas de ce rapport, bien

⁽³⁾ Pour la littérature, voir W. P. Johnssen, Chem. News, 138, 1929, p. 97, 114.

⁽²⁾ Centnerzwer, Zeitschr. physik. Chem., 85, 1913, p. 99.

⁽³⁾ W. P. Jorissen et W. E. Ringer, Chem. Weekblad, 2, 1905, p. 275; Chem. News, 92, 1905, p. 150.

⁽⁴⁾ Chem. Weekblad, 15, 1918, p. 709; Rec. Trav. chim. P.-B., 39, 1920, p. 717; 40, 1921, p. 539.

⁽⁵⁾ Zeitschr. Physik, 46, 1927, p. 109; 48, 1928, p. 571; Zeitschr. phys. Chem., B. 1, 1928, p. 192.

⁽⁴⁾ Voir surtout Centnerzwer, Zeitschr. physik. Chem., 26, 1898, p. 1.

⁽⁷⁾ W. P. Jorissen et collaborateurs, Rec. Trav. chim. P.-B., 43, 1924.

que les explosions dans lesquelles de l'oxygène libre entre en réaction puissent être considérées comme de la compétence de ce Conseil. Il est intéressant, en vérité, d'étudier de plus près les raisons pour lesquelles les phénomènes d'oxydation de nature non explosive deviennent des réactions explosives. Ce sont surtout Semenoff (¹) et ses collaborateurs qui ont obtenu des résultats importants dans ce domaine.

IV. - L'OXYDATION DES LIQUIDES.

Si l'on considère à nouveau l'oxydation hétérogène et en particulier celle des liquides autoxydables, c'est encore la formation de peroxydes qui retient tout d'abord l'attention.

La substance autoxydable peut être transformée complètement ou partiellement en peroxyde ou bien encore il se forme du peroxyde d'hydrogène.

Comme exemples du premier cas (2), on peut citer, entre autres, la formation du peroxyde C₅H₁₀O₂ à partir d'amylène et celle de peroxydes analogues à partir de triméthyléthène et d'hexène (3). Pour ce dernier, et aussi pour le cyclohexène (4), une molécule d'oxygène est fixée par molécule. Dans d'autres cas, des diperoxydes ont été observés (par exemple pour les fulvènes) (5).

p. 80, 591; 44, 1925, p. 32, 132, 810, 814, 1039; 45, 1926, p. 162, 224, 400, 633; 46, 1927, p. 373; 48, 1929, p. 201, 1069; 49, 1930, p. 309, 866, 876; 51, 1932, p. 868; 52, 1933, p. 271, 327, 403; Congrès de Prague, 1928; Chem. Review, 6, 1929, p. 17; Coll. Trav. chim. Tchécosl., 2, (230), p. 288; Chem. News, 132, p. 149; 133, 1926, p. 290. Trans. Farad. Soc., 22, 1926, p. 291; Chimie et Industrie, 20, nº 5, 1928; Dissertations de J. H. A. P. Langen van der Valk, 1927; K. Posthumus, 1929; J. Booy, 1930; M. J. van der Wal, 1933; A. A. van der Dussen, 1933; J. van Heiningen, 1934; P. A. Jonquière, 1934.

Zeitsch. Physik., 46, 1927, p. 109; 48, 1928, p. 571; Zeitsch. physik. Chem., B,
 1, 1928, p. 192.

⁽²⁾ Voir, relativement à des peroxydes obtenus par autoxydation, Rieche, Alkylperoxyde und Ozonide, Dresde-Leipzig, 1931, p. 61-70.

⁽³⁾ Engler, Ber. deutsch. chem. Ges., 33, 1900, p. 1094.

⁽⁴⁾ Zelinsky et Borissow, Ber. deutsch. chem. Ges., 63, 1930, p. 2362.

⁽⁵⁾ Engler et Frankenstein, Ber. deutsch. chem. Ges., 33, p. 666; 34, 1901, p. 2933.

Dans maints cas, notamment dans l'oxydation des aldéhydes, l'intervention d'un rayonnement peut jouer un rôle important. On recommande pour la préparation de peracides à partir des aldéhydes acétique et propionique, d'opérer à basse température (— 20°) en utilisant une lampe en quartz; on s'est aperçu aussi que la présence de petites quantités de composés de Cr, Co, Fe, U et V favorise cette formation (¹).

Windhaus et Brunken (2), au cours de leurs recherches sur la formation sous l'influence de la lumière d'un peroxyde C₂₇ H₄₂O₃ à partir d'ergostérine, ont eu recours à l'intervention d'une matière colorante sensibilisatrice.

Ch. Moureu, Ch. Dufraisse et P. Marshall Dean ont trouvé que l'hydrocarbure rouge C₄₂H₂₈ (le rubène), lequel accuse une fluorescence jaune en solution, s'oxyde à l'air et à la lumière en un peroxyde incolore (C₄₂H₂₈O₂), tandis que la fluorescence disparaît. Ce peroxyde se dissocie par la chaleur en émettant de la lumière; il est aussi dissocié par l'action de la lumière si la pression de l'oxygène est inférieure à une valeur donnée (³). Mais Ch. Dufraisse se chargera dans son Rapport de nous documenter sur ce cas et d'autres analogues.

Que le peroxyde formé par autoxydation disparaisse rapidement, en particulier par réaction avec la substance autoxydable, c'est là un phénomène fréquemment constaté. C'est ainsi que l'on ne peut déceler que de faibles quantités de peroxyde dans la benzaldéhyde en voie d'oxydation. On peut néanmoins stabiliser l'acide perbenzoïque par l'emploi de solvants.

On obtient ainsi à partir de benzaldéhyde dissoute dans l'acétone jusqu'à 63 pour 100 d'acide perbenzoïque (4); dans le tétrachlorure de carbone, à basse température, environ 40 pour 100.

A température plus élevée et soumise à une action énergique de la lumière solaire, la benzaldéhyde en s'oxydant, induit toute-

⁽¹⁾ D. R. P. 269 937, 1914, et addition.

⁽²⁾ Lieb. Ann. d. Chem., 460, 1928, p. 225.

⁽³⁾ Rec. Trav. chim. P.-B., 48, 1929, p. 826.

⁽⁴⁾ W. P. Jorissen et P. A. A. van der Beer, Rec. Trav. chim. P.-B., 45, 1926, p. 245; van der Beer, Ibid., 47, 1928, p. 286.

fois l'oxydation du tétrachlorure de carbone; on constate notamment la formation de phosgène.

Si l'on dissout de l'acide perbenzoïque en substance, dans du tétrachlorure de carbone et expose la solution à la lumière solaire, dans une atmosphère d'oxygène, il ne se forme pas de phosgène. Celui-ci ne peut être décelé et encore en faible quantité, que si la solution est portée à l'ébullition pendant trois heures à reflux (¹). La benzaldéhyde en voie d'oxydation accuse ainsi une action oxydante autre (plus énergique) que celle de l'acide perbenzoïque.

On doit surtout à W. Manchot d'avoir étudié un certain nombre d'autoxydations dans lesquelles, à côté du produit d'oxydation non peroxydé, apparaît de l'eau oxygénée ou bien (en présence d'eau de baryte) du peroxyde de baryum (2). Les substances autoxydables qu'il a examinées sont notamment le cobaltocyanure de potassium, l'indigo blanc, l'oxanthranol, la dihydrophénanthrènequinone, l'hydrochrysoquinone, l'hydrorétènequinone, l'hydrazotriazol, l'hydrazométhyltriazol. La quantité de peroxyde formé était voisine d'une molécule par molécule d'oxygène fixé.

C'est par la formation de peroxydes aux dépens du combustible dans les moteurs à explosion, que Callendar (*), Mardles (*) et Eggerton et Gate (*), entre autres, expliquent le phénomène bien connu du cognement des moteurs. La décomposition explosive de ces peroxydes donnerait lieu à un choc qui amènerait une explosion anticipée. L'action des antidétonnants pourrait être attribuée à la décomposition de ces peroxydes ou encore à un

W. P. Jorissen et van der Beek, Rec. Trav. chim. P.-B., 46, 1927, p. 44.

⁽²⁾ Ueber freiwillige Oxydation, Leipzig, 1900; Lieb. Ann. d. Chem., 314, 1900, p. 193; voir aussi Manchot et J. Herzog, Ber. deuts. chem. Ges., 33, 1900, p. 1742; Zeitsch. anorg. Chem., 27, 1901, p. 397; Lieb. Ann. d. Chem., 316, 1901, p. 318.

⁽³⁾ Engeneering, 1927, p. 123, 147, 182, 210.

⁽⁴⁾ Journ. Chem. Soc., 127, 1927, p. 3155.

⁽⁵⁾ Journ. Inst. Petroleum Techn., 13, 1927, p. 281.

obstacle apporté à leur formation (1), action due au métal finement divisé provenant de l'antidétonnant.

V. - L'INFLUENCE DES CATALYSEURS.

On conçoit que la vitesse avec laquelle mainte substance autoxydable s'oxyde puisse varier avec son degré de pureté, étant donnée la grande influence accélératrice ou retardatrice que nombre de substances exercent sur cette vitesse. La purification a, en effet, des chances d'éliminer des catalyseurs positifs ou négatifs. On sait que l'aldéhyde benzoïque particulièrement pure ne s'oxyde pas ou seulement avec une extrême lenteur (2).

Raymond (3) obtint, à la suite d'une purification très poussée de cette aldéhyde (notamment en éliminant le stilbène), un produit qui n'était plus autoxydable à l'obscurité, en l'absence de catalyseurs; l'oxydation extrêmement faible qui a été observée étant due d'après lui à une action de surface du quartz de l'appareil et à des traces de manganèse présentes dans l'aldéhyde et dans les parois du récipient.

On peut s'attendre à obtenir des résultats analogues avec d'autres substances autoxydables. La grande influence maintes fois exercée par des traces de composés métalliques et de faibles quantités de corps organiques, rend nécessaire d'opérer toujours avec des produits ou des solutions de même pureté, si l'on fait des expériences comparatives. C'est ainsi que Titoff (4) a signalé dès 1903 la grande influence de traces de sels de cuivre sur la vitesse d'oxydation de solutions de sulfite; même à la concentration de 10⁻¹² mol. par litre on constate déjà leur action catalytique sensible. Il est dès lors nécessaire dans des essais comparatifs d'opérer toujours avec la même eau distillée. Reinders et Vles (5) conseillent l'addition d'une quantité suffisante de glycé-

⁽¹⁾ A. MITTASCH, Zeitsch. angew. Chem., 41, 1928, p. 827.

⁽²⁾ Kuhn et Meyer, Naturwissenschaften, 16, 1928, p. 1028.

⁽³⁾ Cpt. Rend. Acad. Sc., 191, p. 616; Journ. Chim. Phys., 28, 1931, p. 316.

⁽⁴⁾ Zeitsch. phys. Chem., 45, 1903, p. 645.

⁽⁵⁾ Rec. Trav. chim. P.-B., 44, 1925, p. 257.

rine afin de maintenir la concentration des ions cuivriques à une valeur constante.

Par contre, d'après F. O. Rice (¹), le cuivre par lui-même n'aurait pas d'action accélératrice, mais bien les particules solides flottant dans la solution de sulfite; cette « poussière » serait cause de la grande vitesse d'oxydation. D'après lui, l'oxydation du sulfite de soude serait une « réaction due à la poussière ». Il arriva à éliminer les particules catalysatrices en provoquant au sein de la solution la précipitation d'hydrate de cuivre. La solution surnageante optiquement claire n'est alors plus oxydée de façon appréciable après quelques heures. Si la solution claire est transvasée dans un becher nettoyé mais non débarrassé de poussière, l'oxydation se produit à nouveau (²). La « poussière » ne paraît pas avoir d'action sur l'oxydation de l'aldéhyde benzoïque; d'après Rice, cette réaction serait essentiellement une réaction sur paroi (³).

Les recherches de K. C. Bailey (4) l'ont conduit à la conclusion que l'oxydation de la benzaldéhyde débute à la surface de séparation entre le liquide et le gaz.

Que l'oxydation ne se fait pas dans la phase gazeuse, cela a aussi été prouvé par Moureu et Dufraisse. Une petite quantité d'hydroquinone empêche l'oxydation de l'aldéhyde benzoïque. Dans un appareil où ce liquide est en contact avec de l'oxygène, seule la benzaldéhyde pure (débarrassée d'hydroquinone) qui s'est condensée dans une partie plus froide de l'appareil donne lieu à oxydation. Si, par contre, l'appareil est constamment agité dans un thermostat, de façon que de la benzaldéhyde pure ne puisse se condenser quelque part sur la paroi, on ne constate pas d'oxydation.

Je ne m'occuperai pas ici des recherches sur le ralentissement que subit l'oxydation de différentes substances ou solutions sous

Journ. Amer. chem. Soc., 48, 1926, p. 2099.

⁽²⁾ A propos des arguments de Titoff en faveur de l'action accélératrice du sulfate de cuivre, et du ralentissement que la mannite exerce dans ce cas, il s'exprime comme suit : « he was simply copper plating the dust particles and then poisoning the copper with mannitel. »

⁽³⁾ Cf. O. M. Reiff, Journ. Amer. chem. Soc., 48, 1926, p. 2893.

⁽⁴⁾ Journ. chem. Soc., 1930, p. 104.

l'influence de petites quantités de substances étrangères, domaine dans lequel Ch. Moureu et Ch. Dufraisse ont obtenu des résultats remarquables, ces chercheurs ayant déjà fourni un rapport sur ce sujet au second Conseil de Chimie Solvay (1).

VI. - OXYDATION INDUITE.

Je crois préférable d'envisager un phénomène très intéressant observé dans plusieurs oxydations lentes, celui de l'oxydation induite.

Le fait que maintes substances autoxydables sont capables de provoquer l'oxydation de substances non autoxydables, a été qualifié « d'activation d'oxygène » par Schönbein (²). On a aussi fait usage depuis du terme d' « oxydation induite » proposé par Kessler et celui-ci a généralement obtenu la préférence. Des recherches quantitatives dans ce domaine (³) ont mis en évidence que dans différents cas la substance oxydée par induction (l'accepteur) fixe autant d'oxygène que la substance autoxydable (l'inducteur).

Nous avons obtenu ce résultat avec le sulfite de soude comme inducteur, alors que nous utilisions comme accepteur un arsénite (en présence de bicarbonate), un antimonite (dans les mêmes conditions), de la mannite (encore en présence de bicarbonate et aussi en utilisant un tampon de phosphate approprié), un mélange de mannite et d'arsénite (avec un tampon de phosphate), enfin de l'indol et du pyramidon. En utilisant l'aldéhyde benzoïque

⁽¹⁾ Avril 1925 (Rapports et Discussions, 1926, p. 524-580); voir aussi Moureu et Dufraisse, Chem. Reviews, 3, 1926, p. 113; Journ. Soc. Chem. Ind., 47, 1928, p. 819, 848.

⁽²⁾ Voir C. Engler et J. Weissberg, Kritische Studien über die Vorgänge der Autoxydation; Brunswick, 1904; W. P. Jorissen, Chem. Weekblad., 1, 1904, p. 789; A. H. Belinfante, Autoxydatic en zuurstofactiveering, Dissertation, Leiden, 1933.

⁽³⁾ W. P. Jorissen, Zeitsch. phys. Chem., 22, p. 34, 54; 23, 1897, p. 667; Rec. Trav. chim., P.-B., 42, 1923, p. 855; W. P. Jorissen et C. van den Pol, Ibid., 43, 1924, p. 582; 44, 1925, p. 805; W. P. Jorissen et A. H. Belinfante, Ibid., 48, 1929, p. 711; C. van den Pol, Dissertation, Leiden, 1930; Rec. Trav. chim. P.-B., 51, 1932, p. 490; A. H. Belinfante, Dissertation, Leiden, 1933.

comme inducteur, on a observé des résultats analogues au moyen d'une solution d'acide indigosulfonique ou d'anhydride acétique comme accepteurs. La p-bromobenzaldéhyde a donné les mêmes résultats avec l'anhydride acétique (1). La même constatation a été faite pour la triéthylphosphine en présence de la solution d'acide indigosulfonique (2). De même encore dans l'oxydation du chromo-oxalate en présence de solution d'arsénite (3).

Nous avons observé que déjà l'addition de carbonate de potassium ou de sodium retarde l'oxydation, induite par le sulfite, de l'antimonite et de l'arsénite de soude (4). S. I. Vles (5) a, lui aussi, constaté au cours de ses recherches sur l'oxydation de l'arsénite par le sulfite la grande influence de la concentration en ions hydrogène.

Dans beaucoup de cas notamment avec le sulfite comme inducteur et avec les accepteurs (phosphite, glycérine, érythrite, etc.), on observe des écarts d'avec la relation signalée plus haut, d'après laquelle l'accepteur fixe autant d'oxygène que l'inducteur. Ces écarts paraissent pouvoir être attribués en partie au pH de la solution.

Si l'on observe une induction supérieure à 100 pour 100, comme c'est le cas dans l'oxydation du fructose, induite dans des conditions déterminées par le sulfite, c'est qu'il y a lieu d'envisager la formation d'un produit d'oxydation autoxydable. Le pyramidon paraît pouvoir être oxydé à deux places différentes; l'une serait autoxydable, l'autre subirait l'oxydation induite (2).

L'hydroxyde de nickel est un accepteur d'une toute autre nature, lequel a été étudié par Haber (6) en présence de sulfite de soude comme inducteur. L'hydrate Ni(OH)3 qui en résulte peut, à son tour, être réduit par la partie non encore oxydée du sulfite.

Nous venons de voir que l'on peut distinguer différentes catégories d'accepteurs, on peut en faire autant pour les inducteurs.

(2) Loc. cit. Voir Renvoi (3), page 14.

⁽¹⁾ VAN DER BEEK, Rec. Trav. chim. P.-B., 51, 1932, p. 411.

^(*) Manchot et Wilhelms, Lieb. Ann. d. Chem., 325, 1903.

⁽⁴⁾ Rec. Trav. chim. P.-B., 43, 1924, p. 582; 44, 1925, p. 808.

⁽⁸⁾ Rec. Trav. chim. P.-B., 46, 1927, p. 743.

⁽⁶⁾ F. Haber et F. Bran, Zeitsch. phys. Chem., 35, 1900, p. 84.

Pour certains d'entre eux, la formation de peroxydes a été constatée au cours de l'autoxydation (voir § 4), fait qui a joué un rôle et intervient encore dans l'explication de l'oxydation induite des accepteurs.

Dans le cas de la triéthylphosphine, par contre, c'est à peine si l'on peut observer une réaction de peroxyde, cependant (s'il n'y a pas d'accepteur en présence), il se forme, par fixation d'une molécule d'oxygène par molécule de phosphine, un ester (essentiellement $OP(C_2H_5)_2(OC_2H_5)$. Or Engler et Weissberg (1) supposent que cet ester a pris naissance à partir d'un peroxyde préalablement formé.

En ce qui concerne le sulfite de soude, il y a lieu de remarquer qu'au cours de son oxydation, on n'a jamais observé l'apparition de peroxyde; jusqu'ici, le sulfate de soude a été obtenu comme produit unique dans cette oxydation.

On peut enfin considérer comme quatrième type d'inducteur l'oxyde ou le carbonate céreux (2). Vis-à-vis d'un arsénite, ces substances se comportent comme le sulfite de soude. Mais si l'on se sert du glucose comme accepteur, ce dernier paraît en partie subir l'oxydation induite, tandis qu'une autre partie réduit à l'état céreux le composé cérique résultant de l'oxydation; dans ce cas, cet inducteur se comporte donc comme transporteur d'oxygène (3).

L'acide ascorbique paraît pouvoir être rangé parmi les inducteurs de cette espèce. Pour une concentration favorable en ions hydrogène, il peut induire l'oxydation de l'acide lactique (4).

A la suite de cette constatation, la question s'est posée de savoir si l'acide ascorbique pourrait rétablir la respiration normale dans les tissus des carcinomes (4). Comme cet acide oxydé peut être facilement réduit à nouveau, il pourrait servir de transporteur d'oxygène et peut-être remplir ce rôle dans l'organisme vivant.

Ber. deuts. chem. Ges., 31, 1898, p. 3055.

⁽²⁾ Job, Cpt. Rend. Acad. Sc., 434, 1903, p. 1052; Engler, Ber. deuts. chem. Ges., 36, 1903, p. 2642; 37, 1904, p. 49.

 ⁽³⁾ Voir aussi Goard et Rideal, Proc. Royal Soc., A, 105, 1924, p. 135.
 (4) W. P. Jorissen et A. H Belinfante, Chem Weekblad, 30, 1933, p. 618; Science, 79, 1934, no 2036.

Au cours des essais d'explication de l'oxydation induite et, en particulier, du fait de la fixation de quantités égales d'oxygène par l'inducteur et l'accepteur, s'est posée la question de la formation éventuelle d'une combinaison entre ces deux corps (1).

J. Böeseken (²) dans ses recherches sur l'oxydation catalytique des alcools au moyen de cétones photo-activées, arrive à la conclusion que l'oxydation de l'alcool en aldéhyde est précédée de la formation d'un complexe ternaire de deux molécules de cétone et d'une molécule d'alcool.

Une détermination des courbes de fusion du pipéronal avec l'anhydride acétique et de l'aldéhyde benzoïque avec l'anhydride acétique nous a montré qu'en présence de catalyseur, il peut se former une combinaison d'une molécule d'anhydride avec une molécule d'aldéhyde et aussi une combinaison de deux molécules d'anhydride avec une molécule d'aldéhyde (3).

Cependant, ces résultats ne démontrent pas que l'oxydation se fait par l'intermédiaire de ces combinaisons.

Peut-être des mesures de vitesses de réaction pourraient-elles donner ici une indication.

Différents chercheurs ont déterminé déjà des vitesses d'oxydation, qu'il s'agisse de mélanges gazeux homogènes (4), de mélanges liquides homogènes (4), ou de solides au contact de l'oxygène.

On peut se demander dans maints cas pour ces derniers, si c'est bien une vitesse d'oxydation qui a été mesurée, ou bien une vitesse de diffusion ou de dissolution de l'oxygène. Les seuls résultats utilisables sont ceux obtenus dans des conditions où la vitesse d'afflux de l'oxygène est très grande relativement à la vitesse de réaction, de sorte que dans des expériences sur des solutions, celles-ci soient continuellement saturées d'oxygène. De telles

(2) Ibid., 40, 1921, p. 433.

⁽¹⁾ W. P. Jorissen, Rec. Trav. chim. P.-B., 42, 1923, p. 857.

⁽³⁾ W. P. Jorissen et van der Beek, Rec. Trav. chim. P.-B., 43, 1924, p. 586; van der Beek, Ibid., 47, 1928, p. 301.

⁽⁴⁾ Voir notamment W. Reinders et S. Vles, Rec. Trav. chim. P.-B., 44, 1925, p. 1, 29 et 249; W. Reinders et P. Dingemans, Ibid., 53, 1934, p. 209, 231 et 239.

recherches sont naturellement de grande portée pour l'établissement et le contrôle de schémas d'oxydation.

Des mesures de vitesse ont aussi une grande signification lorsqu'on désire mesurer l'action d'accélérateurs ou de retardateurs d'oxydation; aussi lorsque l'on cherche à résoudre le problème très important de savoir à quelle partie d'une molécule se développe l'autoxydation ou l'action antioxygène (1).

Mais je crois pouvoir me borner à signaler seulement ici ce domaine de recherches.

Leiden, juin 1934.

⁽¹⁾ Voir notamment Staudinger, Ber. deuts. Chem. Ges., 46, 1913, p. 3530 et 3535; 58, 1925, p. 1075 et 1088; Raymond, Journ. chim. phys., 28, 1931, p. 316, 421 et 480.

DISCUSSION DU RAPPORT DE M. JORISSEN.

M. Hinshelwood. — Je voudrais ajouter au très beau rapport de M. Jorissen quelques remarques relatives à l'oxydation des deux isotopes de l'hydrogène (H₂ et D₂). Les expériences faites dans ce domaine permettent, en effet, de mettre en évidence le rôle joué par l'activation de chacun des deux constituants du système, à savoir l'oxygène et l'hydrogène. Dans le cas de la réaction homogène lente évoluant entre 500° et 600° on trouve que l'isotope léger H₂ réagit environ 2,5 fois plus vite que le deutérium D₂. Le rapport entre les deux vitesses de réaction 2,5

est approximativement égal à $e^{-\frac{\Delta Q}{RT}}$, où ΔQ représente la différence entre les énergies internes des deux isotopes au zéro absolu. Mais contrairement à ce qui se passe pour la réaction lente, l'explosion par diminution de pression se produit plus facilement avec le deutérium qu'avec l'hydrogène ordinaire. C'est-à-dire qu'il faut pour arrêter l'explosion une pression plus élevée dans le premier cas que dans le second. On sait que la limite supérieure de pression correspond à l'apparition d'un nombre de chocs ternaires suffisants pour empêcher la ramification des chaînes. La différence de comportement des deux isotopes dans l'explosion peut, en fait, s'expliquer quantitativement, en tenant compte exclusivement de l'inégalité des vitesses de translation moyenne des molécules H_2 et D_2 . La probabilité de rupture des chaînes paraît donc être la même dans les deux cas.

Voilà les faits. En ce qui concerne leur interprétation, bien que je n'ai aucune donnée précise concernant la nature des radicaux produits, je crois pouvoir avancer que le déclenchement de la réaction est dû à une activation de l'hydrogène. Si l'on adopte ensuite un mécanisme du type suivant :

On voit que la probabilité de début des chaînes et par conséquent aussi la vitesse de la réaction lente dépend de la force du lien entre les deux atomes d'hydrogène; elle est donc très différente suivant que l'on a affaire à H₂ ou à D₂. Par contre la probabilité de ramification des chaînes dépend de la force du lien entre deux atomes d'oxygène, et doit être à peu près la même dans les molécules D—O—O—D et H—O—O—H.

L'étude comparée de l'oxydation des deux isotopes apporte donc des arguments en faveur d'un mécanisme de réaction du type représenté ci-dessus.

M. Bodenstein. — Je voudrais d'abord féliciter chaleureusement M. Hinshelwood au sujet de ses belles recherches qui nous apportent des données précieuses pour l'établissement d'une théorie de l'explosion basée sur l'apparition des chaînes ramifiées.

Je dois cependant formuler des réserves au sujet de la réaction $HO_2 + H_2 \rightarrow H_2O_2 + H$; celle-ci se produit peut-être à température élevée, mais certainement pas à la température ordinaire. En effet, il est pratiquement certain que dans la réaction $H_2 + Cl_2 \rightarrow 2$ H Cl, la rupture des chaînes par l'oxygène fait apparaître le radical HO_2 (¹). Si ce dernier pouvait régénérer des atomes H en réagissant avec les molécules H_2 , les chaînes recommenceraient et il n'y aurait en définitive aucun arrêt de la réaction principale.

M. Norrish. — Je suis, comme M. Bodenstein, sceptique quant à l'intervention du radical HO_2 comme chaînon dans la réaction $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$ à haute température. Il y a quelque temps j'ai étudié la synthèse photochimique de l'acide chlorhydrique dans des mélanges de $H_2 + Cl_2 + O_2$ fortement éclairés par une lampe à vapeur de mercure, en élevant la température jusqu'à 400° (2). Dans ces conditions l'effet inhibiteur de l'oxygène s'est toujours manifesté. Toutefois dans les expériences de M. Hinshelwood la température était supérieure d'environ 150° à celle que j'ai atteinte. Il est donc possible que la réaction

⁽¹⁾ Voir la discussion du rapport Bodenstein.

⁽²⁾ R. G. W. NORRISH, Proc. Roy. Soc., A, 135, 1932, p. 334.

soit apparue chez lui, mais les expériences dont je viens de parler montrent qu'elle ne se produit certainement pas d'une façon appréciable, en dessous de 400°.

M. Briner. — Dans les rapports si intéressants de MM. Wieland et Jorissen, il a été question à plusieurs reprises de divers catalyseurs d'autoxydation. Permettez-moi de mentionner le rôle d'agent de mobilisation d'oxygène que peut jouer l'ozone dans ces phénomènes. Il a été reconnu il y a quelques années déjà dans le cas de l'oxydation des aldéhydes (1) et des sulfites (2). Voici comment il s'est manifesté dans nos essais. Si l'on fait circuler à travers une solution d'aldéhyde benzoïque, dans un solvant peu attaquable un courant d'oxygène ozonisé, on retrouve une bonne partie de l'ozone dans les gaz sortants. Il est assez singulier que malgré l'aptitude de l'aldéhyde à s'oxyder et l'intensité de l'action oxydante de l'ozone ce dernier ne soit pas entièrement détruit. Or, en fait, l'aldéhyde s'oxyde, et beaucoup plus rapidement qu'en l'absence d'ozone, preuve en est la forte production d'acide benzoïque et perbenzoïque, mais cette oxydation a lieu aux dépens, non pas de l'ozone, mais de l'oxygène dont les molécules ont été mobilisées et qui n'auraient pas réagi si elles avaient été seules. Des mesures quantitatives ont, en effet, montré que les quantités d'oxygène fixées en supplément du fait de la présence de l'ozone sont de beaucoup supérieures à l'oxygène contenu dans l'ozone absorbé.

Entre autres constatations, nous avons reconnu que, dans le cas des mélanges d'oxygène et d'ozone, l'action mobilisatrice augmentait avec l'élévation de la température (comme la vitesse d'oxydation), la dilution de l'ozone et le débit du mélange gazeux. Par contre, lorsqu'on opère avec un mélange d'ozone et d'azote ne renfermant que très peu d'oxygène, l'ozone tend

E. BRINER, A. DEMOLIS et H. PAILLARD, C. R. Soc. Phys. Gén., 48, 1931, p. 77; Helv. Acta., 14, 1931, p. 794; 15, 1931, p. 201; Journ. Chim. Phys., 29, 1932, p. 339; F. G. FISCHER, H. DULL et J. L. Volz, Lieb. Ann. d. Chem., 486, 1931, p. 80.

⁽²⁾ E. Briner, S. Nicolet et H. Paillard, Helv. Acta., 14, 1931, p. 804;
E. Briner et H. Biederman, Helv. Acta., 15, 1932, p. 1227; 16, 1933,
p. 548.

à réagir à raison d'un atome d'oxygène par molécule d'ozone consommée. Dans le cas de l'aldéhyde benzoïque dissous, on trouve, dans ces conditions, beaucoup moins d'acide perbenzoïque formé qu'au cours de l'autoxydation par l'oxygène seul. En l'absence d'oxygène on aurait

$$C_6H_8COH + O_3 \rightarrow C_6H_8CO_2H + O_2$$

et c'est l'oxygène moléculaire qui est responsable de la formation de l'acide perbenzoïque. On sait par les recherches de M. Jorissen et de ses collaborateurs que cet acide peut être produit avec des rendements de plus de 60 pour 100 par autoxydation de la benzal-déhyde. C'est là un fait favorable à l'hypothèse d'une réaction primaire d'addition de la molécule O₂ à la molécule d'aldéhyde.

Au sujet du mécanisme de cette action particulière de l'ozone, diverses possibilités ont été envisagées, sur lesquelles il nous paraît inutile d'insister ici, avant d'être fixé par d'autres essais. Cependant ont doit admettre que comme cela a lieu pour les catalyseurs d'autoxydation, il se produit des chaînes de réactions. On s'explique dès lors que l'action de l'ozone soit d'autant plus intense qu'il est plus dilué dans l'oxygène et que le gaz circule plus rapidement. Les chaînes sont alors plus longues et l'ozone est mieux utilisé. Parmi les corps intermédiaires de l'autoxydation figure généralement un composé répondant à la formule brute de l'acide perbenzoïque, mais auquel on attribue une constitution peroxydique particulière.

Comme M. Chavanne (1), je pense qu'il n'est pas absolument nécessaire d'avoir recours à des constitutions spéciales pour expliquer une activité élevée. On dit que les durées de vie des formes actives sont trop courtes pour rendre compte des phénomènes constatés. Or si la persistance des atomes et des molécules d'activation est généralement très courte, comme c'est le cas pour les états d'activation de Bohr dans les atomes, on a enregistré souvent des états d'activation métastables de durée beaucoup plus grande. Dans ces états des atomes réputés inertes au point de vue chimique, l'atome d'hélium par exemple, sont capables

⁽¹⁾ Voir la discussion du rapport Wieland.

de former avec d'autres atomes des groupements, il est vrai très instables.

Mais quels que soient les états intermédiaires (molécules actives, radicaux libres ou atomes), il est nécessaire de disposer, au début des chaînes, d'une énergie. Or celle-ci provient en partie tout au moins des chaleurs de réaction, et sera donc plus grande si l'on remplace comme oxydant l'oxygène pur par de l'oxygène ozoné.

Dans d'autres oxydations, qui ne sont pas des réactions en chaîne, l'ozone intervient stœchiométriquement, son action sur le peroxyde d'azote par exemple peut être représentée par l'équation

$$N_2 O_4 + O_3 \rightarrow N_2 O_5 + O_2$$
.

Nous sommes précisément en train d'établir que dans cette réaction il n'y a pas d'action mobilisatrice d'oxygène par l'ozone. Cette action serait liée à des réactions en chaîne, de même que, comme l'a montré M. Bodenstein, l'action de l'humidité (1).

L'action de l'ozone dans les phénomènes d'autoxydation nous a paru assez importante pour mériter d'être mentionnée dans ce débat.

M. Jorissen. — Si je ne me trompe c'est Semenoff qui a le premier utilisé de petites quantités d'ozone pour amorcer les chaînes de réactions entre le soufre et l'oxygène. Les expériences de M. Briner concernant l'oxydation de la benzaldéhyde ont-elles été faites à l'obscurité ou à la lumière?

M. Briner. — L'action de l'ozone a été étudiée dans l'obscurité, à la lumière ordinaire et à la lumière ultraviolette. Nous n'avons pas constaté de différence entre les phénomènes se passant dans l'obscurité et à la lumière ordinaire. Avec un éclairage ultraviolet qui, comme M. Bäckström l'a montré, accélère les autoxydations, l'ozone ajoute son effet à celui des radiations (²).

⁽¹⁾ Cf. M. Bodenstein, Zeitsch. phys. Chem., B., 20, 1933, p. 451; Ibid., 21, 1933, p. 469.

⁽²⁾ E. Briner et H. Biedermann, Recherches sur le rôle de l'ozone comme catalyseur d'oxydation. VI Action des diluants de l'ozone, de la lumière et des catalyseurs d'autoxydation (Helv. Act., VI, 1933, p. 119).

M. Norrish. — Je crois intéressant de signaler ici que nous avons fait des expériences sur l'oxydation de la formaldéhyde en présence d'ozone et qu'elles conduisent à des résultats tout à fait analogues à ceux qu'a obtenus M. Briner dans le cas de la benzaldéhyde. Comme je l'ai déjà mentionné hier, à 100°, l'addition d'une trace d'ozone à un mélange équimoléculaire d'oxygène et de formaldéhyde gazeux, déclenche la réaction d'oxydation couplée avec une polymérisation partielle de la formaldéhyde. Les résultats obtenus avec l'ozone sont à peu près identiques à ceux que nous avions trouvés en éclairant un mélange analogue de formaldéhyde et d'oxygène au moyen d'une lampe à vapeur de mercure. Je crois donc, comme M. Briner, que l'ozone agit ici en déclenchant des chaînes de réactions, mais je ne vois pas bien comment il explique la propagation de celles-ci.

Si j'ai bien compris il admet comme processus primaire :

$$R - COH + O_3 \rightarrow R - CHO_2 + O_2^*$$
 (1).

Mais qu'arrive-t-il ensuite ?

M. Briner. — Pour expliquer l'action de l'ozone, qui doit certainement s'exercer par des réactions en chaîne, sans faire intervenir des radicaux plus ou moins hypothétiques, on pourrait supposer que l'énergie nécessaire à l'activation se trouve constamment transférée à de nouvelles molécules d'oxygène arrivant par la circulation même du gaz dans la solution d'aldéhyde, selon les processus

M. Norrisu. — Comme je l'ai déjà dit à propos du rapport de M. Wieland, la propagation de chaînes par l'intermédiaire

⁽¹) Le signe ★ indique qu'il s'agit d'une molécule activée.

de molécules « chaudes » me paraît extrêmement difficile à comprendre dans le cas des solutions. Il semble, en effet évident, d'après la théorie cinétique des fluides, que les molécules doivent céder très rapidement leur supplément d'énergie au solvant, et que la probabilité des chaînes soit dans ces conditions extrêmement faible.

M. Briner. — Je ne vois pas du tout pourquoi les molécules du solvant ne pourraient intervenir elles aussi comme transporteurs d'énergie dans les chaînes que j'ai représentées plus haut. Une interprétation comme la mienne trouverait peut-être un appui dans le fait que l'action mobilisatrice exercée par l'ozone augmente comme la probabilité du transfert avec la concentration de l'oxygène et avec la vitesse de circulation du gaz à travers les solutions.

Au sujet de l'action de l'oxygène ozoné sur l'aldéhyde formique en solution aqueuse, nous avons constaté qu'elle donnait de l'acide formique, mais avec une forte proportion d'aldéhyde polymérisée, dont la formation est déclenchée par l'oxydation.

M. Chavanne. — A l'occasion du beau rapport où M. Jorissen a considéré à divers points de vue, l'oxydation lente, je désirerais dire quelques mots d'observations et d'expériences faites dans mon laboratoire au cours de ces dernières années par divers collaborateurs et par moi-même, relatives à des oxydations spontanées qu'on pourrait qualifier de très lentes. Ces expériences offrent l'intérêt de montrer la fragilité des liaisons C — H et des liaisons simples de carbone à carbone dans des composés où elle était peu soupçonnée, des hydrocarbures saturés cycliques.

L'origine de ces expériences se trouve dans l'observation de l'altération spontanée de divers diméthylcyclohexanes conservés depuis longtemps au contact de l'air, altération révélée par une variation considérable de la T.C.S. avec l'aniline. Disposant au moment de cette observation d'un hydrocarbure cyclique saturé, fraîchement préparé à l'état de pureté, le diméthylcyclopentane 1.3, on l'a mis en observation dans un espace clos où les variations de pression pouvaient être suivies au manomètre. Après quelques jours, commence à se marquer sans conteste une

diminution de pression qui va s'accélérant; finalement s'établit une pression résiduelle fixe, correspondant à quelques dizaines de millimètres de mercure. Elle tient à la formation de produits gazeux d'oxydation, mais il n'y a plus que quelques millièmes d'oxygène dans le gaz résiduel. L'hydrocarbure saturé absorbe O₂ de façon pratiquement complète, sinon rapide (en quelques mois). Le liquide oxydé donne des réactions des peroxydes. Cette réaction doit être attribuée à des individus non identifiés, mais en tout cas peu volatils et assez robustes, car un séjour de 20 heures à 100° du résidu de la distillation de l'hydrocarbure en excès ne cause pas la disparition totale des réactions peroxydiques. Le liquide contient aussi des cétones aliphatiques méthylées à sept atomes de carbone. Dans le cas du diméthyl-1.4-cyclohexane l'oxydation spontanée à la température ordinaire est marquée par la formation de carbinols cycliques tertiaires.

Après ces observations à la température ordinaire, des expé-

riences ont été conduites en chauffant l'hydrocarbure à des températures plus élevées, mais ne dépassant jamais beaucoup 1000, et restant toujours inférieures au point d'ébullition de l'hydrocarbure étudié. Elles ont été faites avec des hydrocarbures cyclopentaniques et cyclohexaniques à chaînes latérales, de façon à étudier l'influence du cycle, du nombre, de la longueur, de la position relative des chaînes latérales et aussi de la configuration spatiale sur le phénomène d'oxydation lente. Voici les résultats principaux de cette étude. La condition nécessaire et suffisante pour qu'on observe dans ces conditions ces phénomènes d'oxydation spontanée est qu'il existe des groupes CH tertiaires dans le cycle : les hydrocarbures 1.1.diméthylés ne s'oxydent pas. Dans nos expériences on pourrait fixer, de 1/2 à 1 moléculegramme par molécule-gramme d'hydrocarbure, l'oxygène mis en œuvre. Il y a toujours formation de produits gazeux qui sont dans l'ordre des concentrations décroissantes CO, H, CO. Les produits non gazeux forment, l'eau mise à part, deux groupes; il y a des composés où le cycle est conservé et qui sont des carbinols et diols cycliques tertiaires formés par insertion d'oxygène dans les liaisons C-H (c'est une hydroxylation) et, d'autre part, il y a formation de produits d'ouverture du cycle : cétones aliphatiques, isomères des carbinols précédents et des acides à fonction cétonique, formés par rupture entre le carbone du groupe C - H du cycle et un atome de carbone contigu du cycle; enfin on trouve les produits d'oxydation des divers composés précédents. Le cycle pentagonal favorise la formation des cétones aliphatiques $C_{n-1} H_{2n}$. CO; avec le cycle hexagonal où la formation des carbinols est en général prépondérante, la fragilité du cycle se révèle, lorsque les deux chaînes latérales sont en ortho, par la formation de dicétones (diacétylbutane pour l'ortho diméthyleyclohexane).

Les cétones aliphatiques ne sont apparemment pas des produits d'isomérisation des carbinols cycliques; la scission cétonique de ceux-ci n'a jamais été obtenue dans les conditions où Grignard l'a observée pour les carbinols tertiaires acycliques, et d'autre part l'oxydation spontanée du carbinol dans les conditions où s'est faite celle de l'hydrocarbure n'entraîne pas cette isomérisation; il n'est cependant pas certain que l'oxydation suive deux voies différentes, car le carbinol naissant dans un état activé peut avoir des propriétés que n'a pas le carbinol ordinaire. En tout cas il paraît impossible que l'on puisse considérer dans les conditions expérimentales choisies, l'hydroxylation du groupe CH - comme un processus direct; la molécule d'oxygène doit s'insérer d'abord sous forme de peroxyde et celui-ci évoluer ensuite. La formation des autres produits organiques liquides ou solides, qui ont été isolés, s'interprête aisément; la suite des réactions qui conduisent aux gaz CO2, O2, H2 apparaît moins évidente.

L'accélération de la réaction spontanée après une période d'induction me paraît devoir être expliquée par la formation de composés aldéhydiques qui, par l'intermédiaire de peroxydes, produiraient une oxydation plus rapide de l'hydrocarbure.

M. Briner. — La production d'hydrogène dans les oxydations étudiées par M. Chavanne me paraît devoir retenir l'attention. Elle peut être en rapport avec la formation intermédiaire de peroxydes au cours des oxydations lentes observées par M. Chavanne, par Mondain-Monval et d'autres collaborateurs. Je vou-

drais rapprocher cette formation de celle que nous avons observée dans l'évolution de certains ozonides (1).

Lorsque l'on ozonise l'éthylène on obtient de l'ozonide d'éthylène qui réagit avec l'eau suivant l'équation

$$C_2H_1O_3 + H_2O \rightarrow H_2C=O=O=CH_2,$$

 $OH OH$

en donnant du dioxyméthylperoxyde, corps découvert par MM. Wieland et Wingler qui l'ont obtenu par l'action du peroxyde d'hydrogène sur l'aldéhyde formique; le peroxyde se décompose ensuite en donnant de l'acide formique et de l'hydrogène:

$$\begin{array}{ccc} H_2C-O-O-GH_2 & \rightarrow & 2\,H\,CO_2\,H + H_2. \\ \downarrow & & \downarrow \\ O\,H & O\,H \end{array}$$

Nous n'avons pas été peu étonnés de trouver de l'hydrogène parmi les produits de la réaction de l'éthylène sur l'ozone. Elle s'explique par la formation intermédiaire de ce peroxyde que nous avons pu identifier. Dans ce cas il peut en être de même de la formation d'hydrogène dans les oxydations lentes.

M. Chavanne. — J'ai suivi avec beaucoup d'intérêt les travaux de M. Briner sur l'action de l'ozone sur les éthyléniques et j'ai dans une de mes publications (²) envisagé l'hypothèse de formation de H₂ par l'intermédiaire du peroxyde de dihydroxyméthyle HO CH₂.O.O.CH₂ OH.

(1) BRINER et P. Schnorf, Helv. Act., 12, 1929, p. 154.

⁽²⁾ G. Chavanne et M^{11e} Bode, Bull. Soc. chim. Belg., 34, 1930, p. 206; Journ. Amer. chem. Soc., 52, 1930, p. 1609.

bures étudiés par M. Chavanne ne paraît pas à première vue d'accord avec l'hypothèse d'un processus primaire conduisant à un peroxyde. On pourrait cependant admettre que le peroxyde

primaire s'hydrolyse suivant la réaction
$$\begin{array}{c|c} CH_3 & \\ CH_3 & O \\ O - OH & OH \\ & + HOH \end{array} \rightarrow \begin{array}{c|c} CH_3 & \\ O + H_2O_2 & \\ & + H_2O_2 \end{array}$$

et que dans le cas des cyclopentanes le phénomène soit accompagné d'une ouverture de cycle.



COMBUSTIONS EN PHASE GAZEUSE

PAR M. W. A. BONE

A. - Introduction.

Ce rapport, comme l'indique son titre, a trait aux combustions en phase homogène, au cours desquelles un gaz combustible réagit avec l'oxygène sans l'intervention d'aucun corps solide, sauf peut-être, incidemment, des parois du récipient contenant le système gazeux étudié. En d'autres termes, on a exclu de ce rapport les combustions catalytiques ou, comme on les appelle encore, les « combustions de surface », localisées à la surface de séparation du gaz et d'une phase solide.

Les combustions en milieu gazeux englobent tous les phénomènes observés dans les conditions aussi variées que celles réalisées:

- 10 Dans les combustions lentes sans flamme;
- 2º Dans l'amorçage et la propagation des flammes, y compris le développement des explosions dans ces systèmes;
- 3º Dans la phase culminante de l'explosion, c'est-à-dire dans la détonation finale.

Récemment, on a encore incorporé à ce domaine nos connaissances relatives aux explosions produites sous des pressions initiales très variables, pouvant atteindre un millier d'atmosphères, et présentant des maxima momentanés de pression allant jusqu'à une dizaine de milliers d'atmosphères. Il est donc indiqué, pour la commodité de l'exposé, de subdiviser le sujet en chapitres correspondants à ces diverses types de combustion. D'autre part, quoique le sujet englobe la façon de se comporter d'un grand nombre de gaz combustibles, certains d'entre eux n'ont été que peu étudiés jusqu'ici, et il convient, dans un rapport de caractère général tel que celui-ci, de porter surtout l'attention sur les gaz qui, comme l'hydrogène, l'oxyde de carbone et les hydrocarbures, ont été le mieux étudiés expérimentalement, et de ne parler des autres qu'incidemment.

Il est généralement admis aujourd'hui que les réactions exothermiques se poursuivant au cours des combustions gazeuses requièrent : 10 une « activation » préalable de l'une ou de plusieurs des substances réagissantes, les amenant à un degré défini d'excitation, et 2º une « désactivation » subséquente des molécules très riches en énergie produites par la réaction. Cette désactivation peut s'effectuer de deux façons différentes : a, par chocs contre les parois du récipient ou par chocs inélastiques avec d'autres molécules convenables, l'excès d'énergie interne étant alors utilisé à augmenter l'énergie cinétique du système ou bien dissipé par émission de radiations caractéristiques (phénomène connu sous le nom de chemiluminescence); b, par transfert de l'énergie d'activation à une autre molécule de l'une des substances réagissantes, ce qui l'amène à un niveau d'excitation suffisant pour qu'elle puisse continuer la réaction. C'est la conception des réactions « en chaîne », qui joue un rôle dominant dans les publications actuelles sur ce sujet.

B. — COMBUSTION LENTE.

Combustion lente. — La transformation chimique se produisant dans un mélange gazeux inflammable peut être étudiée à une température légèrement inférieure au point d'inflammation. Ainsi, par exemple, dans le mélange provenant de l'électrolyse de l'eau, la combinaison est déjà aisément observable à 450° environ, et dans certains mélanges d'oxygène et d'hydrocarbures à des températures encore plus basses (à 300° par exemple dans le cas de l'oxygène et de l'éthane). A ces basses températures, la vitesse d'oxydation est pourtant trop faible pour qu'il y ait accumulation de chaleur dans le système, de sorte que la réaction ne se propage pas spontanément. Mais si l'on élève la température

de façon que la vitesse de dégagement de chaleur soit supérieure à la vitesse de sa dissipation, la transformation avance d'elle-même et se trouve rapidement accélérée jusqu'à ce que se produise l'inflammation. Le court intervalle de temps qui sépare la combustion lente initiale, qui ne se propage pas spontanément, et l'apparition de la flamme peut être appelé phase préinflammatoire de la combustion.

Périodes d'induction et de réaction. — Beaucoup de combustions lentes (mais pas toutes) sont précédées d'une « période d'induction » déterminée, dont la durée — de même que celle de la période de réaction subséquente — dépend de la composition, de la température et de la pression du système réagissant. Ainsi, par exemple, dans le cas du mélange ${}^{2}\text{CH}_{4} + \text{O}_{2}$, les durées suivantes ont été observées par moi-même et mes collaborateurs (¹).

a. - Sous 760 mm/Hg.

		0.	
	435°	112	4470
Période d'induction	11	5	4 minutes
Période de réaction	150	65	36 »
b. — A 4	47"+		
Pression	575	706	770 mm/Hg
Période d'induction	12	10	4 minutes
Période de réaction	270	160	36 #

Dans les expériences effectuées à 447° et sous la pression atmosphérique, les périodes d'induction et de réaction ont varié également avec la composition du mélange de méthane et d'oxygène :

Rapport CH4: O2.				2:1.	1:1.	1:2.
Période d'induction	en	minutes	 	3,5	10	18
Période de réaction	10	30	 	35	400	(2)

Une étude détaillée de la période d'induction dans le mélange 2CH₄ + O₂, à 400°C. et sous la pression atmosphérique,

⁽¹⁾ Proc. Royal Soc., A, 134, 1931, p. 578.

⁽²⁾ Trop longue pour être mesurée.

effectuée récemment dans mon laboratoire, a montré que, malgré l'absence de toute variation sensible de la pression, la période d'induction est caractérisée par l'accumulation très faible mais mesurable de vapeur de formaldéhyde (il est possible qu'il se forme aussi de l'alcool méthylique). Il a été prouvé, d'autre part, que la durée de la période d'induction est à peine influencée par un chauffage préalable et prolongé, à la température de l'expérience, des deux gaz séparés. Apparemment, dans des cas de ce genre, l'induction dépend plutôt de la formation dans le système de petites quantités de produits primaires ou intermédiaires (probablement « excités ») que d'une excitation thermique préalable des molécules de départ. Quoique d'autres exemples aient été étudiés en détail, il manque encore une base expérimentale suffisante pour établir une théorie générale de la période d'induction.

C. — PÉRIODE PRÉINFLAMMATOIRE.

Période préinflammatoire et flammes dites de phosphorescence ou froides. - La courte période préinflammatoire, entre la combustion lente et l'inflammation proprement dite, est une phase importante de la transformation se poursuivant dans un milieu gazeux inflammable. L'étude de cette phase est encore très incomplète, et il reste à combler de larges lacunes dans ce domaine. En 1907, Smithells (1) a attiré l'attention sur le fait que dans beaucoup de cas un mélange inflammable devient progressivement luminescent à mesure qu'on le chauffe et que se produit l'induction de la combinaison chimique. Il a comparé ce phénomène à la phosphorescence du phosphore dans l'air, qui commence à 7º, soit bien au-dessous de la température à laquelle a lieu l'inflammation (60°), et il a exprimé l'idée qu'en réalité la combustion phosphorescente est un prélude normal aux flammes ordinaires. Il existe pourtant une grande divergence d'opinions entre les principaux auteurs sur la question de savoir si le passage de la phosphorescence à la flamme ordinaire est brusque ou bien si ce passage ne constitue que le terme d'une évolution continue

⁽¹⁾ SMITHELLS, Presidential Address to Section B of the British Association, Brit. Ass. Report, 469 (Leicester, 1907).

mais rapide. On pourrait sans doute départager ces deux points de vue en cherchant si la flamme peut ou non se propager indéfiniment à travers le système, c'est-à-dire indépendamment et loin de sa source ou de son point de départ.

Il est certain qu'on se trouve en présence d'une telle combustion phosphorescente dans le cas de la «gaine» ou auréole qui se forme autour d'une flamme introduite dans un mélange de gaz inflammable et d'air contenant un peu moins de gaz combustible qu'il est nécessaire pour rendre le mélange explosif (phénomène employé pour déceler et estimer le grisou dans l'atmosphère des mines de charbon). En 1922, A. G. White (1), en étudiant l'inflammation des mélanges d'air et d'éther à la température ordinaire et sous la pression atmosphérique, a observé deux intervalles distincts de la composition du mélange pour lesquels il y a propagation horizontale de la flamme (notamment 1,88 à 9,45 et 19,0 à 34 pour 100 de vapeur combustible), séparés par une région pour laquelle cette propagation n'a pas lieu, l'intervalle supérieur correspondant aux « flammes froides » de combustion incomplète. Les recherches récentes de D. T. A. Townend et de ses collaborateurs, relatives à l'influence de la pression sur les températures d'inflammation des mélanges d'hydrocarbures et d'air (2), ont mis en relief l'importance que présentent à ce point de vue les « flammes froides » et le fait qu'elles sont caractérisées par l'accumulation rapide et notable de produits intermédiaires de la combustion (d'aldéhydes par exemple).

Déjà en 1880, Mallard et Le Chatelier (3) ont observé que lorsqu'on introduit un mélange explosif de méthane et d'air dans un récipient en porcelaine préalablement évacué et chauffé à température suffisamment élevée, la flamme n'apparaît qu'avec un certain retard pouvant atteindre 10 secondes. Taffanel et Le Floch (4) ont montré ensuite, en 1913, que dans ces conditions le retard à l'inflammation est un phénomène général pour tous les mélanges explosifs. Plus récemment, H. B. Dixon (5) a attiré

Journ. Chem. Soc., 121, 1923, p. 2561.

⁽²⁾ Proc. Royal Soc., A, 143, 1933, p. 168; Journ. Chem. Ind., 53, 1934.

⁽³⁾ Annales des Mines, 6º série, 8, 1883, p. 289-295.

⁽⁴⁾ Cpt. Rend. Acad. Sc., 136, 1913, p. 1544; 157, 1913, p. 469.

⁽⁵⁾ Trans. Far. soc., 22, 1926, p. 267.

l'attention sur l'importance pratique de ce fait dans les déterminations des points d'inflammation. En effet, la température à laquelle doit être porté le mélange gazeux pour amener l'inflammation est d'autant plus basse que le retard en question est plus grand. Ainsi, par exemple, avec le méthane et l'air (ou l'oxygène) sous la pression atmosphérique, Dixon a observé les températures d'inflammation suivantes, en utilisant son appareil « à tubes concentriques », dans lequel le gaz combustible et l'air (ou l'oxygène) sont chauffés séparément à la température des parois avant de se mélanger :

Retard	Méthane dans	
en secondes.	l'air.	l'oxygène.
0,5	- 0	670
0,6	746	676
1,0	728	657
2,0	710	641
3,0	694	629
10,0	657	602

Il est donc préférable, dans les appareils de sécurité, de considérer toujours comme point d'inflammation réel la température minimum à laquelle il faut porter au préalable le mélange gazeux étudié pour provoquer son inflammation éventuelle après un intervalle de temps illimité, plutôt que la température qu'il faut atteindre pour assurer l'inflammation instantanée.

D. - PHÉNOMÈNE D'INFLAMMATION.

L'inflammation d'un mélange explosif peut être effectuée de diverses façons, par exemple : 1º en l'introduisant dans un récipient porté à température suffisamment élevée, ou en l'amenant au contact d'une flamme ou d'une surface incandescente; 2º par compression adiabatique; 3º au moyen d'une étincelle électrique de puissance suffisante. Mais tandis que dans les deux premiers cas les facteurs agissants sont probablement avant tout de nature thermique (quoique dans le premier cas les « radiations » peuvent agir également), on a réuni à présent de nombreuses observations indiquant que dans l'inflammation par étincelle les gaz réagissants peuvent être aussi « excités » électriquement.

a. Inflammation thermique. - Il est généralement admis aujourd'hui que l'inflammation d'un mélange gazeux explosif dépend de plusieurs facteurs différents, de sorte qu'il n'est plus permis de considérer sa température d'inflammation comme une constante physique bien définie. Il est pourtant toujours possible de déterminer, dans des conditions données, la température la plus basse à laquelle le mélange étudié s'enflamme quasi instantanément ou après un temps illimité. D'autre part, l'inflammation vraie, dans n'importe quelles conditions, implique que la flamme se propage indéfiniment à travers le milieu, indépendamment et loin de la source originelle d'ignition. L'inflammabilité apparaît ainsi comme une propriété du milieu lui-même, dépendant uniquement de sa température, de sa pression et de sa composition, mais indépendante de la forme et des dimensions du récipient qui le contient. De plus, tandis qu'on parle quelquefois de la « température d'inflammation » de tel ou autre gaz dans l'air (ou dans l'oxygène) sous la pression atmosphérique, en toute rigueur cette expression ne devrait jamais s'appliquer qu'à tel ou autre milieu inflammable, et cela toujours en relation avec une pression et un « retard » déterminés. En fait, la température minimum à laquelle se produit l'inflammation d'un milieu donné ne peut être définie qu'en précisant les conditions particulières dans lesquelles a eu lieu le chauffage préalable de ce milieu.

La température d'inflammation d'un milieu donné, dans des conditions déterminées, peut être considérablement modifiée par la présence d'impuretés, même en proportions minimes. Ainsi, par exemple, H. B. Dixon (¹) a observé en 1927 qu'il suffit d'ajouter 0,7 pour 100 de peroxyde d'azote à certains mélanges de méthane et d'air pour abaisser leur température d'inflammation de 750° à 600°, mais que cet effet décroît quand on augmente la teneur en peroxyde et devient finalement nul pour 2 pour 100 d'impureté. De même, C. N. Hinshelwood (²) a trouvé que l'addition de 0,03 à 2,6 pour 100 de peroxyde d'azote produit l'inflammation instantanée du « gaz électrolytique » à 410°, tandis que normalement la réaction est extrêmement lente à cette température.

⁽¹⁾ Trans. Inst. Min. Eng., 80, 1930-1931, p. 21.

⁽²⁾ Proc. Royal Soc., A, 124, 1929, p. 219.

10. . . .

H. B. Dixon et ses collaborateurs, en utilisant leur appareil « à tubes concentriques », ont observé les températures d'inflammation suivantes de l'hydrogène et du méthane dans une atmosphère d'air ou d'oxygène :

TABLEAU I.

Températures d'inflammation de l'hydrogène sous différentes pressions, en degrés centigrades.

Retard				*	z. Dans	l'air :					
en sec.	75mm,	100mm,	200	400mm,	600mm+	760mm.	1000===,	2atm.	Satm.	5aim.	Jacm.
0,5	502	515	553°	594°	620	630°	632	628	624	618	611
5	-	-	541	572	585	588	592	591	591	590	589
15	-	-	-	563	570	572	573	572	567	565	562
Detand				b. 1	Dans l'e	oxygène	::				
Retard ensec.	75 ^{mm} ,	100mm.	150mm.	200mm.	400mm.	760mm.	Jahm.				
0,5	500	512	533°	550	591	625	618"				
5	-	-	-	539	566	588	565				

Températures d'inflammation du méthane sous différentes pressions, en degrés centigrades.

575

546

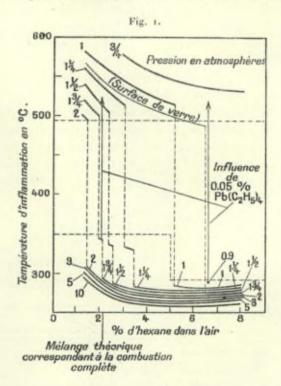
561

a. Dans l'air : Retard 100mm, 200mm, 400mm, 600mm, 760mm, 1520mm, en sec. 788 815 765 753 746 722 705 683 679 677 697 666 697 664 659 657 b. Dans l'oxygène :

536

Datand				9,	o. Dans l'oxygen			
Retard ensec.	75mm.	100mm.	200	400mm.	600^{mm_+}	760mm,		
0,5	727	728	732	720	696°	670		
5	-	642	633	625	621	619		
10	-	633	621	611	604	603		

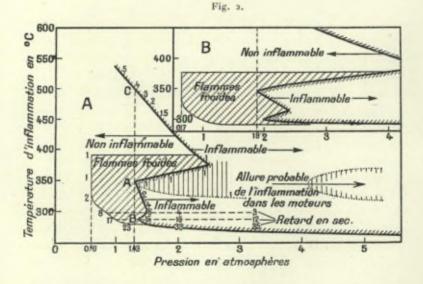
On voit qu'il y a pour chaque gaz et pour une vitesse de chauffage donnée une certaine pression correspondant à la température d'inflammation la plus élevée (1000mm environ pour l'hydrogène, moins de 100mm pour le méthane dans l'air). Il y a lieu de signaler ici un travail important publié récemment par D. T. A. Townend et ses collaborateurs, concernant l'influence de la pression sur la température d'inflammation des mélanges d'hydrocarbures et d'air. Ce travail, indépendamment de son intérêt théorique, constitue une contribution directe au problème



du « cognement » dans les moteurs à essence. Les expériences ont porté sur les mélanges explosifs d'air avec le propane, le butane et l'isobutane, le pentane, l'hexane, l'heptane, l'octane et l'isooctane. Dans chacun de ces cas, les températures d'inflammation s'abaissent quand on élève progressivement la pression de 1 à 15 atmosphères, et l'on observe deux régions bien distinctes de températures d'inflammation, séparées par un intervalle de températures dans lequel il n'y a pas d'inflammation. C'est ce que représentent les diagrammes de la figure 1, qui résument les résultats obtenus avec les mélanges d'air et d'hexane.

Sous des pressions inférieures à 3/4 d'atmosphère, le point d'inflammation de tous les mélanges tombe dans la région supérieure des températures, au-dessus de 490°; pour des pressions supérieures à 3 atmosphères, dans la région inférieure, au-dessous de 350°; pour les pressions intermédiaires, les températures d'inflammation se placent soit dans la région supérieure, soit dans l'inférieure, suivant la composition du mélange. L'addition d'une substance supprimant les « cognements », par exemple du tétraéthyle de plomb, produit le déplacement de la température d'inflammation, entre certaines limites de pression, de la région inférieure vers la région supérieure.

L'étude de l'influence qu'exerce sur les points d'inflammation des mélanges explosifs une augmentation progressive de la pression initiale s'est montrée particulièrement instructive. Les courbes des figures 2A et B indiquent les résultats obtenus avec l'air contenant respectivement 3,1 et 1,8 pour 100 d'hexane.



On a trouvé qu'il était important de distinguer entre deux modes d'inflammation : a, sous forme de flamme froide, et b, l'inflammation proprement dite. Les flammes froides se manifestent par le passage de lentes lueurs bleuâtres, accompagnées d'une faible

mais rapide élévation de pression, et les produits gazeux qui se forment, sont riches en composés intermédiaires de caractère nettement aldéhydique. Dans le cas de l'inflammation vraie, il y a émission de lumière blanche très vive, accompagnée d'une augmentation de pression plus notable, et les produits de l'explosion sont pratiquement exempts de substances intermédiaires oxygénées.

Les flammes froides ont été observées entre les limites de température et de pression indiquées par les surfaces hachurées obliquement. Avec le mélange à 3,1 pour 100 d'hexane (fig. 2A), sous des pressions inférieures à 1,3 atmosphère (pression critique de transition), l'inflammation vraie se produit dans la région des températures élevées, au-dessus de 405°. Sous 1,3 atmosphère. elle est également possible à 350°, mais non pas entre 350 et 495°. L'augmentation de la pression élargit ensuite la région inférieure des températures d'inflammation, et à partir de 1,35 atmosphère commence une nouvelle région à 2000. Si l'on continue à élever la pression, les deux régions inférieures se réunissent, et au-dessus de 2,6 atmosphères l'inflammation devient possible à toute température supérieure à 2730. Il y a ainsi, pour l'inflammation vraie, deux minima de pression dans la région inférieure des températures. Ce type de courbes des points d'inflammation est caractéristique pour les paraffines supérieures.

Il apparaît à présent que le « cognement » des moteurs à combustion interne dépend d'une compression assez forte pour amorcer spontanément l'inflammation vraie dans la région inférieure des températures, correspondant aux températures de travail des mélanges comprimés d'air et d'essence.

L'interprétation des phénomènes observés au cours de ces recherches semble devoir être rattachée à l'influence qu'exerce la pression sur la durée de vie de certains produits d'oxydation qui se forment transitoirement dans la combustion de l'hydrocarbure. Il en sera question dans la suite.

 b. Inflammation électrique. — W. M. Thornton (1), qui a effectué les premières expériences systématiques sur l'inflammation par

⁽¹⁾ Inst. Min. Eng., 145, 1913. INSTITUT SOLVAT (CHIMIB).

étincelle, a montré en 1913 qu'à chaque condition donnée de la décharge (au point de vue des électrodes, du type de la décharge, du voltage, etc.), correspond un certain courant d'allumage minimum qu'il faut atteindre pour amener l'inflammation d'un mélange explosif donné, à une température et sous une pression déterminées, et il est arrivé à la conclusion que le processus primaire dans l'inflammation électrique est un phénomène ionique. Ce point de vue a été combattu en 1922 par J. D. Morgan, Taylor-Jones et R. V. Wheeler, qui ont proposé une théorie purement thermique, et une controverse s'est ouverte entre ces auteurs et G. I. Finch qui défendait la théorie ionique.

Finch et ses collaborateurs (1) ne se sont pas bornés à critiquer la théorie thermique au point de vue thermodynamique, mais ils ont fait valoir également de nouveaux résultats expérimentaux qui sont en contradiction directe avec cette théorie. En effet, d'après la théorie thermique, le pouvoir inflammatoire d'une étincelle d'énergie donnée devrait augmenter avec la vitesse de dissipation de cette énergie, tandis que les expériences ont abouti à des résultats opposés, en montrant que la fréquence de la décharge est beaucoup plus importante, en tant que facteur déterminant l'inflammation, que la quantité d'énergie mise en jeu ou sa vitesse de dissipation. Ainsi, dans le cas du mélange stœchiométrique d'oxyde de carbone et d'air, une étincelle de haute fréquence, 570 Kc par seconde, libérant 2,30 J, s'est montrée moins efficace qu'une étincelle libérant 1,43 J seulement, mais de fréquence plus faible, 340 Kc par seconde, et par conséquent de durée supérieure. Les expériences de Finch et de ses collaborateurs ont prouvé ensuite, dans l'étude de la combustion cathodique de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone, que cette combustion est déterminée par une excitation convenable de ce dernier et probablement des deux gaz réagissants, et que la combustion peut devenir spontanée (se propageant d'elle-même) lorsque la concentration des molécules convenablement excitées a atteint une concentration suffisante.

On a pensé pendant longtemps que l'inflammation dans les

Proc. Royal Soc., A, 134, 1931, p. 343; Journ. Chem. Soc., 227, 1933;
 1934.

moteurs à combustion interne résulte de la décharge de la capacité que comporte l'appareil d'induction ou la magnéto. Cette question a été également étudiée par Finch (¹), qui a réussi dernièrement à analyser les divers facteurs dont dépend l'étincelle et à examiner séparément leur rôle dans l'inflammation. Il a trouvé que le facteur capacité a bien moins d'importance que le facteur d'induction, dû à la dissipation de l'énergie électromagnétique créée dans le circuit secondaire, et que, dans les conditions réalisées en pratique, le rôle du condensateur est faible ou nul.

E. - LIMITES D'INFLAMMABILITÉ.

Pour chaque mélange d'un gaz inflammable et d'air (ou d'oxygène), pris dans des conditions déterminées, on observe certaines limites de composition entre lesquelles (mais pas en dehors desquelles) la flamme se propage brusquement d'elle-même aussitôt après l'allumage. Ces « limites », qu'on indique généralement par le pourcentage du gaz combustible, varient avec la température, la pression et la direction de propagation de la flamme (par exemple en avant, en arrière ou horizontalement). On détermine d'habitude ces limites pour la propagation horizontale, à 15° environ et sous 760mm. Ainsi, par exemple, A. G. White (²) a trouvé pour cette propagation les limites suivantes, en opérant avec divers mélanges de gaz combustibles et d'air, à 17° ± 3°, sous la pression atmosphérique, dans des tubes en verre de 9cm,5 de diamètre intérieur:

	Limites		
Gaz.	inférieure.	supérieure	
Hydrogène	4,15	75,0	
Oxyde de carbone	12,8	72,0	
Méthane	5,35	14,85	
Éthane	3,12	14,95	
Pentane	1,42	8,0	
Éthylène	3,02	34.0	
Acétylène	2,60	80.5	

⁽¹⁾ Journ. Chem. Soc., 227, 1933; 75, 1934.

⁽²⁾ Journ. Chem. Soc., 125, 1924, p. 2387.

tandis que Le Chatelier indique pour la propagation horizontale dans les mélanges de gaz combustibles avec l'oxygène les valeurs :

	Lin	ites	
Gaz.	inférieure.	supérieure.	
Hydrogène	9,4	91,0	
Oxyde de carbone	15,4	94,1	
Méthane		57,3	

Influence de la température. — Conformément aux prévisions théoriques, divers observateurs ont constaté que les limites d'inflammabilité d'un mélange de gaz combustible et d'air (ou d'oxygène) s'élargissent lorsqu'on élève progressivement la température sous pression constante. Ainsi, par exemple, A. G. White (¹) a trouvé en 1925 les limites suivantes pour la propagation en arrière, dans des tubes de 2^{cm},5 de diamètre:

Limites d'inflammation.

	Gaz	combustible (avec l'	vec l'air).	
Température.	Hydrogène.	Oxyde de carbone.	Méthane.	
17	9,4-71,5	16,3-70,0	6,3 -12,9	
100	8,8-73,5	14,8-73,7	5,95-13,7	
200	7,9-76,0	13,5	5,50-14,6	
300	7,1-79,0	12,4-75,0	5,10-15,5	
400	6,3-81,5	11,4-77,5	4,80-16,6	

Influence de la pression. — Des expériences effectuées en 1928 (2) par D. M. Newitt, C. M. Smith et moi-même, en opérant à 170 dans des bombes en acier, ont montré que l'élévation de la pression élargit les limites d'explosibilité aussi bien pour les mélanges d'air et d'hydrogène que d'air et de méthane, sans que soient sensiblement modifiées les limites inférieures, tandis qu'avec l'air et l'oxyde de carbone l'intervalle se réserre aux deux limites. Cela est dû en partie à l'augmentation du degré de dessiccation du mélange air — CO, en partie à l'augmentation de l'activation

⁽¹⁾ Journ. Chem. Soc., 127, 1925, p. 553.

⁽²⁾ Proc. Royal Soc., A, 117, 1928, p. 553,

de l'azote au cours de l'explosion quand on élève la pression. Les limites suivantes ont été observées :

Mélange.	10stm.	50×==.	125*tm.
H2 -air	10,2-68,5	10,0-73,4	9,9-74,8
CH4-air	6,0-17,1	5,4-29,0	5,7-45,5
CO -air	17,8-62,8	20,6-56,8	20,7-45,5

F. - Propagation de la flamme dans les milieux explosifs.

a. Considérations générales. - Une flamme, aussitôt amorcée dans un milieu explosif homogène et stationnaire, se déplace dans ce milieu avec une vitesse qui dépend à tout instant d'un grand nombre de facteurs. Chaque couche du gaz en combustion enflamme la couche voisine, par « conductibilité » ou par compression, de sorte que la propagation de la flamme se poursuit continuellement aussi longtemps qu'il reste encore du mélange explosif non brûlé. A chaque instant, le front de flamme qui s'avance est caractérisé par un certain contour et une certaine vitesse. déterminés par les conditions particulières qui règnent à cet instant et qui changent d'un moment à l'autre en entraînant une variation continuelle du contour et de la vitesse du front de flamme. Parmi les facteurs dont dépend la vitesse de la flamme figurent la température, la densité et la composition du milieu explosif, la nature et la vitesse de la transformation chimique se poursuivant à l'instant considéré dans le front de flamme lui-même, l'énergie qui y est libérée, les effets des ondes de compression qui y prennent naissance ou qui le traversent, peut-être aussi les effets des radiations qui y sont émises. La proportion de tous les chocs favorables entre les molécules du gaz combustible et d'oxygène, c'est-à-dire des chocs qui, à l'instant considéré, sont efficaces au point de vue de la réaction, se poursuivant dans le front de flamme luimême, varie avec la phase de l'explosion : celle-ci est toujours relativement modérée au début et gagne en force à mesure qu'elle se développe. Et il y a toujours derrière le front de flamme un certain volume de gaz incandescent, variable avec les conditions de l'explosion.

Depuis les premières mesures des vitesses des flammes, effectuées

par Bunsen (¹) en 1857, l'attention des chimistes s'est portée principalement sur la propagation des flammes dans des tubes de section circulaire, de sorte que la plupart des résultats et des théories qui en dérivent se rapportent à ces conditions particulières. Et pour autant que l'étude des explosions dans des bombes sphériques, au point de vue de la vitesse du développement de la pression, des radiations émises, etc., n'est pas venue compléter et élargir nos connaissances dans ce domaine, les conceptions scientifiques actuelles concernant la propagation des flammes dérivent presque entièrement d'expériences effectuées avec des tubes.

Les phases successives des explosions dans les gaz n'ont été révélées et explorées que depuis les travaux de Mallard et Le Chatelier (2), qui les premiers, en 1881-1883, ont appliqué à ce problème la méthode photographique. Cette méthode consiste à photographier sur une plaque ou une pellicule, se déplaçant verticalement avec une vitesse constante connue, le mouvement de la flamme se propageant dans un tube horizontal. Elle a été développée par H. B. Dixon (1894-1903) (3) et perfectionnée récemment par R. P. Fraser (1925-1928) (*) dans mon laboratoire. Ce dernier a décrit en 1928 un dispositif dans lequel un tambour en duralumin de 32 cm, 5, portant une pellicule photographique très sensible, peut tourner avec n'importe quelle vitesse constante et connue, jusqu'à 16 000 tours par minute, ce qui correspond à un déplacement vertical régulier de la pellicule pouvant atteindre 200m par seconde. Ce dispositif rend possible la photographie et la mesure du mouvement périodique de la flamme à des fréquences allant jusqu'à 250 000 par seconde.

Non satisfait d'une pareille mise au point, Fraser a décrit en 1931 sa dernière installation, dans laquelle un miroir parfait en acier, pesant 3kg,6, tourne dans le vide avec une vitesse réglable pouvant atteindre 30 000 tours par minute, en projetant l'image de la flamme d'explosion sur une pellicule stationnaire placée dans la chambre photographique. Cette installation permet de photo-

⁽¹⁾ Gasometrische Methoden, 1857 et 1877; Pogg. Annalen, 131, 1867, p. 161.

⁽²⁾ Annales des Mines, 4e série, 8, 1883, p. 274-618.

⁽³⁾ Phil. Trans., 200, 1903, p. 346.

⁽⁴⁾ Phil. Trans., A, 228, 1929, p. 223; 230, 1931, p. 363.

graphier et de mesurer avec précision les mouvements périodiques de la flamme à des fréquences allant jusqu'à un million par seconde. Un choix des résultats ainsi obtenus sera présenté à la lecture de ce rapport.

Mallard et Le Chatelier ont observé que, quand on enflamme dans un tube un mélange explosif, le mouvement subséquent de la flamme diffère suivant que l'allumage a été effectué à l'extrémité ouverte ou à l'extrémité fermée du tube. Dans le premier cas, la flamme part et se propage jusqu'à une certaine distance avec une faible vitesse pratiquement uniforme, que ces savants considéraient comme la vraie vitesse de propagation par « conductibilité ». En réalité, on sait à présent que cela n'est pas tout à fait exact, car les produits de combustion s'échappent par l'extrémité ouverte du tube. Ce mouvement, appelé « mouvement uniforme initial », est généralement suivi d'une « période oscillatoire », la flamme vibrant en avant et en arrière avec une amplitude croissante, et finalement, suivant les circonstances, elle s'échappe hors du tube ou bien aboutit à une « détonation » (ou à une phase violente similaire). Dans le cas de la « détonation » véritable, étudiée en premier lieu en 1881 par Berthelot et Vieille (1), la flamme se propage dans le milieu de couche en couche par compression adiabatique, sous forme d'une onde qu'on désigne quelquefois sous le nom d' « onde explosive ». La vitesse uniforme très élevée de cette onde est généralement comprise entre 1,5 et 3km (un à deux milles) par seconde. Dans certains milieux (par exemple dans certains mélanges de gaz combustible et d'oxygène), il y a une brève période initiale de vitesse uniforme, succédée brusquement par la détonation, sans phase « oscillatoire » intermédiaire. D'autre part, si l'allumage est produit à l'extrémité fermée du tube, la progression de la flamme est d'habitude continuellement accélérée jusqu'au déclenchement éventuel de la détonation finale.

Les recherches de Mallard et Le Chatelier et de H. B. Dixon et ses collaborateurs ne nous apprennent pas seulement à distinguer au moins trois phases dans le développement d'une explosion dans un milieu gazeux, pendant laquelle la faible vitesse initiale

⁽¹⁾ Ann. Chim. Phys., 5e série, 18, 1881, p. 289-332.

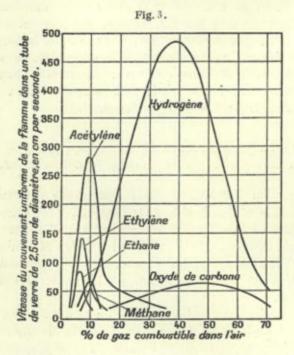
de la flamme s'accélère et atteint finalement une valeur constante élevée au moment de la « détonation », mais elles fournissent aussi beaucoup de renseignements concernant l'influence des ondes de compression sur les flammes en mouvement. De plus, le choc de retour (throwing back) que produit le déclenchement de la détonation révèle l'existence d'une forte « onde de retour » (« retonation-wave ») se propageant à travers le milieu incandescent à l'arrière du front de la flamme.

G. — LE MOUVEMENT « UNIFORME » INITIAL.

Mallard et Le Chatelier envisageaient le mouvement « uniforme » initial, qu'on observe après l'allumage à l'extrémité ouverte du tube, comme dépendant du transfert par conductibilité, de proche en proche, de la chaleur de combustion, les produits chauds émanant de la couche en combustion se mélangeant dans la couche suivante avec le gaz froid non carburé, en élevant la température jusqu'au point d'inflammation. Et ils ont conclu que « la vitesse de ce mouvement uniforme, qui se prolonge pendant un temps plus ou moins long, suivant les cas, est constante pour un même mélange gazeux brûlant dans les mêmes conditions ».

Quoique cette conclusion, qui est d'ailleurs toujours soumise à la réserve exprimée par les cinq derniers mots, s'applique à la plupart des mélanges de gaz combustibles et d'air (mais pas à tous), l'expérience a mis en lumière certaines restrictions importantes. Ainsi par exemple, la vitesse du « mouvement uniforme » initial s'est montrée variable aussi bien avec le mode et l'intensité de l'allumage qu'avec le diamètre du tube. D'autre part, pour certains mélanges de gaz et d'oxygène (par exemple éthylèneoxygène ou acétylène-oxygène), la vitesse initiale de la flamme dépasse 4000cm par seconde dans des tubes de 2cm,5 de diamètre intérieur, ce qui est très loin de tout mouvement uniforme mesurable, et la flamme se déplace des le début avec une vitesse continuellement accélérée. De plus, dans le cas des mélanges d'oxygène et d'hydrogène contenant 55 à 80 pour 100 environ de ce dernier gaz, on a observé que la vitesse initiale de la flamme, bien que toujours sensiblement uniforme, peut varier d'une façon appréciable d'une expérience à l'autre.

Il résulte de ce qui précède qu'en toute rigueur la vitesse initiale du mouvement uniforme, observée dans des conditions déterminées, ne peut être considérée à aucun point de vue comme une constante physique d'un milieu explosif donné. On ne peut également attribuer une signification fondamentale quelconque aux mesures de la vitesse initiale d'une flamme produite dans un milieu explosif stationnaire allumé à l'extrémité ouverte d'un tube (fermé à l'autre bout), car cette vitesse n'est évidemment que la résultante du mouvement « en avant » de la flamme et du courant « en arrière » des gaz en combustion qui s'échappent du tube. En fait, nous allons voir que les mesures de la vitesse



uniforme initiale de la flamme, dans un milieu donné et dans des conditions déterminées, pas plus que les courbes « vitessecomposition » publiées par divers auteurs pour caractériser les gaz inflammables mélangés à l'air ou à l'oxygène, ne peuvent avoir qu'une signification empirique.

Nous reproduisons sur la figure 3, comme exemples de l'allure

générale de ces courbes « vitesse-composition », une série de résultats publiés par R. V. Wheeler et ses collaborateurs (¹) dont les travaux, depuis 1914, ont grandement étendu nos connaissances concernant le lent mouvement uniforme initial.

Il y a lieu de remarquer à cet endroit qu'en utilisant un « tube ouvert » et en provoquant l'inflammation à 150, sous 760mm, non seulement la vitesse initiale de la flamme est sensiblement la même pour tous les mélanges d'un gaz combustible et d'air dont la composition correspond à l'une ou l'autre des deux limites d'inflammabilité — cette vitesse est de l'ordre de 25cm par seconde dans un tube de 2cm,5 de diamètre intérieur — mais de plus, avec ces mélanges « limites », le mouvement uniforme initial est le plus souvent persistant. D'autre part, parmi les divers mélanges d'un gaz donné et d'air, celui auquel correspond la vitesse maximum contient généralement un excès de gaz combustible. Il est certain d'ailleurs qu'au cours de ce mouvement initial de la flamme une faible partie seulement du milieu explosif est brûlé dans le front même de la flamme.

H. — Accélération de la vitesse initiale de la flamme par les ondes de compression.

L'accélération continue et rapide, mais pas nécessairement uniforme, de la vitesse initiale de la flamme est peut-être la plus facile à observer dans le cas d'un mélange explosif de composition très éloignée des deux « limites », allumé près de l'extrémité fermée d'un tube dont l'autre extrémité est ouverte. Dans ces conditions, l'accélération est due en premier lieu à l'influence des ondes de compression.

Ces ondes peuvent ou bien accélérer ou bien retarder et même arrêter temporairement le mouvement de la flamme, suivant qu'elles rejoignent le front de flamme en se déplaçant dans la même direction ou qu'elles le croisent en allant dans la direction opposée. Et quoique les ondes de compression s'amorcent de façon

⁽¹⁾ Journ. chem. Soc., 105, 1914, p. 2606; 109, 1916, p. 83; 111, 1917, p. 267, 841 et 1044; 113, 1918, p. 656; 115, 1919, p. 36, 578 et 1446; 117, 1920, p. 36, 48 et 1227; 119, 1921, p. 1677.

autonome à l'intérieur ou juste à l'arrière du front de flamme, toutes les fois qu'une cause quelconque augmente l'activité chimique du milieu en combustion, elles peuvent se former en dehors de ce front et se superposer à la flamme qui s'avance, en l'accélérant brusquement jusqu'au déclenchement final de la détonation. En particulier, dans le cas des explosions en récipient fermé, ces ondes de compression d'origine autonome influent dans une large mesure sur la durée totale de la combustion, et aussi sur celle de la luminescence du milieu étudié.

Les ondes de compression traversent le milieu avec une vitesse égale à celle du son, ou même supérieure si leur intensité est suffisante. Il convient de distinguer ici deux cas possibles, suivant que la flamme progresse avec une vitesse inférieure ou supérieure à celle de toute onde de compression pouvant la suivre ou la traverser. De sorte qu'on distingue actuellement les quatre phases successives suivantes d'une explosion :

1º Une phase initiale, caractérisée par une vitesse de flamme relativement faible et souvent pratiquement uniforme, pendant laquelle la flamme n'est pas sensiblement influencée par les ondes de compression; 2º une deuxième phase, caractérisée par un mouvement accéléré de la flamme (le plus souvent uniformément accéléré, mais pas toujours), pouvant d'ailleurs être oscillatoire lorsqu'on opère en tube ouvert. Au cours de cette phase, la flamme qui s'avance est atteinte et accélérée par les ondes de compression qui la traversent en se déplaçant dans la même direction; 3º la phase de prédétonation, pendant laquelle c'est la flamme qui rejoint les ondes de compression. Et finalement 4º la détonation elle-même. Des recherches récentes, effectuées par la méthode photographique, ont projeté beaucoup de lumière sur chacune de ces quatre phases d'une explosion.

Une excellente analyse photographique des deux premières phases, dans le cas d'un mélange humide 2CO + O₂, a parue dans *Phil. Trans. Roy. Soc.*, A, 228, pl. 9, nº 35 (projection nº 1). L'explosion, amorcée par décharge électrique, traverse le gaz contenu dans un tube horizontal, tandis qu'on photographie sur une pellicule se déplaçant rapidement dans la direction verticale. La distance réellement parcourue par la flamme photo-

graphiée est de 65cm. On constate qu'à une brève période initiale de mouvement lent et uniforme succèdent, à des intervalles de 1/400c de seconde, cinq « ondes de choc » successives, dont chacune accélère brusquement la vitesse de la flamme. On observe ainsi successivement six vitesses uniformes, dont la première est extrêmement faible et les suivantes de 9,2, 71,5, 76,4, 101,1 et 122m par seconde. Les « ondes de choc », après avoir dépassé la flamme, continuent à cheminer en avant de celle-ci, et leur répétition élève bientôt la vitesse de la flamme au-dessus de celle que possèdent à ce moment les ondes de choc, ce qui amène la phase de « prédétonation ».

Phase de prédétonation. - Pendant la phase de prédétonation, l'inflammation spontanée du gaz, à l'avant du front avançant de la flamme, peut se produire chaque fois que ce front atteint une onde de compression. Cela est bien représenté par la photographie publiée en premier lieu dans Phil. Trans. Roy. Soc., A. 230, pl. 15, no 10 (projection no 2), relative à l'explosion dans le mélange humide 2CO + O2 dont il a déjà été question précédemment. Cette photographie montre la flamme accélérée parcourant le troisième mètre de son trajet et atteignant deux « ondes de chocs » successives qui se déplacent devant elle. A l'entrée du champ photographique, la vitesse de la flamme est déjà de 900m par seconde. Peu de temps après, elle rencontre la première onde de choc, ce qui produit une inflammation spontanée à une distance de 7em,3 environ à l'avant de la flamme. La nouvelle flamme ainsi produite part avec une vitesse de 1460m par seconde, et une « onde de retour » est envoyée simultanément à travers le gaz, avec une vitesse de 855m par seconde. Environ 1/3000e de seconde plus tard, la flamme arrive en contact avec la deuxième « onde de choc », ce qui provoque une nouvelle inflammation spontanée, 3em,5 environ à l'avant de la flamme. Cette deuxième inflammation spontanée détermine la « détonation », qui se propage avec une vitesse de 1940m par seconde, accompagnée d'une nouvelle « onde de retour », se déplacant en raison de 980m par seconde à travers le milieu incandescent à l'arrière du front de flamme.

L'inflammation spontanée, telle qu'elle vient d'être décrite,

semble dépendre des effets combinés de la variation brusque du gradient de pression juste devant la flamme et de l'énergie rayonnée par le front de flamme. Une inflammation spontanée de ce genre ne provoque pas toujours la détonation, quoique la chose soit possible dans certains cas; mais plus fréquemment il faut plusieurs de ces inflammations pour aboutir à la détonation. En réalité, la détonation peut être déclenchée dans un milieu explosif à l'instant même de l'inflammation si celle-ci est produite par un moyen assez énergique et si la flamme est heurtée simultanément par une onde de choc suffisamment puissante.

K. - LA DÉTONATION.

Au cours de la détonation, la flamme se propage avec une très grande vitesse à travers le milieu, de couche en couche, par compression adiabatique. Cette vitesse, après stabilisation, a une valeur constante pour un milieu donné étudié dans des conditions déterminées, mais dans certaines circonstances elle peut devenir temporairement supérieure à cette valeur. C'est ce qui a lieu souvent pendant un court intervalle de temps précédent immédiatement la détonation. Berthelot et Vieille, qui ont découvert ce phénomène en 1881 (1), l'ont désigné sous le nom d' « onde explosive ». Ils l'ont assimilé à une onde sonore traversant le milieu, avec cette différence que l'onde sonore se propage de couche en couche avec une faible compression, tandis que la détonation est liée à la propagation d'un changement brusque des conditions chimiques, qui engendre une force énorme en passant à travers chaque couche successive du milieu. En 1900, Vieille (2) a modifié cette théorie en assimilant le phénomène à un type spécial d' « onde de choc », caractérisé par le fait qu'un changement brusque de la pression, au voisinage du « front de l'onde », est entretenu par la combustion adiabatique. En effet, dit-il, « la discontinuité est entretenue sans amortissement par la réaction chimique provoquée au passage de l'onde, en raison d'une loi spéciale de compression adiabatique dynamique dont Hugoniot a donné l'expression remarquable ».

⁽¹⁾ Ann. Chim. Phys., 50 série, 18, 1881, p. 289-332.

⁽²⁾ Cpt. Rend. Acad. Sc., 131, 1900, p. 413.

En 1900, D. N. Chapman (1), adoptant un point de vue très semblable, a proposé la formule suivante donnant la vitesse de l'onde en centimètres par seconde :

$$\mathbf{V} = \sqrt{\frac{2 \, \mathrm{RJ}}{u \, \mathrm{C}_{v}^{2}}} \left[\left. \left(\left(n - m \right) \mathrm{C}_{p} + m \, \mathrm{C}_{v} \right. \right] c_{v} t_{0} + \left(\mathrm{C}_{p} + \mathrm{C}_{v} \right) h \right],$$

où R est la constante des gaz, J l'équivalent mécanique de la chaleur, u l'équivalent-gramme du mélange explodé, m et n les nombres des molécules du gaz dans l'onde avant et après la transformation chimique, C_p et C_r les chaleurs spécifiques moyennes des produits de la réaction, h la chaleur totale dégagée dans l'onde et t₀ la température absolue initiale du milieu.

En 1905-1906, E. Jouguet (2) a déduit de l'expression de Hugoniot la formule suivante :

$$V^2 = \alpha^2 \, rac{\mathrm{R}\, n\, \mathrm{T}}{\mathrm{M}} \left(1 + rac{n\, \mathrm{R}}{\mathrm{M} \mathrm{C}_{\nu}}
ight),$$

où α est le rapport des densités du milieu devant et derrière le front de l'onde, T la température absolue de ce front et M la masse moléculaire du milieu.

Cette expression mathématique suppose : 1º que le front de l'onde (c'est-à-dire la région comprise entre le gaz non explodé et l'endroit où règne la pression maximum) conserve un caractère invariable; 2º que V représente la vitesse minimum conciliable avec la condition précédente; 3º qu'à l'endroit où règne la pression maximum, la transformation chimique liée à la propagation de l'onde est complète et que toute « dissociation » y est négligeable.

De plus, on admet généralement que les conditions de propagation de la transformation chimique sont les plus favorables dans l'onde explosive, et que tous les chocs convenables se produisant dans la flamme entre les molécules d'oxygène et du gaz combustible doivent être efficaces au point de vue chimique. On admet aussi, en général, que la vitesse de la détonation, dans un mélange et dans des conditions donnés, est indépendante

⁽¹⁾ Phil, Mag., 5e série, t, 47, 1899, p. 90.

⁽²⁾ Journ. de Mathématiques, 1905 et 1906; Cpt. Rend. Acad. Sc., 151, 1925, p. 546.

du diamètre du tube, à partir d'une faible valeur limite de ce diamètre.

La « théorie des ondes », que l'on modifie actuellement, a prévalu jusqu'à 1926, date à laquelle C. Campbell et D. W. Woodhead (1) ont photographié à l'aide de l'appareil de H. B. Dixon certaines flammes de détonation (il est à remarquer qu'il s'agissait de mélanges humides d'oxyde de carbone et d'oxygène) et ont observé que ces flammes ne sont pas homogènes, mais, à l'instar des comètes, présentent une « tête » de détonation très brillante suivie d'une longue « queue » lumineuse, tournant avec une fréquence de quelques dizaines de milliers par seconde, suivant la nature du milieu et le diamètre du tube. Cela a été également constaté d'une façon indépendante dans mon laboratoire. Cette « tête de détonation » se déplace dans le tube en décrivant près de la paroi une trajectoire en spirale, produisant sur la photographie l'apparence d'un front d'onde sinueux et d'une structure en bandes de la flamme qui le suit (c'est ce qu'on voit sur la projection no 3, relative à la détonation dans 2CO + O₉). Ce phénomène est connu aujourd'hui sous le nom de « tourbillon » (« spin ») de détonation.

Depuis 1927, le phénomène a été étudié sans interruption dans mon laboratoire, en utilisant le pouvoir analytique considérable du dispositif photographique de Fraser. Mais bien que nous ayons réussi à établir beaucoup de nouveaux faits intéressants et que nous ayons réalisé des progrès satisfaisants dans ce domaine, nous ne sommes pas encore parvenus à la fin de cette étude et nous considérons comme provisoires les conclusions auxquelles nous ayons abouti jusqu'à présent.

Le phénomène ne se manifeste pas régulièrement avec tous les mélanges explosifs (par exemple d'hydrogène et d'oxygène), mais il semble que tous peuvent le présenter temporairement aussitôt après le déclenchement de la détonation. Le phénomène n'est d'ailleurs pas limité à la « détonation », car on l'a observé également dans certains cas (par exemple avec l'oxygène et le méthane) pendant la phase de prédétonation, et il peut se poursuivre aussi après la détonation. D'autre part, on a constaté

⁽¹⁾ Journ. Chem. Soc., 1926, p. 310 à 321,

quelquefois plus d'une « tête » de détonation animée d'un mouvement rotatoire. De plus, bien que le mouvement spiraliforme s'effectue le plus souvent dans le sens des aiguilles d'une montre, il n'en est pas ainsi invariablement.

Il a été prouvé que ce phénomène est dû en réalité à une « tête » matérielle de détonation — notamment à une localisation de molécules chargées positivement (c'est-à-dire complètement ionisées). Au contraire, l'aspect « strié » de la flamme se trouvant à l'arrière, désigné précédemment comme « queue » de la détonation, est envisagé aujourd'hui plutôt comme un effet optique résultant de l'entre-croisement de deux autres phénomènes (dont l'un peut être assimilé à une « onde de retour » et l'autre à un courant de particules très lumineuses), et cet effet suggère l'idée d'une variation périodique rapide de l'intensité du processus chimique.

Toutes les fois que le « tourbillon » (« spin ») apparaît d'une façon persistante au cours de la détonation, la vitesse de propagation de la flamme n'est pas indépendante du diamètre du tube, contrairement à ce qu'on supposait autrefois. Dans le cas d'une seule « tête » tourbillonnante, le rapport du diamètre du tube à celui du sommet du tourbillon est toujours très voisin de 3,0, et la vitesse du déplacement de la « tête » tourbillonnante le long de sa trajectoire hélécoïdale est la « constante » caractérisant un milieu donné. En fait, dans tous les cas que nous avons étudiés, cette vitesse était à peu près la même, comprise entre 2500 et 2600 m par seconde, quel que soit le milieu au sein duquel se produit la détonation.

Conformément à la supposition que la « tête » de détonation est une concentration localisée de molécules complètement ionisées se trouvant dans un état d'activité chimique extrême, nous avons observé que lorsque la flamme de détonation traverse un champ électrique suffisamment intense, en allant de la région négative vers la région positive, le « tourbillon » disparaît; de plus, la détonation elle-même est arrêtée et la vitesse de la flamme diminue nettement, de sorte que le milieu en combustion revient à l'étape de la prédétonation.

Bien que de nombreux points doivent encore être élucidés expérimentalement avant qu'il soit possible d'établir une théorie satisfaisante du « tourbillon », il est clair dès à présent que la théorie classique d'un front d'onde parfaitement homogène nécessite une révision, notamment dans les cas où l'on observe un « tourbillon » permanent. Dans des cas de ce genre, il semble que la détonation est associée ou coïncide d'une façon plus ou moins complète avec une « onde de choc » invisible parcourant un trajet en spirale, l'énergie de l'onde étant entretenue par les radiations émises par le front visible de la flamme, immédiatement derrière ce front, et que l'action de ces radiations sur le milieu fortement comprimé, immédiatement devant le front de la flamme, produit une ionisation intense des substances réagissantes (ou d'une seule d'entre elles). Quoi qu'il en soit, il y a une incertitude touchant l'essence même du phénomène, mais il est à espérer qu'elle pourra être levée par les expériences actuellement en voie d'exécution dans mon laboratoire.

En relation avec cette partie du sujet, nous donnons à titre d'exemples les résultats suivants se rapportant à des détonations stabilisées produites dans des milieux gazeux :

Vitesses de détonation en mètres par seconde observées à 10-20" C. et sous 760mm,

Milien.	Vitesse.
2H2+O2	. 2821
2H2+O2+2H2	
2 H ₂ + O ₂ + O ₂	
2H2+O2+N2	. 2462
2 CO + Oz saturé d'humidité à 180	. 1750
2CO + O₂ desséché sur P₂O₄	. 1800
C ₁ N ₂ +O ₃	. 2728
C ₂ N ₂ +2O ₂	. 2321
$C_2N_2 + O_2 + N_2 \dots \dots$. 2398
CH ₄ + O ₂	. 2528
CH4+11/2O2	. 2470
GH ₄ +2O ₂	. 2322
$G_zH_4+O_z$. 2507
$G_2H_4 + 2O_2$. 2581
$G_2H_4 + 3O_2$. 2368
$C_2H_2+O_2$	
G ₂ H ₂ +11/2O ₂	
G ₂ H ₂ +21/2O ₂	
STITUT BOLVAY (CHIMIE).	1

Vitesses et températures calculées.

Milieu.	Produits	Vitesse	Température
	dans l'onde.	en m/sec.	maximum.
${}^{2}H_{2} + O_{2}$ $CH_{4} + O_{8}$	2 H ₂ O	2629	3956 (Jouget)
	CO + H ₂ + H ₂ O	2502	2772 (Chapman)
$C_2H_2+O_2$	$2 \text{ CO} + \text{H}_2 + \text{H}_2 \text{ O}$	3101	5029 (Chapman) 5570 (Jouget)

On peut déduire de ces données les conclusions suivantes en ce qui concerne les processus se poursuivant dans l'onde elle-même :

1º L'hydrogène est complètement brûlé en H₂O, sans qu'il y ait aucune « dissociation » matérielle. Conformément à la théorie, un excès d'hydrogène augmente la vitesse de l'onde, en abaissant la densité du milieu, tandis qu'un excès d'oxygène diminue la vitesse en élevant cette densité;

2º L'oxyde de carbone est brûlé directement en anhydride carbonique, sans aucune intervention de la vapeur d'eau;

3º Le cyanogène est brûlé uniquement en 2CO + N2, la combustion de l'oxyde de carbone ayant lieu à l'arrière de l'onde;

 4° Le méthane est brûlé en CO $+ H_2 + H_2O$, et l'acétylène en ${}_{2}$ CO $+ H_2$;

5º Tout excès d'oxygène, par rapport à la quantité qu'exige la combustion s'effectuant dans l'onde à l'instant considéré, agit comme diluant et diminue la vitesse, comme dans le cas d'une dilution par l'azote, mais l'action de l'oxygène est un peu plus grande en raison de sa densité supérieure à celle de l'azote.

Il ne faut jamais oublier cependant que la vitesse de propagation dans un milieu donné peut dépasser temporairement la valeur normale pendant un court intervalle de temps après le début de la détonation, ou quand celle-ci est déclenchée par une onde de choc extérieure d'intensité suffisante. Ainsi, par exemple, on a observé dans mon laboratoire des vitesses passagères atteignant 3460^m par seconde, au lieu de la valeur normale de 2810^m par seconde, au début de la détonation se produisant à 18°, sous 760^{mm}, dans le mélange 2H₂ + O₂, et des vitesses passagères allant jusqu'à 2175 au lieu de 1750^m par seconde dans le mélange 2CO + O₂ humide, dans les mêmes conditions de température et de pression.

L. - EXPLOSIONS EN VASES CLOS.

Les travaux fondamentaux de Hirn (1) (1861) et de Bunsen (2) (1867) ont montré que la pression développée au cours de l'explosion d'un gaz contenu dans un récipient fermé est considérablement plus faible que celle qu'on pourrait prévoir en admettant : 10 qu'il n'y a pas de perte de chaleur par les parois; 20 que la combustion est achevée au moment du maximum de pression; 3º que les chaleurs spécifiques des produits formés sont indépendantes de la température. Cette « pression déficitaire » (« missing pressure »), comme on l'a appelée, a été attribuée par Hirn principalement à la perte de chaleur par conductibilité, se produisant avant que soit atteinte la pression maximum, et par Bunsen au fait que la combustion se poursuit par saccades (« per saltum »). Dans la suite, Berthelot et Vieille (3), de même que Mallard et Le Chatelier (4), en exposant les résultats de leurs recherches classiques sur ce sujet (1880-1885), ont attribué la cause principale de ce déficit de pression à un accroissement marqué des chaleurs spécifiques de la vapeur d'eau et de l'anhydride carbonique à mesure que s'élève la température. Ainsi, Mallard et Le Chatelier ont déduit de leurs expériences, pour la chaleur moléculaire moyenne de l'anhydride carbonique jusqu'à 2000° C., l'expression

G. = 4.33 (T, 10-2)0,369

et pour la vapeur d'eau, jusqu'à 3350° C., l'expression

$$C_v = 5.61 = 3.28(T.10^{-3}),$$

en considérant comme négligeable la dissociation de l'eau au-dessous de cette température. Pour les gaz diatomiques, on a trouvé

Zur Theorie der Lenoirschen Gasmachinen (Polytechnische Centralblatt, Leipzig, 1861).

⁽²⁾ Gasometrische Methoden 1857 et 1877; Pogg. Annalen, 131, 1867, p. 161.

⁽³⁾ Ann. Chim. Phys., 5e série, 18, 1881, p. 289-332.

⁽⁴⁾ Ann. des Mines, 4° série, 8, 1883, p. 289-295.

des chaleurs moléculaires qui, toutes, augmentent dans la même proportion jusqu'à 3000°, suivant l'expression

 $C_{\nu} = 4, 8, 0, 0006$. T.

A peu près à la même époque, Dugald Clerk (¹) (1882-1886), qui considérait comme erronée la théorie des savants français basée sur l'accroissement des chaleurs spécifiques aux températures élevées, a attribué la « pression déficitaire » surtout à une « combustion retardée », rendant la réaction incomplète au moment du maximum de pression, même si le récipient est ou pourrait être entièrement occupé par la flamme.

A la fin du siècle écoulé, les pressions initiales employées dans les recherches expérimentales restaient au-dessous de 10 atmosphères et ne dépassaient pas dans la plupart des cas 1 atmosphère. Depuis 1905, on a travaillé avec des pressions initiales beaucoup plus élevées, jusqu'à 1000 atmosphères, en particulier dans mes laboratoires à South Kensington, où D. M. Newitt et D. T. A. Townend ont collaboré avec moi depuis 1920 (2).

Les recherches de Langen (3) (1903), Pier (4) (1909-1910), Bjerrum (5) (1911-1913) et Siegel (6), qui tous travaillaient aux laboratoires de Nernst, avec des pressions initiales de 2 atmosphères ou au-dessous, ont confirmé le point de vue de Mallard et Le Chatelier, notamment que dans la plupart des explosions en phase gazeuse les « pressions déficitaires » pouvaient être attribuées à une augmentation des chaleurs moléculaires moyennes des produits de la réaction. Pier et Bjerrum ont déduit de leurs expériences une nouvelle formule, permettant de calculer cette

⁽¹⁾ Proc. Inst. Civil. Eng., 68, 1882, p. 220; 85, 1886, p. 1.

⁽²⁾ Proc. Roy. Soc., A, 100, 1921, p. 67; 103, 1923, p. 205; 105, 1924, p. 406; 108, 1925, p. 393; 110, 1926, p. 645; 115, 1927, p. 41; 116, 1927, p. 637; 117, 1928, p. 553; 119, 1928, p. 464; 120, 1928, p. 546 et 563; 128, 1929, p. 119; 139, 1933, p. 57, 74 et 83.

⁽³⁾ Ver. Deutsch. Ing., 47, 1903, p. 622.

^(*) Zeitsch. Elektro. Chem., 15, 1909, p. 536; 16, 1910, p. 897; Zeitsch. phys. Chem., 62, 1908, p. 385; 66, 1909, p. 759.

⁽⁵⁾ Zeitsch. Elektro. Chem., 17, 1911, p. 731; 18, 1912, p. 1011; Zeitsch. phys. Chem., 79, 1912, p. 513 et 537; 81, 1913, p. 281.

⁽⁶⁾ Zeitsch. phys. Chem., 87, 1914, p. 641.

augmentation jusqu'à 2367° pour l'azote, 3064° pour la vapeur d'eau et 2714° pour l'anhydride carbonique. Les valeurs finales de Bjerrum ont été les suivantes :

Azote.	Vapeur d'ea	u.	Anhydride carl	ride carbonique.	
°C.	Cal. (4).	o C.	Cal. (*).	« C.	Cal. (3).
oà 200 (1)	4,73	110 à 620 (1)	6,51	oà 200(1)	7,48
oà 630 (1)	4,91	110 à 1000 (1)	6,95	oà 63o(1)	8,6
o à 1000 (1)	5,25	110 à 1327 (1)	7,40	o à 1000(1)	9,33
o à 1347 (1)	5,31	110 à 1811 (*)	7,92	o à 1364 (1)	9,84
18 à 1519 (1)	5,43	110 à 2110 (2)	8,54	oà 1611 (4)	9,98
18 à 1783 (2)	5,58	110 à 2377 (1)	9,37	o à 1839 (4)	10,28
18 à 1951 (1)	5,79	110 à 2663 (3)	10,00	o à 2110(4)	10,47
18 à 2182 (2)	5,87	110 à 2908 (3)	10,50	18 à 2714 (3)	10,9
18 à 2367 (2)	5,93	110 à 3064(3)	10,90		

Nota. — (1) Halborn et Henning; (2) Pier (recalculé par Bjerrum); (2) Bjerrum; (4) Pier; (5) Par molécule-gramme.

Les résultats de Nernst et Wartenburg et de Bjerrum ont permis également de calculer la dissociation de la vapeur d'eau et de l'anhydride carbonique entre 1500 et 3500° K., sous 1 à 100 atmosphères. Les résultats obtenus indiquent qu'au-dessous de 2000° K., la dissociation de la vapeur d'eau est pratiquement négligeable et celle de l'anhydride carbonique très faible, pour toutes les pressions entrant ordinairement en ligne de compte dans les explosions en phases gazeuses. Ce n'est qu'aux températures plus élevées que la dissociation devient appréciable, comme l'indiquent les données suivantes :

	Pression en atmosphères.						
• K.	0, 1.	1,0.	10.	100.			
Dissociatio	n de la v	apeur d'ea	u en pour 1	00,			
1500	0,043	0,02	0,009	0,004			
2000	1,25	0,58	0,27	0,125			
2500	8,84	4,21	1,98	0,927			
3000	28,4	14,4	7,04	3,33			
3500	53,1	30,9	16,1	7.79			

Dissociation de l'anhydride carbonique en pour 100.

1500	0,104	0,0483	0,0224	0,0104
2000	4,35	2,05	0,96	0,445
2500,	33,5	17,6	8,63	4,09
3000	77,1	54,8	32,2	16,9
3500	93,7	83,2	63,4	39,8

En ce qui concerne la chaleur rayonnée par les parois au cours des explosions en phase gazeuse, les expériences de B. Hopkinson (1), datant de 1907, et celles postérieures de W. T. David (2), relatives aux mélanges du gaz de houille ou d'hydrogène et d'air, sous la pression atmosphérique, ont montré, il est vrai, que le rayonnement par les parois dissipe une partie considérable de l'énergie totale développée au cours de l'explosion, mais que cet effet est relativement faible avant que soit atteinte la pression maximum, la perte principale ayant lieu pendant la période ultérieure de refroidissement. Ce rayonnement comprend deux bandes avec maxima de 2º,8 et 4º,4, dont l'émission continue d'une façon appréciable jusqu'à ce que la température tombe respectivement à 1200 et 900° K. environ.

Il est douteux qu'une oxydation réelle quelconque se produise au cours des explosions en phases gazeuses après qu'ait été dépassée la pression maximum, exception faite d'une faible oxydation résultant de la dissociation de la vapeur d'eau et de l'anhydride carbonique à la température la plus élevée. Cette oxydation a été observée, il est vrai, dans certaines explosions sous pressions initiales relativement basses (n'excédant pas 10 atmosphères), mais on ne l'a pas constatée sous pressions élevées. Il est à remarquer qu'à la température maximum atteinte au cours d'une explosion, les énergies internes des molécules naissantes d'anhydride carbonique et d'eau dépassent les valeurs normales correspondant à cette température, et qu'il faut un certain temps avant que s'établisse l'équilibre normal entre les énergies internes et

⁽¹⁾ Proc. Roy. Soc. A., 79, 1907, p. 138; 84, 1910, p. 155.

⁽²⁾ Phil. Mag., 39, 1920, p. 84; 40, 1920, p. 318; Proc. Roy. Soc., 408, 1925, p. 618.

cinétiques de ces molécules. Cela semble avoir donné lieu à une certaine confusion qui, il faut l'espérer, sera évitée dans l'avenir.

M. — Explosions sous pressions initiales élevées.

Entre 1906 et 1912, j'ai étudié les explosions des mélanges d'hydrocarbures et d'oxygène, notamment $\mathrm{CH_4} + \mathrm{O_2} + x\mathrm{H_2}$ et $\mathrm{C_2H_4} + \mathrm{O_2} + x\mathrm{H_2}$ (où x a varié de 2 à 8), sous différentes pressions initiales entre 8,5 et 72 atmosphères. Depuis 1919, en collaboration avec D. M. Newitt, et D. T. A. Townend (¹), le travail a été continué et étendu en opérant surtout (mais pas exclusivement) sur les mélanges $\mathrm{H_2} - \mathrm{O_2} - \mathrm{N_2}$ et $\mathrm{CO} - \mathrm{O_2} - \mathrm{N_2}$ et en explorant toute la région des pressions initiales au-dessous de 1000 atmosphères (²). Nous ne pouvons indiquer dans ce rapport que les résultats les plus importants.

Dans des explosions de ce genre, une température élevée se superpose brusquement à la grande densité initiale du milieu gazeux. Nous sommes parvenus à étudier expérimentalement les effets combinés de ces deux facteurs. D'une façon générale, jusqu'à 500 atmosphères environ, l'accroissement de la densité produit une augmentation du taux absolu de la transformation chimique par seconde. En effet, en élevant la densité, on diminue proportionnellement les effets du refroidissement par les parois et de la dissociation et l'on augmente par conséquent la température maximum qui est atteinte. Ainsi, nous avons trouvé que, les effets de la dissociation mis à part, il n'y a pas de « combustion retardée » dans les explosions sous fortes pressions. Une augmentation de la densité du milieu peut finalement affecter l'émission et l'absorption des radiations (ce qui a lieu souvent), et modifier par suite les « excitations » des molécules au cours de l'explosion.

⁽¹⁾ Les résultats détaillés de ces recherches ont été publiés dans une série de 16 Mémoires parus dans Proc. Roy. Soc. depuis 1921. Les résultats obtenus jusqu'à 1929 ont été réunis dans un volume intitulé Gaseous Combustion at High Pressures (Longmans Green and Co, Londres, 1929).

⁽²⁾ Proc. Roy. Soc., loc. cit.

Nous emploierons dans ce qui suit les notations suivantes :

P_i, pression initiale d'inflammation observée, en atmosphères;
P_{ib}, P_i corrigée en tenant compte de l'écart aux lois des gaz;

P_m, pression maximum observée au cours de l'explosion, en atmosphères;

P_{mb}, P_m corrigée en tenant compte de l'écart présumé à la loi de Boyle (correction du covolume);

 P_{mc} , P_m corrigée en tenant compte du refroidissement pendant l'intervalle de temps t_m ;

 P_{mbc} , P_m corrigée à la fois comme P_{mb} et P_{mc} ;

P_{mbed}, P_{mbe} corrigée en tenant compte de la dissociation à T_m;
T_m, température maximum moyenne atteinte effectivement au cours de l'explosion, en ^oK.;

t_m, « temps d'explosion » en secondes (c'est-à-dire temps écoulé depuis le début de l'augmentation de la pression jusqu'à l'instant du maximum de pression).

Dans le cas des explosions du mélange théorique d'hydrogène et d'air (c'est-à-dire du mélange 2H2 + O2 + 3,76 N2), toujours très rapides, une élévation de la pression jusqu'à Pi = 200 atmosphères, abrège un peu le temps t_m . Ce temps était égal ou inférieur à 0,005 seconde lorsqu'on produisait l'explosion dans une bombe sphérique de 240 cm3, en allumant le gaz en un point près de la paroi. Une augmentation plus grande de la densité du milieu, jusqu'à Pi = 500 atmosphères, prolongeait au contraire le temps t_m , mais lorsqu'on atteignait $P_i = 750$ atmosphères, une détonation extrêmement violente se déclenchait au moment même de l'allumage. Dans tous les cas, la vitesse du refroidissement après la période t_m suit la loi de Newton, sans aucune complication par un effet exothermique quelconque. La dissociation de l'eau à la température T_n , a atteint 2,2 pour 100 pour $P_i = 175$ atmosphères et 0,5 pour 100 pour Pi = 500 atmosphères. Le remplacement de l'azote par une quantité équivalente d'hydrogène diminue la période tm dans ces explosions, tandis que le remplacement de l'azote par l'oxygène augmente cette période.

Dans les deux cas, la substitution supprime la dissociation de l'eau,

Des observations spectrographiques ont montré que sous la pression atmosphérique l'oxyde de carbone est brûlé en partie directement et en partie indirectement (c'est-à-dire par l'intermédiaire de H₂O ou OH), mais qu'une élévation de la pression favorise la combustion directe. Celle-ci augmente rapidement jusqu'à 25 atmosphères et devient presque exclusive sous des pressions plus élevées. Les molécules d'oxyde de carbone sont alors « excitées » par absorption des radiations ultraviolettes émises durant la combustion, et cette excitation les portent à un niveau énergétique suffisant pour leur permettre de s'unir directement à l'oxygène.

En l'absence d'azote, l'oxyde de carbone brûle presque aussi vite que l'hydrogène, et il n'y a, par exemple, qu'une faible différence entre les vitesses de l'accroissement de la pression dans les mélanges ${}_{2}\text{CO} + {}_{2} + {}_{4}\text{O}_{2}$ et ${}_{2}\text{H}_{2} + {}_{4}\text{O}_{2} + {}_{4}\text{O}_{2}$ explosant sous pressions élevées.

Dans les explosions du mélange théorique $2\text{CO} + \text{O}_2$ contenu dans une bombe sphérique de $240^{\text{cm}3}$, sous $\text{P}_i = 50$ atmosphères, enflammé à partir d'un point près de la paroi, on observe une pression maximum de 605 atmosphères développée en moins de 0,005 seconde, avec une température maximum de 4100° K. environ et un degré de dissociation de l'anhydride carbonique de 44 pour 100 environ. En diluant le mélange avec un excès d'oxyde de carbone, jusqu'à la composition $2\text{CO} + \text{O}_2 + 4\text{CO}$, on abaisse la température maximum moyenne (atteinte en 0,01 seconde) jusqu'à 2890° K. et l'on supprime complètement la dissociation de l'anhydride carbonique. Si la dilution correspondante est produite par l'oxygène, de façon à obtenir le mélange $2\text{CO} + \text{O}_2 + 4\text{O}_2$, on arrive à une température maximum moyenne de 2925° (atteinte en 0,005 seconde), et la dissociation de l'anhydride carbonique n'est que de 1,8 pour 100.

En étudiant les explosions du mêlange CO — O2 — N², on est arrivé au résultat important que les radiations émises par l'oxyde de carbone en combustion « activent » les molécules d'azote (effet de résonance). Ce phénomène commence à devenir appréciable sous une pression initiale de 10 atmosphères; il

augmente avec la pression et semble atteindre son maximum sous 350 atmosphères environ.

Dans le cas du mélange théorique CO-air (c'est-à-dire ${}_{2}$ CO + ${}_{Q}$ + 3,76 ${}_{N}$), l'activation de l'azote pendant l'explosion se traduit : ${}_{1}^{0}$ par une augmentation continue du temps t_{m} à mesure qu'on élève la densité du milieu jusqu'à $P_{i}=350$ atmosphères environ, pression au-dessus de laquelle t_{m} reste constant; ${}_{2}^{0}$ par un effet nettement exothermique qui apparaît après T_{m} , au cours de la « période de refroidissement », sans aucune diminution corrélative de l'énergie cinétique durant l'explosion elle-même, ce qui est dû au fait que les molécules activées de l'azote retournent à leur état normal.

D'autre part, dans les explosions des mélanges fortement comprimés de $CO - O^2 - N^2$ contenant un excès d'oxygène par rapport à la quantité que nécessite la combustion complète de l'oxyde de carbone, l'azote activé réagit avec l'excès d'oxygène en formant des quantités notables de NO, qui apparaît finalement dans les produits de la réaction sous forme de NO_2 . Le mélange le plus favorable à l'observation de cet effet correspond à la composition $aCO + 3O_2 + aN_2$. Cette formation de NO est considérablement facilitée par une élévation de la pression, et si l'on a soin d'assurer un refroidissement suffisamment rapide, la proportion de NO_2 subsistant dans les produits de l'explosion peut atteindre 5,4 pour 100 pour $P_i = 70$ atmosphères.

L'activation de l'azote dans ces explosions dépend des radiations émises pendant la combustion directe de l'oxyde de carbone. Elle est par conséquent très favorisée par une élévation de la pression, tandis que la présence d'une quantité relativement faible d'hydrogène est défavorable, car elle facilite l'oxydation indirecte de l'oxyde de carbone par l'intermédiaire de la vapeur d'eau.

A titre d'exemples, nous résumons dans les tableaux II et III les résultats relatifs aux explosions des mélanges ${}_{2}\mathrm{H}_{2}+\mathrm{O}_{2}+4\mathrm{N}_{2}$ et ${}_{2}\mathrm{CO}+\mathrm{O}_{2}+4\mathrm{N}_{2}$ (ou 4CO), en opérant dans une bombe sphérique en acier de 240cm², sous diverses pressions initiales entre 3 et 175 atmosphères. Dans chaque cas, l'allumage était produit près de la paroi, au point opposé à l'entrée de la jauge de pression.

Tableau II.

Explosions dans 2H2+O2+4N2 (Bone, Newitt et Townend).

P _i (atm.).	P _{th} (atm.).	t _m .	P _m (atm.).	P _{mb} (atm.).	${ m P}_{mbd}$ $({ m atm}_+).$	H_2 O dissociée à T_{m^*} (*/ ₆).	T,,,(* K).
3	2,99 9,95	(*)	23 78	23 77,5	23,4	2,2	2585 2620
50	49,6 98,0	(3)	403 850	391 800	395,7 810	1,4	2665 2745
150	143,1 164,5	(*)	1300 1540	1185 1382	1198 1394	1,2	2780 2825

^(*) t_m: dans tous les cas o,005 seconde (ou moins) tendant à diminuer avec élévation de P_t.

TABLEAU III.

Explosions dans 2 CO + O2 + 4 R (R = N2 ou CO) (Bone, Newitt et Townend).

CO. dissocié Pm (atm.). Pression (') à Tm (atm.). (* K). (atm.). (atm.). $P_t = 3$ atmospheres. 2 CO + O2+4N2.... presque nulle 0,07 22,9 23,9 2385 5.1 21,4 0,0225 24,1 24,7 24,7 2710 nul $P_t = 10$ atmosphères. 4 Na 79,5 81,3 85,7 85,7 0,10 75,0 2490 5.4 TO 0,045 4CO ... 84,0 2830 nulle nul $P_i = 50$ atmosphères. 4 Ng 409 430 448 2505 85 5,1 10 0,19 4 CO ... 0,01 450 440 440 2890 nulle nul 10 $P_i = 100$ atmosphères. 4 N 0,40 880 898 937 2715 190 5.4 923 4CO ... 0,005 980 923 30/0 nulle nul $P_i = 150$ atmosphères. 4 Ng.... 0,53 4 CO... 0,005 1355 5.6 1339 1400 2775 200 1387 3100 nulle nul 1520 1387

^(*) Pression équivalente à l'effet exothermique de N2 pendant 1,5 seconde après Tm.

Nota. — La bonne concordance des valeurs de P_{mbcd} obtenus avec les mélanges dilués par N_2 et par CO, sous les mêmes pressions initiales, prouve qu'il n'y avait pas de pertes d'énergie cinétique à T_{m^*} dans la série $2CO + O_2 + 4N_2$, sauf celles résultant du n refroidissement n et de la n dissociation n.

En utilisant ces résultats, Newitt (1) a calculé que la valeur moyenne de C, est de 10,41 calories pour la vapeur d'eau entre 289 et 2816° K., et de 11,42 calories pour l'anhydride carbonique entre 289 et 3175° K. Pour l'azote, il a déduit la formule suivante, valable entre 289 et 3000° K.:

$$C_{\nu} = (4.87 + 0.000387 \, T) \text{cal.}$$

Il résulte clairement de l'examen des courbes pression-temps, obtenues par Bone et Howard dans l'étude des mélanges $2H_2 + O_2 + 4N_2$ et $2H_2 + O_2 + 4O_2$ explosant dans une bombe en acier de $240^{\rm cm^3}$, sous la pression initiale de 50 atmosphères, que les chaleurs spécifiques de l'azote et de l'oxygène sont à peu près les mêmes jusqu'à la température de $2650^{\rm o}$ K., la plus élevée atteinte dans ces explosions.

Pour compléter ce sujet, nous donnons encore les résultats suivants relatifs aux explosions des mélanges théoriques H₂ - air et CO - air, dans des bombes cylindriques de 7^{cm}, 5 ou 6^{cm}, 28 de longueur et 3^{cm}, 75 de diamètre, sous les pressions initiales de 500 (H₂) et de 1000 (CO) atmosphères (les plus élevées qui ont été atteintes):

	2H2+O2+3,76N2.	$2CO + O_2 + 3,76N_2$
P ₁ (atm.)	. 500	1000
Ptb (atm.)	. 392	520
tm (sec.)	. 0,022	0,24
Pm (atm.)	4100	7100
Pmb (atm.)	. 3075	4690
P_{mb}/P_{tb}		9,00
T _m (* K)	. 2640	2995 (*)

- (*) Dissociation de GO2 = environ 5,5 pour 100.
- N. Înfluence de la pression sur les spectres des flammes stables d'hydrogène et d'oxyde de carbone dans l'oxygène.

Les résultats obtenus dans mes laboratoires concernant l'in-

⁽¹⁾ Proc. Roy. Soc., 119, 1928, p. 464; 125, 1929, p. 114.

fluence de la pression, jusqu'à 100 atmosphères, sur les flammes continues d'hydrogène et d'oxyde de carbone (et de leurs mélanges) brûlant dans l'oxygène, publiés récemment (1), peuvent être résumés comme suit :

Flammes d'hydrogène pur. — L'effet général de l'augmentation de la pression consiste dans l'accentuation de toutes les bandes de OH. Sous la pression la plus élevée, il y a renversement de la tête de bande de 2064 Å, dû certainement à la survivance des radicaux libres OH dans la région plus froide qui entoure la flamme. On constate en même temps que les bandes ne se dégradent plus aussi vite, ce qui indique que l'énergie se déplace progressivement loin de la tête de bande à mesure qu'on élève la pression. On observe aussi une tendance du spectre à présenter un fond diffus, surtout sous 100 atmosphères. D'autre part, quelle que soit la pression, on n'observe jamais aucun indice du spectre de lignes de l'hydrogène atomique.

Flammes d'oxyde de carbone pur. — Sous la pression atmosphérique, on obtient le spectre de bandes de CO — O₂ [résultant, d'après A. Fowler et Gaydon (2), de la combinaison directe des molécules neutres excitées CO avec les molécules neutres O₂].

A ces bandes se superpose un spectre continu s'étendant jusqu'à 2400 Å environ, dû également à l'oxydation de l'oxyde de carbone. On aperçoit aussi très faiblement la bande de OH au voisinage de 3064 Å. Le spectre continu devient de plus en plus intense à mesure qu'on élève la pression et masque bientôt complètement les bandes CO — O2. La bande de OH de 3064 Å s'atténue graduellement, devient très floue sous 10 atmosphères et disparaît complètement au-dessus de 30 atmosphères, ce qui indique que l'oxydation directe de l'oxyde de carbone devient de plus en plus importante avec la pression croissante.

Flammes d'oxyde de carbone et d'hydrogène. — Dans le cas

⁽¹⁾ Proc. Roy. Soc., A, 144, 1934, p. 250.

⁽²⁾ Proc. Roy. Soc., A, 142, 1933, p. 369.

d'un mélange déterminé d'oxyde de carbone et d'hydrogène, l'augmentation de la pression produit un affaiblissement des bandes OH et accentue le spectre continu du CO, comme si l'oxydation directe de ce gaz était progressivement remplacée par l'oxydation indirecte.

LA MARCHE ET LE MÉCANISME DE L'OXYDATION DANS LES COMBUSTIONS EN PHASES GAZEUSES.

Les travaux des trente dernières années, et surtout ceux de la dernière décade, ont projeté beaucoup de lumière sur la marche et le mécanisme des oxydations se poursuivant pendant les combustions en phases gazeuses. La plupart des résultats ont été obtenus par l'analyse chimique (par exemple par l'isolement et l'identification des produits intermédiaires), secondée, dans certains cas, par les observations spectrographiques ou par d'autres mesures physico-chimiques. Il faut distinguer à ce point de vue entre la marche de l'oxydation, qu'on déduit de la nature et de l'ordre d'apparition des produits intermédiaires, lorsque cela est réalisable avec précision par l'analyse chimique, et le mécanisme suivant lequel se forment ces produits intermédiaires. Tandis que la marche de l'oxydation se déduit de faits pouvant être vérifiés, les mécanismes qu'on admet sont toujours d'un caractère plus ou moins spéculatif et impliquent des hypothèses actuellement invérifiables.

Lorsqu'on veut se baser sur des données spectrographiques, il faut toujours se rappeler qu'elles ne sont que qualitatives et partielles. Bien qu'elles peuvent fournir dans certains cas particuliers la preuve de la présence de certaines entités, d'autres substances également présentes peuvent lui échapper; de plus, ce mode d'investigation ne fournit pas de résultats quantitatifs. Ainsi, en ce qui concerne les spectres d'émission dans l'ultraviolet, on n'a jusqu'ici que peu de données relatives aux molécules plus complexes que les diatomiques.

Dans l'examen spectroscopique des flammes d'hydrocarbures ou d'autres combustibles complexes, il faut réaliser des conditions homogènes à l'intérieur de ces flammes (comme c'est le cas, par exemple, pour le cône intérieur de la flamme Bunsen, qu'on peut séparer de la zone extérieure, ou pour la flamme d'explosion dans un milieu homogène). De plus, il faut connaître d'une façon précise le rapport suivant lequel se combinent le gaz combustible et l'oxygène. La signification des spectrogrammes sera autrement toujours plus ou moins incertaine.

a. Hydrogène. — La structure la plus nette et la plus persistante qu'on observe dans le spectre ultraviolet de la flamme d'hydrogène, entre de larges limites de pression, est une série régulière de bandes, précédemment attribuée aux molécules d'eau, mais qui est due en réalité, comme on le sait aujourd'hui, aux radicaux libres OH. Cela est en relation avec d'autres observations, par exemple avec l'existence certaine d'une « période d'induction » dans la combustion lente de l'hydrogène et avec le fait que l'introduction d'atomes d'hydrogène dans un mélange $H_2 - O_2$ conduit, au cours de la combustion lente, à la formation d'eau oxygénée et qu'elle facilite l'explosion. Ces constatations ont amené K. F. Bonhæffer et F. Haber (¹) à envisager pour cette oxydation la possibilité de divers mécanismes en chaîne. Un des derniers proposés est le suivant :

$$\begin{split} H_2 + O_2 &= 2 \, \mathrm{OH} \qquad \text{ou} \qquad H_2 + O H_2' = O H + H_2 + H, \\ H_2 + O H &= H_2 \, O + H + o, 2 \, \mathrm{Cal.}, \\ H + O_2 + H_2 &= H_2 \, O + O H + 115 \, \mathrm{Cal.}, \\ H + O_2 + H_2 &= 2 \, O H + H + 12 \, \mathrm{Cal.}, \end{split}$$

D'autres variantes, basées sur des hypothèses du même genre, ont été ou pourraient être suggérées. Ces mécanismes compliqués, même s'ils étaient applicables aux flammes ordinaires, peuvent à peine être admis dans le cas des détonations, qui se propagent avec des vitesses comparables à la vitesse de translation qu'atteignent, aux températures élevées qui se trouvent réalisées, les molécules produites par la réaction.

⁽¹⁾ Zeitsch. phys. Chem., 137, 1928, p. 337.

b. Oxyde de carbone. — Les recherches expérimentales récentes ont dissipé bien des malentendus concernant le rôle essentiel attribué à la vapeur d'eau dans la combustion de l'oxyde de carbone et elles ont apporté beaucoup de clarté dans ce domaine (1). Voici les principaux faits qu'il convient de signaler:

1º Un mélange 2CO + O₂, purifié à un haut degré et desséché au plus haut point en le maintenant pendant 1000 jours sur de l'anhydride phosphorique resublimé, peut encore s'enflammer et assurer la propagation de la flamme, à condition de réaliser l'allumage au moyen d'une décharge suffisamment puissante (il suffit, par exemple, d'une décharge condensée d'environ 0,75 mf sous 1000 volts). La présence de l'eau n'est donc pas indispensable à la combustion explosive de l'oxyde de carbone, contrairement à ce que l'on admettait auparavant (2).

2º La résistance qu'oppose à la combustion un mélange 2CO +O₂ intensivement desséché sur P₂O₅ peut être complètement supprimée au moyen d'un champ électrique suffisamment intense (3).

3º Bien que la présence de la vapeur d'eau (ou de l'hydrogène) ne soit pas indispensable à la combustion de l'oxyde de carbone, il est connu depuis longtemps que sous la pression atmosphérique cette présence la favorise considérablement d'une façon ou d'une autre, y compris l'étape initiale de la propagation de la flamme. Des recherches récentes ont pourtant apporté de nombreuses preuves indiquant que cette action favorable diminue avec la pression croissante et qu'elle s'annule pratiquement sous fortes pressions (par exemple sous 100 atmosphères ou dans l'onde de détonation) (4).

4º Pendant la période initiale de l'explosion, sous la pression atmosphérique, l'hydrogène est plus actif comme « promoteur » de la combustion que la vapeur d'eau, ajoutée en proportion équivalente.

5º Comme il a déjà été indiqué, la flamme d'oxyde de carbone

⁽¹⁾ J'ai retracé l'historique du sujet dans Liversidge Lecture to the Chemical Society in London, le 11 décembre 1930; cf. Journ. Chem. Soc., 1931, p. 338-361.

⁽²⁾ Proc. Roy. Soc., A, 123, 1929, p. 285.

⁽³⁾ Proc. Roy. Soc., A, 132, 1931, p. 1.

⁽⁴⁾ Proc. Roy. Soc., A, 120, 1928, p. 546, et 144, 1934, p. 250.

non desséché, brûlant dans l'oxygène sous la pression ordinaire, émet: a, un spectre continu d'intensité considérable, s'étendant jusqu'à 2400 Å environ; b, un spectre de bandes caractéristique, superposé au continu (1), résultant d'après A. Fowler et A. G. Gaydon (2) de l'interaction des molécules neutres excitées d'oxyde de carbone avec les molécules neutres d'oxygène; c, les bandes de OH, au voisinage de 3064 Å, qui disparaissent si le gaz est parfaitement desséché ou si l'on élève suffisamment la pression. D'autre part, l'abaissement progressif de la pression rend de plus en plus nettes les bandes CO — O2 et atténue le spectre continu, tandis que sous fortes pressions ce dernier est intensifié au point de masquer le spectre de bandes.

6º L'addition progressive de l'hydrogène à la flamme d'oxyde de carbone accentue les bandes OH aux dépens du spectre continu et des bandes CO — O₂, mais pour tous les mélanges CO — H₂ cet effet se trouve renversé par une élévation de la pression (³).

7º Tous les faits précédents, et d'autres qui pourraient encore être cités, conduisent avec certitude à la conclusion que la flamme d'oxyde de carbone pur (non desséché) est le siège d'au moins deux processus indépendants, notamment : a, la réaction directe entre les molécules excitées ou ionisées de CO et les molécules neutres O₂, donnant naissance au spectre continu, aux bandes CO — O₂ et aussi, incidemment, à la couleur bleue caractéristique de la flamme; b, les oxydations indirectes, mettant en jeu les molécules CO, H₂, OH et O₂, peut-être suivant les schémas :

$$\begin{split} & CO + H_{2}O = CO_{2} + H_{2}, \\ & H_{2} + O_{2} = 2\,OH, \\ & CO + OH = CO_{2} + H, \\ & H + OH = H_{2}O,...(^{4}). \end{split}$$

⁽¹⁾ Proc. Roy. Soc., A, 109, 1925, p. 523.

⁽²⁾ Proc. Roy. Soc., A, 142, 1933, p. 369.

⁽a) Proc. Roy. Soc., A, 109, 1925, p. 523.

⁽⁴⁾ On trouvera la plupart des données spectrographiques dans les publications de F. R. Weston, Proc. Roy. Soc., A, 109, 1925, p. 177 et 523; Kondvat, Zeitsch. Phys., 63, 1930, p. 322; A. Fowler et A. G. Gaydon, Proc. Roy. Soc., A, 142, 1933, p. 362; W. A. Bone et F. G. Lamont, Ibid., 144, 1934, p. 250; W. A. Bone et D. M. Newitt, Ibid., 140, 1926, p. 640.

c. Hydrocarbures. — J'ai passé si récemment en revue les questions relatives à la combustion des hydrocarbures [Bakerian Lecture to the Royal Society, le 9 juin 1932 (1), et conférence devant la Chemical Society de Londres, le 19 octobre 1933 (2)], qu'il suffira de les rappeler ici brièvement dans les grandes lignes. Les faits principaux et les considérations qui s'y rapportent peuvent être résumés de la façon suivante :

Combustion lente. — 1º La combustion lente sans flamme du méthane, de l'éthane, de l'éthylène et de l'acétylène a été étudiée par un grand nombre d'auteurs sous la pression atmosphérique, à des températures comprises entre 250 et 400°, et dans mes laboratoires également sous des pressions élevées, jusqu'à 100 atmosphères environ.

2º Il a été prouvé, entre autres : a, qu'après une « période d'induction » dont la durée dépend de la température, de la pression et de la composition du mélange, tous les hydrocarbures cités donnent lieu à la combustion sans flamme en produisant des alcools, des aldéhydes, des acides, de la vapeur d'eau et les oxydes de carbone, sans aucune apparition ni du carbone ni de l'hydrogène, et cela dans des conditions qui excluent toute oxydation appréciable indépendante de l'hydrogène ou de l'oxyde de carbone; b, que le méthane est beaucoup moins facilement oxydé par cette voie que les trois autres hydrocarbures étudiés: c. que le mélange réagissant le plus facilement, tant au point de vue de la faible durée de la période d'induction que de la vitesse subséquente de l'oxydation, est celui qui contient l'hydrocarbure et l'oxygène dans les proportions moléculaires 2 : 1 (c'est-à-dire dans les proportions nécessaires à la formation de l'alcool); d, que dans tous les cas l'anhydride carbonique est produit dans des conditions qui excluent sa formation par l'oxydation secondaire de l'oxyde de carbone et qui favorisent sa production par l'oxydation de l'acide formique, toujours présent dans les produits de la réaction.

⁽¹⁾ Proc. Roy. Soc., A, 137, 1933, p. 243.

⁽²⁾ Journ. Chem. Soc., 1933, p. 1599.

- 3º On a établi d'une façon définitive qu'au cours de ces combustions lentes apparaissent normalement, comme produits intermédiaires, les alcools, aldéhydes ou acides suivants :
- a. Avec le méthane: l'alcool méthylique, la formaldéhyde et l'acide formique;
- b. Avec l'éthane: les alcools éthylique et méthylique, l'acétaldéhyde et la formaldéhyde, les acides acétique et formique;
- c. Avec l'éthylène : l'alcool vinylique et ses isomères, l'oxyde d'éthylène, l'acétaldéhyde, la formaldéhyde et l'acide formique;
- d. Avec l'acétylène : le glyoxal, C₂H₂O₂, la formaldéhyde et l'acide formique.

On a prouvé également, dans le cas du benzène, la formation initiale du phénol, et dans le cas du toluène celle de l'alcool benzylique et ensuite de la benzaldéhyde.

4º Sous la pression atmosphérique, l'alcool naissant est oxydé plus rapidement que l'hydrocarbure de départ, mais l'élévation de la pression augmente la stabilité de l'alcool au point qu'il peut être isolé en quantités notables dans les oxydations sous pression (¹). Ainsi, par exemple, dans quelques expériences récentes (encore inédites) sur la combustion lente du méthane et de l'éthane, effectuées par la méthode dynamique, sous 5º atmosphères, à 43º et 36ºº, D. M. Newitt et ses collaborateurs ont obtenu les rendements suivants en produits oxygénés liquides :

```
\begin{array}{lllllll} \Lambda \ \ partir \ du \ méthane & \left\{ \begin{array}{lll} Alcool \ méthylique = 51 \ ^0\!/_0 \ du \ méthane \ brûlé \\ Formaldéhyde & = 4,1 \ ^0\!/_0 & n \end{array} \right. \\ \Lambda \ \ partir \ de \ l'éthane & \left\{ \begin{array}{lll} Alcool \ éthylique = 62,6 \ ^0\!/_0 \ de \ l'éthane \ brûlé \\ Acétaldéhyde & = 4,8 \ ^0\!/_0 & n \\ Acide \ acétique & = 1,1 \ ^0\!/_0 & n \end{array} \right. \end{array}
```

5º La marche de la combustion lente peut être représentée dans ces exemples par des processus impliquant des « hydroxylations » et des décompositions thermiques successives, conformément au schéma suivant :

⁽¹⁾ Proc. Roy. Soc., A, 134, 1932, p. 591; 140, 1933, p. 426.

6º G. T. Finch a repris récemment l'étude de la combustion homogène du méthane dans l'oxygène, dans la zone cathodique d'un arc alimenté par un courant continu de haute tension. Les résultats qu'il a obtenus s'accordent en général avec le schéma qui précède.

Combustion explosive. — 7º Les phénomènes sont apparemment beaucoup plus compliqués dans les flammes et au cours des explosions des hydrocarbures que dans la combustion lente. Il est à remarquer, en particulier, qu'en raison des températures plus élevées atteintes dans les flammes, les décompositions thermiques secondaires se produisent plus facilement et jouent un rôle plus important que dans les combustions lentes. Malgré cela, on a de bonnes raisons pour supposer que la réaction initiale entre l'hydrocarbure et l'oxygène aboutit probablement au même résultat dans les deux genres de combustion, notamment à la formation d'une molécule « oxygénée », le plus souvent « hydroxylée ».

8º Les produits finaux auxquels aboutissent après le refroidissement les explosions des mélanges équimoléculaires d'hydrocarbures simples et d'oxygène sont principalement les suivants :

(a)
$$CH_1 + O_2 = CO + H_2 + H_2O$$
,

et un peu de CO_2 , formé au cours du refroidissement par la réaction $CO + H_2O \Rightarrow CO_2 + H_2$;

(c)
$$G_2H_4 + O_2 = \pi CO + \pi H_2$$
;

(d)
$$C_2H_2 + O_2 = 2CO + H_2$$
,

9º Dans les flammes, l'affinité de l'oxygène pour les hydrocarbures est tellement plus grande que pour l'hydrogène ou l'oxyde de carbone, qu'au cours des explosions des mélanges hydrocarbure-oxygène-hydrogène (ou CO) contenant trop peu d'oxygène, c'est l'hydrocarbure qui est brûlé de préférence. Ainsi, nous avons trouvé :

(e)
$$100(CH_3 + O_2 + 2H_2) = \begin{cases} 95(CO + H_2 + H_2O) \\ 5(2H_2O) \end{cases} + 5CH_4 + 190H_2;$$

(f)
$$C_2H_4 + O_2 + 2H_2 = 2CO + 4H_2$$
 (presque exclusivement);

(g)
$$C_2H_2 + O_2 + 2H_2 = 2CO + 3H_2$$
 (exclusivement).

Bien qu'au premier abord il paraissait difficile de considérer ce problème comme un cas de « cinétique », les expériences ultérieures, effectuées avec les mélanges $CH_4+O_2+xH_2$ et $C_2H_4+O_2+xH_2$ (où x a varié de 4 à 8) ont montré que l'hydrogène finit par exercer son influence de masse sur la répartition de l'oxygène.

10° Cette grande affinité de l'oxygène pour les hydrocarbures paralyse probablement toute tendance de ces derniers à se décomposer thermiquement dans les flammes, de sorte qu'en présence d'oxygène libre disponible, l'hydrocarbure s'oxyde plus vite qu'il ne se décompose. Il faut donc abandonner la vieille notion suivant laquelle les hydrocarbures se dissocieraient au cours des explosions avant de s'oxyder, sauf dans les cas où la quantité d'oxygène disponible au voisinage immédiat de l'hydrocarbure est très faible ou nulle.

11º Les produits refroidis obtenus dans l'explosion d'un mélange de méthane avec son propre volume d'oxygène se composent toujours de CO₂, CO, H₂ et H₂O (sans aucune séparation de carbone), et ces produits se forment en proportions qui indiquent sans doute possible l'apparition immédiate de CO + H₂ + H₂O, conformément à la réaction

$$CH_1 + O_2 = CO + H_2 + H_2O$$
,

suivie de la réaction réversible du gaz à l'eau : $CO+H_2O \rightleftharpoons CO_2+H_2$ se poursuivant pendant la période du refroidissement. Cela est vrai aussi bien dans les conditions de l' « inflammation » que dans celles de la « détonation ». Ce résultat est précisément celui que faisait prévoir la théorie de l'hydroxylation, en admettant le passage direct du stade monohydroxylé au dihydroxylé, suivi de la décomposition thermique immédiate et de la réaction du gaz à l'eau pendant le refroidissement

$$CH_4 \rightarrow CH_3 OH \rightarrow CH_2 (OH)_2$$
 $H_2 O + CH_2 O$
 $H_2 + CO$

et ensuite

$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$$
.

Une explosion de ce genre, produite dans une bombe sphérique de 240^{cm²} sous la pression initiale de 25 atmosphères, est très violente: on atteint en moins de 0,005 seconde une pression de 418 atmosphères, et la vitesse de propagation de la détonation, à 10° et sous 760mm, est de 2530m par seconde. Cependant, le carbone n'est toujours pas libéré. Une étude spectrographique récente de la flamme d'explosion, effectuée dans mes laboratoires, a pourtant révélé dans la partie ultraviolette du spectre d'émission des indices de C₂ et :CH, mais pas de HO, comme si le passage par le stade monohydroxylé était accompagné d'une certaine dissociation thermique, par exemple

$$CH_3OH = \underbrace{: CH_2}_{CH + H} + H_2O$$

$$\downarrow \\ G + H_2$$

12º Quand on provoque l'explosion d'un mélange équimoléculaire d'éthane et d'oxygène, sous une pression initiale comprise entre 1 et 4º atmosphères (on n'a pas dépassé jusqu'ici cette dernière limite), il se forme principalement du carbone, de l'hydrogène, de la vapeur d'eau, du méthane et de l'oxyde de carbone, ce qui est conforme à la théorie de l'hydroxylation, en supposant de nouveau un passage « sans arrêt » du stade monohydroxylé au dihydroxylé et une dissociation ultérieure, d'après les réactions

$$\begin{array}{c} C_2H_6 \rightarrow C_2H_6\,OH \rightarrow & CH_3,CH\,OH)_2\\ \hline \\ H_2\,O + CH_3,CH\,O\\ \hline \\ CH_4 + CO\\ \hline \\ \\ C + 2\,H_2 + CO\\ \end{array}$$

suivies, dans une certaine mesure, de « l'extinction » (« unburning ») du carbone par la vapeur d'eau ($C + H_2O = CO + H_2$) et de la réaction du gaz à l'eau ($CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$) au cours du refroidissement. En déclanchant la « détonation » (ce qui exige une pression d'au moins 1000^{mm} environ), qui se propage avec une vitesse de 2180^m par seconde, on obtient à peu près les mêmes résultats, en bon accord avec l'hypothèse que la réaction principale se poursuivant dans l'onde explosive est la

suivante :

$$C_2H_6 + O_2 = CH_3 \cdot CHO + H_2O$$

$$CH_4 + CO \cdot \cdot \cdot$$

13º Dans les explosions des mélanges équimoléculaires d'oxygène avec l'éthylène ou l'acétylène, il ne se forme principalement que de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène, ce qui était à prévoir d'après la théorie exposée, conformément aux réactions

$$(a) \qquad \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \text{H}_2\text{C}: \text{CH}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{C}: \text{CH}, \text{OH} \rightarrow \text{HO}, \text{C}: \text{C}, \text{OH} \\ & 2\text{H}_2: \text{C}: \text{O} \\ & 2\text{H}_2 + 2\text{CO} \\ \end{array}$$

$$(b) \qquad \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \text{2} \quad \text{H}_2 : \text{C}: \text{O} \\ \text{3} \quad \text{H}_2 : \text{C}: \text{O} \\ \text{4} \quad \text{H}_3 : \text{C}: \text{O} \\ \text{CO} + \text{H}_2: \text{C}: \text{O} \\ \text{H}_3 + \text{CO} \end{array}$$

On constate dans chaque cas que les résultats ne varient pas avec la phase de l'explosion, depuis « l'inflammation » initiale jusqu'à la « détonation » inclusivement, celle-ci se propageant avec une vitesse de 2507^m par seconde pour C₂H₄ + O₂ et 2961^m par seconde pour C₂H₉ + O₂.

 14° Il y a lieu de s'arrêter sur une autre constatation intéressante. Tandis que tous les mélanges d'oxygène et d'oléfines gazeuses, en proportions correspondant à $C_n H_{2n} + o,5n O_2$ (par exemple $C_2H_4 + O_2$), fournissent dans l'explosion des volumes à peu près égaux d'oxyde de carbone et d'hydrogène, sans aucune séparation de carbone ni aucune formation réelle de vapeur d'eau, conformément à l'équation

$$C_n H_{2n} + 0.5 n O_2 = n CO + n H_2$$

on observe, au contraire, dans le cas des paraffines correspondantes additionnées d'oxygène dans les proportions

$$C_n H_{2n+2} + o, 5n O_2$$

(par exemple C₂H₆+O₂), la formation du carbone, de la vapeur d'eau, du méthane et de l'oxyde de carbone. Tous ces résultats sont d'accord, dans leur ensemble, avec la théorie d'hydroxylation.

15° Si, d'autre part, on fait exploser des mélanges d'oxygène et d'oléfines contenant moins d'oxygène que ne l'exigent les proportions $C_nH_{2n} + 0.5 nO_2$, on observe non seulement la séparation du carbone, mais aussi l'apparition de la vapeur d'eau, en proportion croissante à mesure qu'on diminue la teneur en oxygène. On peut montrer que ce résultat est également d'accord avec la théorie d'hydroxylation.

(a)
$$\begin{array}{c} \mathrm{CH_2(OH)_2} = & \mathrm{CH_2} & + \mathrm{H_2O} \\ \\ \mathrm{CO} + \mathrm{H_2} \\ \\ \mathrm{CH,OH} \\ \\ \mathrm{CH,OH} & \xrightarrow{2\,\mathrm{CH_2O}} \\ \\ \mathrm{CH,OH} & \xrightarrow{2\,\mathrm{CO} + 2\,\mathrm{H_2}} \end{array}$$

Une autre constatation importante est que les rapports moléculaires dont il vient d'être question sont maintenus inaltérés pendant tout le développement de l'explosion, depuis l'« inflammation » initiale jusqu'à la « détonation » finale inclusivement. Cette constance ne peut guère être interprétée qu'en admettant l'absence d'une discontinuité réelle dans la marche de l'oxydation au cours du développement de l'explosion.

17º Des expériences récentes ont montré que l'oxydation n'est influencée par aucune intervention chimique de la vapeur d'eau, quoique sa présence en faible quantité peut abréger dans certains cas les périodes d' « induction » et de « réaction ». De plus, la vitesse de propagation de la flamme est diminuée par la vapeur, aussi bien dans l'explosion de $C_2H_4+O_2$ que dans celle de $C_2H_2+O_2$. On peut en déduire que l'oxydation d'un hydrocarbure est, en général, un processus direct (¹).

18º Bien que la théorie « d'hydroxylation » permet d'interpréter d'une facon satisfaisante la marche normale de la combustion des hydrocarbures, on a souvent admis ces dernières années la formation initiale d'un composé d'addition entre l'hydrocarbure et l'oxygène, constituant un « peroxyde » d'alkyle. Cette théorie a été proposée en premier lieu par Callendar (1927) (2) pour expliquer le phénomène du « cognement » dans les moteurs à pétrole. Quoique plausible à première vue, cette théorie n'a été étayée jusqu'ici par aucune preuve expérimentale sérieuse, et elle est par contre en contradiction avec un grand nombre de faits bien établis (comme je l'ai montré ailleurs). Au cours des cinq années écoulées, nous avons cherché assidûment, mes collègues et moi, mais complètement en vain, une preuve quelconque de la « peroxydation » initiale dans la combustion lente du méthane. de l'éthane, du propane et de l'éthylène. Nous avons bien obtenu certains indices d'une oxydation secondaire des aldéhydes qui se forment transitoirement au cours de la réaction, mais aucune indication permettant de supposer la peroxydation primaire de l'hydrocarbure lui-même. Il semble donc à l'heure actuelle que les partisans de la théorie de la « peroxydation » ont confondu ces deux effets.

19° La théorie de l'hydroxylation concerne plutôt la marche que le mécanisme de la combustion des hydrocarbures, mais elle doit être invoquée également dans la discussion de ce mécanisme. On a admis fréquemment, avec raison à première vue, que la « période d'induction », bien marquée dans la combustion lente des hydrocarbures, indique un mécanisme, « en chaîne », pouvant comprendre la production et l'intervention de l'oxygène atomique. Mais cette théorie ne pourrait être considérée comme valable que si elle se trouvait d'accord avec tous les faits bien

⁽¹⁾ Proc. Roy. Soc., A, 144, 1934, p. 257.

⁽²⁾ Engineering, 4, 11 et 18 février 1927.

établis (et pas seulement avec une sélection de ces faits), aussi bien en ce qui concerne les oxydations lentes que les combustions explosives. Elle devrait rendre compte, en particulier, des résultats qui déterminent l'ordre dans lequel apparaissent les produits intermédiaires.

Ce Rapport était déjà rédigé quand R. G. W. Norrish et J. Wallace (1), ayant observé que la température d'inflammation du mélange équimoléculaire de méthane et d'oxygène s'abaisse progressivement en présence de quantités croissantes de peroxyde d'azote, ont suggéré, pour expliquer ce fait, le mécanisme réactionnel suivant :

$$(a) \ \, \text{Propagation de la chaîne} \left\{ \begin{array}{l} \mathrm{CH_4} + \mathrm{O} \ = : \mathrm{CH_2} + \mathrm{H_2\,O} \ + 48\,\mathrm{Cal.}, \\ : \mathrm{CH_2} + \mathrm{O_2} \ = \ \mathrm{H_2\,CO} \ + \mathrm{O} + \mathrm{I5}\,\mathrm{Cal.}; \\ \hline \mathrm{CO} + \mathrm{H_2} \end{array} \right.$$

$$(b) \ \, \text{Rupture de la chaîne} \left\{ \begin{array}{l} \mathrm{CH_4} + \mathrm{O} \ + \mathrm{X} \ = \ \mathrm{CH_3\,OH} \ + \mathrm{X} \ + 88\,\mathrm{Cal.}, \\ \mathrm{O} \ + \ \mathrm{surface} \ = \ \mathrm{o}, 5\,\mathrm{O_2} + 59\,\mathrm{Cal.}, \\ \mathrm{NO_2} + \mathrm{O} \ = \ \mathrm{NO} \ + \mathrm{O_2} + 47\,\mathrm{Cal.} \end{array} \right.$$

Ce mécanisme, tout en étant d'accord avec les résultats finaux de l'explosion, indiqués par l'équation

$$CH_3 + O_2 = CO + H_2O + H_2$$

ne cadre pas cependant avec le fait essentiel que dans la combustion lente le mélange le plus actif au point de vue de la brièveté des périodes d'« induction » et de « réaction » n'est pas le mélange équimoléculaire, mais le mélange ${}^{3}\text{CH}_{4} + O_{2}$ (²). De plus, ce mécanisme n'explique pas le rendement de 51 pour 100 en alcool méthylique obtenu récemment par Newitt dans ses expériences sur l'oxydation du méthane sous pression (voir plus haut, § 4). Il ne s'accorde pas davantage avec les résultats obtenus par D. T. A. Townend dans ses expériences sur les explosions des mélanges ${}^{5}\text{CH}_{4} + {}^{2}\text{O}_{2}$ et ${}^{2}\text{CH}_{4} + {}^{2}\text{O}_{2}$ sous la pression initiale

⁽¹⁾ Proc. Roy. Soc., A, 145, 1934, p. 307.

⁽²⁾ Mon Rapport était déjà complètement achevé quand M. Norrish m'a communiqué très aimablement une interprétation de ce fait, qu'il compte exposer au cours de la discussion. Je n'ai pas encore eu le temps d'étudier de plus près cette interprétation, surtout en ce qui concerne les hypothèses fondamentales sur lesquelles elle repose.

de 9,77 et de 5^{atm}, 91, notamment avec le fait que la fraction de l'oxygène de départ, transformée initialement en vapeur d'eau, a certainement dépassé l'extrême limite de 50 pour 100 qu'autorise le mécanisme en question. D'autres raisons encore me font considérer comme non fondée l'hypothèse implicite que l'alcool méthylique ne constitue pas le produit primaire de l'oxydation.

Il faudra réunir beaucoup plus de résultats expérimentaux avant de formuler des conclusions concernant le mécanisme de l'oxydation, et ce n'est qu'ensuite qu'on pourra aborder l'interprétation théorique de ce mécanisme. En attendant, j'espère que ce Rapport contribuera à indiquer et à préciser les diverses voies qui ont été ouvertes dans ce domaine.

DISCUSSION DU RAPPORT DE M. BONE.

M. Armstrong. — Mon attitude à ce Congrès est déterminée par le fait que j'ai commencé mes études de Chimie en 1865, l'année où Kékulé proposa la formule hexagonale du benzène. J'ai donc été témoin d'une longue période du développement de la science et je connais les difficultés qu'on rencontre dans l'interprétation théorique des faits chimiques. Néanmoins, je m'étonne de l'indécision qui règne actuellement dans le domaine des phénomènes d'oxydation, question à laquelle je me suis toujours intéressé d'une façon particulière.

Je commençais tout juste à réfléchir aux phénomènes de combustion quand j'entendis une conférence de Frankland sur la luminosité des flammes (1867). Il rejetait la théorie de Humphry Davy, et cela me fut d'un grand enseignement de voir mettre en doute des idées émanant d'une telle autorité : j'ai toujours été préparé depuis lors à discuter les avis des compétences et à exprimer un jugement personnel.

En écrivant mon Traité de Chimie organique, publié en 1874, j'ai fait une étude spéciale de l'oxydation, et en discutant la formation des acides par oxydation des aldéhydes et des alcools, j'ai indiqué que l'oxygène (atomique) semble toujours agir en liaison avec l'eau, comme s'il s'agissait de l'hydroxyle OH:

J'ai représenté les produits de l'oxydation du méthane comme formés successivement par hydroxylation :

$$\mathrm{CH}_4 \ \to \ \mathrm{CH}_2\mathrm{OH} \ \to \ \mathrm{CH}_2(\mathrm{OH})_2 \ \to \ \mathrm{CH}(\mathrm{OH})_3 \ \to \ \mathrm{C}(\mathrm{OH})_4.$$

Mon point de vue a été confirmé expérimentalement et adopté au cours de ces dernières années par M. Bone, ainsi qu'il l'a exposé dans son remarquable Rapport. On comprend, d'après ce qui précède, avec quel intérêt j'appris en 1880 l'observation de Dixon, suivant laquelle un mélange sec d'oxyde de carbone et d'oxygène n'est pas combustible. Cette observation me conduisit à réfléchir sérieusement à la nature des réactions chimiques considérées comme influencées par la présence de l'eau. Entre-temps, j'avais fait une étude critique des recherches électrolytiques de Faraday et aussi de ses observations concernant l'action catalytique du platine sur la combustion de l'hydrogène dans l'oxygène — question reprise ensuite par Grove dans sa pile à gaz bien connue, basée sur le système hydrogène, acide sulfurique et oxygène. En 1870, je fus appelé à une chaire occupée précédemment par Grove et j'héritais de quelques exemplaires originaux de ces piles à gaz.

Lorsqu'en 1885, à une réunion de la Chemical Society, H. B. Baker, un élève de Dixon, décrivit des expériences démontrant que le charbon et le phosphore desséchés ne s'enflamment pas dans l'oxygène sec, la clarté se fit subitement dans mon esprit. Au cours de la discussion, j'avançais la théorie qui attribue aux réactions chimiques un caractère essentiellement électrolytique, conformément à la loi bien connue:

$$C = \frac{E}{R}$$

où C est, soit l'intensité du courant, soit l'intensité de la transformation chimique; E, soit la force électromotrice, soit l'affinité chimique; R la résistance électrique du circuit des charges.

J'ai alors indiqué que si cette interprétation est exacte, l'hydrogène et l'oxygène purs ne devraient jamais se combiner, car ni l'un ni l'autre n'est conducteur. De plus, il ne suffirait pas d'ajouter de l'eau pure pour provoquer la réaction, car elle aussi n'est pas conductrice. La présence d'eau impure serait dès lors indispensable. Baker a fait ressortir plus tard la justesse de ces prévisions, et il a montré depuis, avec d'autres auteurs, que dans de nombreux cas les réactions ne se produisent qu'en présence d'humidité. L'ammoniac et l'acide chlorhydrique eux-mêmes ne se combinent pas lorsqu'ils sont suffisamment desséchés. Il en est de même, d'après les expériences de Baker, pour l'oxyde d'azote et l'oxygène. Il en résulte que l'hypothèse de M. Bodenstein, qui admet une

réaction directe entre ces deux gaz

est difficilement acceptable, puisque l'eau joue un rôle dans le phénomène et puisqu'on peut déceler, de plus, comme produit intermédiaire, l'oxyde N₂O₃. Les recherches remarquables de Raschig ont d'ailleurs démontré que d'autres réactions encore se produisent au cours de cette oxydation. La question mériterait d'être étudiée de plus près.

J'ai exposé ensuite ma théorie en 1885, dans un discours présidentiel à la Section de Chimie de la British Association. J'y ai fait allusion aux travaux d'Arrhénius et d'Ostwald qui venaient d'être publiés. En fait, j'ai été le premier en Angleterre à attirer l'attention sur ces deux noms.

Dès le début, mes idées étaient opposées à celles développées depuis 1884 par Arrhénius. En 1886, à la Royal Society, j'ai de nouveau attiré spécialement l'attention sur les travaux de ce savant et d'Ostwald. J'ai alors discuté à fond le problème de la conductibilité électrique, en soulignant particulièrement le rôle de l'affinité résiduelle. Le comportement curieux des solutions d'acide sulfurique, mis en évidence par la courbe de conductivité bien connue de Kohlrausch, m'a conduit à une théorie d'après laquelle l'électrolyse résulterait d'actions opposées s'exerçant entre le solvant et la substance dissoute lorsqu'on établit une différence de potentiel électrique au sein de la solution. En opposition avec la théorie de la dissociation électrolytique d'Arrhénius, j'ai toujours soutenu que le solvant réagit avec la substance dissoute grâce aux affinités résiduelles, en donnant naissance à deux composés, par exemple :

ces deux composés étant ensuite amenés à réagir, d'une façon ou d'autre, au cours de l'électrolyse, sous l'action de la force électromotrice appliquée à la solution.

Depuis 1885, j'ai envisagé toutes les réactions chimiques comme des processus électrolytiques, et toute électrolyse comme une réaction chimique. Je n'ai pas besoin d'en dire davantage pour définir clairement mon point de vue. Mon but est de rappeler le Rapport intitulé : Catalyse et Oxydation que j'ai présenté en 1925 au Conseil de Chimie Solvay. Je crois y avoir traité, en principe, tous les points soulevés dans les Rapports du Conseil actuel. Comme ces derniers ne font aucune allusion à mon travail ni à mes idées concernant les réactions chimiques, développées bien des fois à diverses occasions, il semble que chaque travailleur envisage encore le problème de l'oxydation uniquement à son point de vue personnel.

Je demanderais volontiers quelle est la valeur de nos réunions — en dehors des rencontres personnelles dont l'intérêt est incontestable — si tout ce que nous disons reste enterré dans des rapports qui ne sont plus consultés ? J'attire sur ce fait l'attention du Conseil. Il faut prendre des mesures pour que le travail effectué au cours des réunions Solvay soit connu du monde scientifique. Ces réunions, à en juger par les cinq premières, me semblent destinées à jouer un rôle très important dans l'avenir. Mais je serais tenté de proposer qu'on fasse subir aux participants, avant leur désignation, un examen sur les Rapports des réunions antérieures.

Il est étonnant que dans ce siècle d'électricité on tienne si peu compte du caractère électrolytique des phénomènes chimiques. Je suis heureux de constater que cet aspect de la question a été abordé récemment dans les laboratoires de M. Bonc.

En ce qui concerne le mode d'action de l'électrolyte qui rend possible la réaction, j'ai toujours admis le mécanisme d'un circuit dans lequel l'énergie libérée par la transformation chimique est dégradée en chaleur. Je voudrais faire remarquer à ce sujet que, contrairement à ce qu'admettent les partisans des réactions en chaîne, il n'est nullement établi qu'un radical ou un atome soit capable de réagir directement par lui-même, indépendamment d'un contenu énergétique élevé et sans l'intervention d'un milieu électrolytique, comme cela est nécessaire dans le cas des molécules ordinaires. Le problème n'est certes pas facile à résoudre.

A mon avis, l'oxygène n'agit jamais seul ni directement comme agent d'oxydation. Le processus *primaire* consiste toujours en une hydroxylation, et l'oxygène agit indirectement comme dépolarisant, par exemple suivant le schéma:

Première étape.

Deuxième étape.

La transformation s'effectue ainsi en deux étapes. Dans la première, elle se poursuit à un potentiel plus bas et dans la deuxième à un potentiel plus élevé que le potentiel moyen de la molécule d'oxygène. Cela est peut-être à rapprocher du fait que dans les expériences de M. Bone le mélange se prêtant le plus facilement à la combustion contient deux molécules de CO pour une molécule O_a.

Il a été question également des oxydations par l'ozone. Quand la molécule O₃ n'est pas fixée telle quelle, la première étape de ces oxydations peut être représentée par le schéma

$$X \mid \begin{array}{c} HO & \dots & H \\ HO & \dots & H \end{array} \mid \begin{array}{c} O_3 & \rightarrow & X & OH \\ OH & \dots & \end{array} \mid \begin{array}{c} H_2O_3 \\ \end{array}$$
 $H_2O_3 = H_2O + O_2.$

J'incline à donner une interprétation analogue des réactions du chlore, en les considérant comme se poursuivant en deux étapes, à des potentiels différents. Dans la réaction entre le chlore et l'hydrogène (humide), par exemple, il y aurait en premier lieu absorption de lumière par le complexe

$$H$$
 $O \subset H$ CI_2

qui se dissocierait en acides chlorhydrique et hypochloreux. Ce dernier agirait comme dépolarisant, à un potentiel plus élevé, dans la deuxième étape

L'absence de réaction entre l'hydrogène et l'oxygène en présence d'un hydrocarbure, dans les expériences de M. Bone, ne peut être qu'apparente. Il est inconcevable, en effet, au point de vue cinétique, que l'hydrogène puisse échapper à tous les chocs. Je pense plutôt que l'hydrogène élève le potentiel de l'oxygène et se trouve éventuellement régénéré par la décomposition de la formaldéhyde:

(a)
$$2H_2 + 2O_2 \rightarrow 2H_2O_2$$
;

$$(b) \qquad \begin{array}{c} \operatorname{CH}_2 & \operatorname{OH} \\ \operatorname{II} \\ \operatorname{CH}_2 & \operatorname{OH} \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} \operatorname{CH}_2 \operatorname{OH} \\ \operatorname{CH}_2 \operatorname{OH} \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} \operatorname{CH}_2(\operatorname{OH})_2 \\ \operatorname{CH}_2(\operatorname{OH})_2 \end{array};$$

(c)
$$2 \text{CH}_2(\text{OH})_2 \rightarrow 2 \text{CO} + 2 \text{OH}_2 + 2 \text{H}_2$$
.

М. Norrish. — J'ai entendu dire que la difficulté principale que l'on rencontre dans les discussions sur le mécanisme des réactions chimiques résulte du fait que le problème est étudié par deux groupes de chimistes : par ceux ayant la formation d'organiciens et par les physico-chimistes. Le premier groupe s'occupe surtout des résultats analytiques, le second de la cinétique des réactions, et les théories élaborées par les uns ne tiennent généralement pas suffisamment compte des résultats obtenus par les autres. Cela s'applique particulièrement aux recherches modernes relatives aux phénomènes de combustion. Nos connaissances touchant le côté analytique du problème commencent à devenir très complètes, grâce surtout aux travaux très détaillés de M. Bone et de ses collaborateurs, et cela aussi bien en ce qui concerne les combustions lentes que les combustions explosives. Les nombreuses données expérimentales qui ont été recueillies ont permis de suivre la marche de la combustion lente des hydrocarbures tels que le méthane ou l'éthylène, endéterminant l'accumulation progressive et la destruction des produits intermédiaires tels que l'alcool méthylique et la formaldéhyde. Presque tous les résultats de ces recherches, qui ont été effectuées sous des pressions allant jusqu'à 100 atmosphères, se sont montrés d'accord avec la théorie de l'hydroxylation, d'après laquelle la molécule d'hydrocarbure serait progressivement hydroxylée en donnant successivement naissance à un alcool, une aldéhyde et un acide. Cette théorie s'est affirmée comme un guide très précieux dans

le développement de nos connaissances à ce sujet. Mais ces derniers temps l'attention a été attirée sur un autre aspect du problème de la combustion, sous l'impulsion des travaux de Hinshelwood, de Semenoff et d'autres auteurs. On a reconnu notamment, par des études de cinétique chimique, que l'oxydation progresse suivant un mécanisme autocatalytique ou « en chaîne ». Il ne suffit pas d'admettre une simple réaction trimoléculaire ou d'un ordre plus élevé, et l'on ne peut éviter la conclusion que la réactivité se transmet de molécule à molécule. L'existence des chaînes dans lesquelles la réactivité se transmet par des radicaux libres a été prouvée par Haber et d'autres auteurs dans le cas des réactions entre l'hydrogène ou l'oxyde de carbone et l'oxygène. L'analogie que présente la cinétique de ces réactions avec celle de la combustion des hydrocarbures ne permet pas de douter que dans ce dernier cas également nous avons affaire à une propagation de la réactivité chimique par un mécanisme en chaîne.

Le développement détaillé de la théorie des chaînes conduit à une interprétation très simple de divers résultats qui paraissaient surprenants et anormaux. Le fait que la vitesse des combustions lentes est diminuée lorsqu'on augmente la surface totale de la paroi ou lorsqu'on diminue seulement le diamètre du récipient-laboratoire; le déclenchement de l'explosion et la façon remarquable dont ce phénomène dépend de la pression du milieu et des dimensions du récipient; l'action catalytique de substances telles que NOa, qui abaissent de quelques centaines de degrés la température à laquelle commence la réaction non catalysée; l'effet opposé des substances telles que l'iode et les « antichocs », qui produisent l'inhibition de la réaction; l'existence de la période d'induction, sa variation avec la nature de la surface du récipient et le fait qu'on peut la faire disparaître en ajoutant certaines substances - la formaldéhyde ou l'alool méthylique par exemple - voilà tout un ensemble de résultats dont il faut tenir compte dans une théorie complète de la combustion et que n'explique pas la théorie de l'hydroxylation sous sa forme actuelle. D'autre part, la théorie de la peroxydation, qui est une tentative d'interprêter les phénomènes par un mécanisme en chaîne faisant intervenir des « formes énergétiques » (« molécules chaudes »), semble

infirmée par les résultats d'ordre analytique, en particulier par l'insuccès des efforts tentés en vue d'isoler les peroxydes et de mettre en évidence leur intervention dans les premières étapes de la réaction. Cette théorie est également en défaut, au point de vue expérimental, quand elle postule la propagation des chaînes par des molécules « chaudes »; car sous faible pression la réaction lente n'est pas retardée mais accélérée par des gaz étrangers.

Il y a donc divergence d'opinions entre les savants qui se sont occupés de la question, et aucune des théories proposées ne peut être considérée comme satisfaisante. Il serait désirable qu'on fasse un nouvel effort pour interpréter ces phénomènes très variés à l'aide d'une seule théorie générale. Le but à atteindre en vaut la peine, car une théorie logique et cohérente, même si elle devait être abandonnée dans la suite, serait entre-temps un guide très utile dans l'étude des problèmes qui nous occupent.

Au cours de mes travaux dirigés dans cette voie, j'ai été soutenu de la façon la plus amicale et efficace par M. Bone, qui a bien voulu mettre à ma disposition toute sa grande expérience. Et bien qu'il ne partage pas, sans doute, les idées que je vais exposer, j'espère qu'il garde une secrète sympathie pour des efforts basés, en premier lieu, sur la théorie de l'hydroxylation.

La théorie de la combustion du méthane dans l'oxygène que je voudrais vous soumettre est basée sur l'hypothèse que les chaînes sont propagées par des atomes d'oxygène et des radicaux CH₂ prenant naissance dans la formation de la formaldéhyde. L'oxydation ultérieure de celle-ci et de ses dérivés se poursuivrait suivant le mécanisme admis par M. Bone. Les deux théories ne diffèrent donc qu'en ce qui concerne les premières étapes de la transformation. Le mécanisme en chaîne que je propose est le suivant (¹):

$$O + CH_{\downarrow} \rightarrow CH_{2} + H_{2}O,$$

(2)
$$CH_2 + O_2 \rightarrow CH_2O + O$$
.

⁽¹) J'ai communiqué cette théorie à M. Bone déjà en décembre 1933. J'ai appris depuis que M. Semenoff est arrivé à des vues analogues, qu'il a développées en partie dans son ouvrage sur les réactions en chaîne, paru en 1935, après la fin de ce Congrès.

Le chaîne s'arrêterait quand un atome d'oxygène serait finalement absorbé par la paroi du récipient ou quand il se combinerait au méthane sous l'action d'une molécule étrangère, avec formation de l'alcool méthylique :

(3)
$$CH_5 + O + X \rightarrow CH_4O + X^*$$

Les atomes d'oxygène qui déclenchent la chaîne proviendraient de la réaction

$$(4) \qquad \qquad H_2CO + O_2 \rightarrow H_2CO_2 + O_4$$

Aux températures peu élevées, on peut certainement admettre la possibilité de l'apparition d'un produit peroxydé H₂CO₃, par analogie avec l'acide peracétique que divers auteurs ont isolé parmi les produits d'oxydation de l'acétaldéhyde. Mais aux températures plus élevées réalisées dans la combustion, ce peroxyde doit être très instable et ce sont les atomes d'oxygène qui apparaissent à sa place.

Je pense que l'étape initiale se poursuit à la surface du récipient et que la période d'induction correspond au temps écoulé avant que soit atteint à la paroi un certain équilibre, correspondant à des traces de formaldéhyde provenant de l'oxydation directe du méthane

(5)
$$CH_1 + O_2 \rightarrow CH_2O + H_2O$$
.

Conformément à cette interprétation, M. Bone a observé que des quantités minimes de formaldéhyde se forment au cours de la période d'induction et que celle-ci peut être considérablement abrégée et même complètement supprimée en ajoutant une trace de formaldéhyde. Il est également significatif, à ce point de vue, que la combustion lente ou explosive dépend de la présence d'une, paroi et de l'histoire antérieure du récipient-laboratoire.

Si l'on admet que les réactions 4 et 5 déterminent à la paroi une concentration stationnaire de la formaldéhyde, on peut montrer aisément que les réactions 1, 2 et 3 conduisent à l'expression suivante de la vitesse d'oxydation du méthane au cours de la combustion lente

$$\frac{d(\mathrm{CH_4})}{dt} = k \frac{(\mathrm{CH_5})_2(\mathrm{O_2})\mathrm{P}}{k'\mathrm{P_2}(\mathrm{CH_1}) + \mathrm{S}},$$

où P est la pression totale, k'P₂ (CH₄) le terme qui mesure la probabilité de rupture des chaînes par chocs ternaires (réaction 3) et S un paramètre qui dépend de la surface totale et des dimensions du récipient et qui mesure la probabilité de rupture des chaînes par adsorption des atomes d'oxygène par la paroi. On voit qu'aux pressions élevées la vitesse d'oxydation diminue quand on élève la pression totale P par addition d'un gaz étranger, mais qu'au contraire sous faible pression le facteur S l'emporte sur le terme k'P₂ (CH₄), de sorte que la vitesse augmente quand on ajoute un gaz étranger ou quand on diminue S, conformément aux résultats de Newitt (¹) et de Hinshelwood (²).

Si la pression et la surface restent à peu près inchangées, on a

vitesse d'oxydation $\sim (CH_4)_2(O_2)$,

et comme pour une pression totale donnée, ce produit devient maximum quand on a

$$(CH_4) = 2(O_2),$$

la vitesse d'oxydation doit être la plus grande avec un mélange contenant deux volumes de méthane pour un volume d'oxygène, ce qui a été établi expérimentalement par Bone et Allum.

Je ne m'étendrai pas plus longtemps sur l'action des inhibiteurs en tant qu'interrupteurs des chaînes, ni sur l'action des substances telles que NO₂, qui jouent le rôle de catalyseurs en donnant naissance à des atomes d'oxygène (3).

En ce qui concerne l'oxydation explosive, il est significatif que l'inflammation se produise vers 700°, c'est-à-dire au voisinage de la température de décomposition du méthane, qui aboutit aux radicaux CH₂, comme on le sait aujourd'hui grâce aux recherches de Belchetz (4). Il est donc possible qu'à température élevée les chaînes soient amorcées par ces radicaux formés spontanément, en même temps que par des atomes d'oxygène. On peut donc s'attendre à une ramification des chaînes dans la combustion

⁽¹⁾ NEWITT et HAFFNER, Proc. Royal Soc., A. 134, 1932, p. 591.

⁽²⁾ FORT et HINSHELWOOD, Ibid., A. 129, 1930, p. 284.

⁽³⁾ R. Norrish et Wallace, Ibid., A. 145, 1934, p. 302.

⁽⁴⁾ L. Belchetz, Farad. Soc., 30, 1934, p. 170.

explosive si la réaction 4 devient suffisamment rapide non seulement à la paroi, mais aussi en phase gazeuse. Toutes les données analytiques recueillies jusqu'ici sont d'accord avec cette interprétation.

Au point de vue stoechiométrique, la marche de l'explosion peut être représentée par le schéma

$$CH_1 + O_2 \rightarrow CH_2O + H_2O \rightarrow H_2 + CO + H_2O$$
.

Mais dans le cas de la combustion lente, la formaldéhyde n'est pas dissociée, mais oxydée en acide formique, ce qui explique le fait qu'on ne trouve pas d'hydrogène parmi les produits de l'oxydation

$$\begin{array}{cccc} CH_4 + & O_2 & \rightarrow & CH_2O + H_2O \\ 2CH_2O + & O_2 & \rightarrow & 2CH_2O_2 \\ CH_2O_2 & \rightarrow & H_2 + CO \\ 2CH_3 & + 3O_2 & \rightarrow & 2CO + 4H_2O \end{array}$$

Sous des pressions élevées, les chaînes deviennent de plus en plus courtes, et finalement toutes les molécules d'oxygène réagissent suivant l'équation (3). On obtient alors des rendements en alcool méthylique atteignant 50 pour 100, comme il est indiqué dans le rapport de M. Bone. Il n'y a aucune difficulté à admettre que l'alcool méthylique formé dans la réaction (3) soit un produit primaire de l'oxydation accompagnant la formaldéhyde. Ces deux composés peuvent très bien se former simultanément, et l'on peut prouver qu'ils constituent les produits primaires de la combustion, surtout aux températures peu élevées, quand les chaînes sont de faible longueur.

J'ai soumis toutes les conséquences découlant de cette théorie à un examen critique aussi serré que possible et je n'ai trouvé aucun fait d'expérience qui puisse lui être opposé, aussi bien au point de vue cinétique qu'analytique. Bien que certains points de détail exigent encore une étude plus approfondie, je crois pourvoir affirmer dès à présent que cette théorie donne une représentation logique et cohérente du mécanisme de la combustion du méthane.

On peut développer des schémas analogues pour la combustion de l'éthane, avec l'intervention du radical éthylidène, et pour la combustion de l'éthylène, en faisant intervenir le radical méthylène. Ces schémas sont eux aussi d'accord avec les résultats expérimentaux, mais il serait trop long de les exposer ici en détail.

M. Hinshelwood. — Des expériences effectuées dans mon laboratoire il y a six ans environ ont montré d'une façon générale que l'oxydation de l'éthylène, du benzène, de l'alcool méthylique et d'autres composés analogues se poursuit suivant des réactions en chaîne. Cette conclusion résulte principalement de la cinétique anormale de ces oxydations, en particulier du fait que leur vitesse dépend du diamètre du récipient-laboratoire. Sans vouloir entrer dans les détails, je désirerais attirer l'attention sur une constatation d'ordre général dont il y a lieu de tenir compte dans l'établissement des mécanismes des réactions en chaîne.

Nous avons observé notamment que dans tous les cas étudiés la concentration de la substance organique exerce sur la vitesse de réaction une influence beaucoup plus grande que la concentration de l'oxygène. Cela est extrêmement net, et nous avons suggéré à l'époque l'explication suivante : il se formerait au début un produit intermédiaire très actif, qui assureroit la propagation de la chaîne par rencontre avec une nouvelle molécule de la substance organique, mais qui, par rencontre avec une molécule d'oxygène, se transformerait en un produit stable incapable de continuer la chaîne. Toute théorie particulière de la combustion des substances organiques doit en tout cas expliquer cette propriété que possède l'oxygène d'arrêter le développement des chaînes. C'est là un résultat général qui n'est pas dénué d'intérêt par lui-même.

M. Wieland (1). — Les recherches si intéressantes de M. Bone m'inspirent quelques remarques concernant l'autoxydation « à froid » des hydrocarbures saturés. Quand M. Bone parle d'une « hydroxylation directe », il entend par là, évidemment, qu'un atome d'oxygène s'introduit entre un carbone et un hydrogène.

⁽¹⁾ Cette Communication a été présentée par M. Kuhn au nom de M. Wieland, empêché d'assister à la discussion du Rapport de M. Bone.

Il me semble cependant que dans les conditions de ses expériences — entre 250 et 300° — il ne peut être question d'une dissociation des molécules d'oxygène en atomes, car le travail de cette dissociation est beaucoup trop élevé. Il faudrait donc examiner si les faits observés ne se laisseraient pas interpréter en admettant une réaction d'addition de l'oxygène moléculaire, comme je l'avais suggéré précédemment.

Cela ne présente aucune difficulté s'il s'agit d'hydrocarbures non saturés. Déjà en 1917, Willstätter a établi qu'au voisinage de 400° l'éthylène et l'oxygène donnent de la formaldéhyde. Il s'agit visiblement dans ce cas de la dissociation d'un peroxyde primaire

$$H_2C$$
— $GH_2 \rightarrow 2H_2CO$
 O — O

On peut admettre, d'une façon analogue, la formation de glyoxal dans la réaction entre l'acétylène et l'oxygène

$$\begin{array}{ccccc} HC & \longrightarrow & H$$

Il se peut que des substances du même genre apparaissent également, comme produits primaires, au cours des autoxydations explosives. En effet, M. Bone a obtenu 2 CO + 2 H₂ à partir de l'éthylène, comme on devait s'y attendre si ces produits proviennent de la formaldéhyde. Dans le cas de l'acétylène, on obtient 2 CO + H₂, pouvant très bien résulter de la dissociation du glyoxal.

Quant à la réaction entre le méthane et l'oxygène moléculaire, je suppose que le processus primaire consiste dans la formation de l'hydroperoxyde de méthyle, c'est-à-dire dans une réaction d'addition répondant au schéma

Rieche a montré, je crois, que ce peroxyde se décompose facilement en eau et formaldéhyde

$$H_2C-O-OH \rightarrow H_2C=O+H_2O$$
,

Si le méthane réagit avec l'oxygène dans le rapport 2 CH4 pour O2,

je pense qu'on peut admettre que l'hydroperoxyde de méthyle se décompose en réagissant avec une molécule de méthane voisine

ce qui expliquerait la formation de l'alcool méthylique observée par M. Bone.

M. Bodenstein. — Je ne voudrais pas entrer dans les détails concernant l'énorme matériel expérimental que nous a apporté M. Bone et au sujet duquel il y aurait bien des choses à dire et bien des questions à poser. Je désire seulement faire une remarque de portée générale. Nous sommes venus ici de deux camps différents : celui des analystes, comme les a appelés M. Norrish, qui travaillent dans le domaine de la Chimie préparative, et celui des physico-chimistes, qui étudient les vitesses de réactions et que certains de nos collègues ont qualifié de « radicaux ».

Comme l'a déjà souligné M. Norrish, il faut nous entendre si nous voulons arriver à une compréhension complète des phénomènes. Et comme nous autres, physico-chimistes, représentons ici une minorité, je voudrais commencer par caractériser une fois de plus, très brièvement, nos méthodes de travail et indiquer ensuite comment l'entente pourrait être réalisée.

Nous aussi nous partons avant tout de faits d'expérience. Ces faits sont les suivants : nous savons que la vitesse de toute réaction simple est déterminée par le produit des concentrations des substances réagissantes ou de certaines puissances de ces concentrations, et il est inutile d'insister sur ce fait bien connu. Mais un très grand nombre de réactions, et parmi elles presque toutes celles de l'oxygène moléculaire, ne suivent pas une loi aussi simple : la vitesse des oxydations n'est presque jamais proportionnelle à la concentration de l'oxygène, et souvent ce dernier agit, au contraire, comme un inhibiteur. C'est ce qu'a montré M. Bone dans le cas du méthane et de l'alcool méthylique, et nous avons trouvé également que la vitesse d'oxydation de l'acétaldéhyde est presque inversement proportionnelle à la concentration de l'oxygène. Les vitesses de ces réactions compliquées

peuvent être calculées par une méthode que j'ai utilisée pour la première fois en 1913. J'ai précisément montré tout récemment, au Congrès de Madrid, en répondant à certaines objections venant de collègues mathématiciens, que cette méthode est parfaitement correcte. Mais en l'appliquant à un cas particulier, c'est-à-dire en cherchant l'expression d'une vitesse de réaction déterminée expérimentalement, nous sommes obligés de faire certaines hypothèses au sujet des réactions partielles et des produits intermédiaires qui conduisent au résultat global. En d'autres termes. nous devons admettre un « mécanisme » approprié de la réaction étudiée. Or, dans le cas des oxydations, ce mécanisme est presque toujours celui des réactions en chaîne, impliquant la formation de peroxydes se formant comme produits intermédiaires et pouvant par conséquent manquer parmi les produits finaux stables. En établissant ces mécanismes réactionnels, on commet facilement des erreurs et l'on en a commis effectivement. Dans chaque cas particulier, les données peu nombreuses dont on dispose au début se laissent bien interpréter par certaines hypothèses, mais de nouvelles mesures cinétiques, effectuées dans d'autres conditions de concentration ou de température, ou encore en présence de substances étrangères, obligent généralement à modifier les hypothèses initiales. Cela se produit également, d'ailleurs, dans les recherches analytiques et préparatives avant pour but la détermination de la nature des produits stables auxquels aboutit la réaction envisagée. En effet, ces produits finaux peuvent être tout à fait différents quand on opère dans des conditions différentes. L'oxydation de l'acétaldéhyde en fournit un exemple frappant. M. Bone a indiqué dans son Rapport qu'à 3000 environ et sous des pressions supérieures à 1 atmosphère, il ne se forme pas, pratiquement, d'acide peracétique, mais il y a seulement rupture de la liaison C - C, ce qui est d'accord avec les observations de Steacie et de ses collaborateurs. Or, dans nos premières recherches sur ce sujet, effectuées à 70-1000 et sous 0,1 atmosphère environ, nous avons obtenu jusqu'à 97 pour 100 de peracide, sans acide acétique. De plus, la rupture de la liaison C — C ne se produisait que dans une faible mesure, généralement après la fin de la réaction principale. En répétant ces expériences, nous avons d'abord obtenu des résultats tout à fait différents : il se formait

principalement de l'acide acétique et peu de peracide, et si la dissociation restait faible, on observait, par contre, une condensation appréciable de l'aldéhyde. Nous avons finalement retrouvé tous les résultats antérieurs en utilisant un récipient en quartz. Or, les premières expériences avaient été exécutées dans un récipient en verre lavé à l'acide sulfochromique, qui est adsorbé par les parois et dont les dernières traces ne sont certainement pas éliminées par le vide, de sorte que la surface interne du récipient était acide. Au contraire, dans les expériences suivantes le récipient a été lavé à l'acide nitrique, assez volatil pour pouvoir être entièrement évacué par le vide, en laissant une surface de verre alcaline. Et puisqu'une variation aussi faible des conditions expérimentales peut modifier d'une façon si complète les réactions des produits intermédiaires instables, il n'est pas difficile de comprendre les contradictions qui apparaissent si souvent dans les résultats de divers auteurs travaillant dans des conditions différentes.

Ce que nous devons tenter en commun, c'est d'arriver à ce que nos hypothèses concernant le mécanisme des réactions de l'oxygène — et de toute autre substance, bien entendu — soient d'accord avec toutes les observations expérimentales, qu'elles proviennent d'un camp ou de l'autre. C'est cette idée directrice qui m'oblige, soit dit en passant, à écarter le mécanisme de l'oxydation du méthane proposé par M. Wieland, car il ne tient pas compte de l'action accélératrice exercée par l'alcool méthylique.

Pour arriver à un accord, il faut que chacun de nous étudie attentivement les travaux des autres chercheurs, sans se laisser influencer par ses propres essais d'interprétation. On ne pourra établir le mécanisme réel d'une réaction qu'en tenant compte de tous les faits observés. Les communications présentées à ce Congrès le prouvent à l'évidence, mais elles montrent aussi, malheureusement, que les auteurs ne connaissent pas toujours d'une façon suffisante les résultats obtenus par leurs collègues de l'autre camp. Je suis pourtant persuadé que la constatation de cette erreur, dont nous venons d'avoir une nouvelle preuve, nous engagera à l'éviter dans l'avenir et que nous arriverons ainsi prochainement à une interprétation correcte des réactions de l'oxygène, c'est-à-dire à des schémas traduisant le plus exactement

la réalité, pour autant que le permettent les particularités des phénomènes que l'on ne pénètre jamais dans leurs détails les plus intimes.

M. Pinkus. — A deux endroits du Rapport de M. Bone — à propos de l'inflammation par étincelle et de la détonation - il est question du rôle que jouent les particules chargées dans l'apparition et la propagation de la flamme. Je voudrais signaler à ce sujet un travail déjà ancien, effectué en Russie par A. E. Malinowski et publié en 1924 dans le Journal de Chimie physique (1). Cet auteur a observé, en opérant avec des mélanges d'air et d'hydrogène, d'acétylène, d'éther ou d'hexane, que la concentration des ions au voisinage du front de la flamme augmente avec le temps et que la détonation se produit quand cette concentration a atteint une certaine limite, qui varie naturellement avec la composition du mélange gazeux et les conditions de l'expérience. Malinowski a observé, d'autre part, que si la flamme se propage en régime instable, c'est-à-dire si sa vitesse subit des accélérations et des ralentissements successifs, la propagation est la plus rapide dans les régions du tube-laboratoire où la concentration des ions est la plus grande. Malinowski a étudié également l'influence d'un champ électrique sur la propagation des flammes et des ondes explosives. Dans ses expériences, la flamme se déplacait dans un tube vertical en passant par un condensateur cylindrique, entre les armatures duquel on pouvait établir une différence de potentiel variable. Il a constaté avec ce dispositif qu'un champ électrique suffisamment intense supprime la détonation, c'est-à-dire maintient le milieu dans la phase de prédétonation. De plus, lorsque l'intensité du champ devient assez grande pour amener le « courant de saturation », c'est-à-dire pour assurer l'extraction totale des ions qu'apporte le front de la flamme, celle-ci est arrêtée et ne dépasse pas le condensateur.

Les moyens de travail dont disposait Malinowski étaient assez rudimentaires, mais ses observations se trouvent en quelque sorte valorisées par le fait que des résultats analogues ont été obtenus au laboratoire de M. Bone, avec des moyens techniques

⁽¹⁾ A. E. Malinowski, Journ. Chim. phys., 21, 1924, p. 469.

dont nous avons tous admiré l'extrême perfection. Il semble donc établi que les particules chargées — ions ou électrons — jouent un rôle important dans les processus chimiques liés à la propagation des réactions explosives, et probablement aussi dans un grand nombre de réactions ordinaires en phase gazeuse (¹). Et puisque M. Bodenstein vient de remarquer, avec entière raison, que les « mécanismes » que l'on propose devraient tenir compte de tous les faits observés, il faut regretter que les théories développées ces dernières années négligent complètement le rôle des ions, dont l'intervention semble en tout cas certaine dans les combustions avec flamme.

M. Perrin. — J'ai été très frappé, comme vous tous, je pense, par l'action du champ électrique sur la vitesse de propagation de la flamme ou de la détonation dans les expériences réalisées par M. Bone. Et, comme il le dit, puisque ce champ électrique agit en retardant la propagation, lorsqu'il est dirigé en sens inverse de cette propagation, c'est que le front de la combustion est constitué par des ions positifs. La vitesse imposée par le champ à ces ions se retranche de la vitesse primitive du front de combustion.

A l'appui de cette façon de voir, je viens de calculer grossièrement l'ordre de grandeur de la vitesse imposée aux ions positifs par les champs réalisés dans les expériences de M. Bone. Je trouve des vitesses de quelques centaines de mètres par seconde, qui correspondent bien aux ralentissements observés. Il va de soi que cette remarque qualitative ne prendrait quelque précision qu'à la condition de connaître la température, la viscosité et les libres parcours dans la région intéressante.

Il reste à comprendre à quoi tient que, renversant le champ, la vitesse du front de combustion ne soit pas augmentée.

M. BÄCKSTRÖM. — M. Bone a montré dans son Rapport que la théorie de l'hydroxylation donne une interprétation satisfaisante de l'énorme matériel expérimental qu'il a recueilli au sujet de la nature des produits formés dans l'oxydation des

Voir à ce sujet les Rapports et Discussions du 3^e Conseil de Chimie Solvay, Paris, 1928, p. 371-382.

hydrocarbures gezeux aux températures élevées. Mois il a indiqué également que cette théorie concerne plutôt la marche des réactions que leur mécanisme, et il a ajouté qu'il s'agit probablement d'un mécanisme en chaîne.

Je crois qu'on arriverait à une interprétation s'accordant avec les faits observés par M. Bone en admettant les chaînes que j'ai proposées récemment dans le cas de l'oxydation des aldéhydes.

Je voudrais indiquer d'abord, en quelques mots, les considérations qui m'ont conduit au mécanisme en question. Le point de départ a été une observation que j'ai faite il y a quelques années, notamment que l'autoxydation des aldéhydes aliphatiques peut être sensibilisée dans l'ultraviolet proche par la benzophénone et quelques autres cétones aromatiques. Si l'on agite de l'heptaldéhyde avec de l'oxygène et si l'on illumine avec la raie 3660 Å du mercure, on n'observe aucun accroissement sensible de la vitesse réactionnelle, d'accord avec le fait que cette radiation n'est que très faiblement absorbée par l'aldéhyde. Mais si celle-ci contient en solution de la benzophénone, la lumière de 3660 Å produit une réaction très rapide. Nous devons en conclure que les radiations absorbées par la benzophénone peuvent être utilisées à déclancher des réactions en chaîne.

Pour établir le mécanisme de cette action photosensibilisatrice de la benzophénone, nous pouvons faire appel aux résultats obtenus dans l'étude du spectre d'absorption d'un composé carbonylé plus simple, notamment de la formaldéhyde. L'absorption de la lumière produit dans ce cas la rupture de la double liaison qui existe dans le groupe carbonyle, avec apparition de deux valences libres, l'une sur le carbone, l'autre sur l'oxygène. Il est probable que cela est vrai également dans le cas de la benzophénone, de sorte que la transformation primaire peut s'écrire

$$(C_6H_5)_2G=O+h\nu \rightarrow (C_6H_5)_2G\bigcirc{O-}$$

Cette interprétation est d'accord avec les résultats de Ciamician et Silber, d'après lesquels les solutions de benzophénone dans divers solvants organiques, exposés à la lumière solaire, laissent déposer rapidement des cristaux de benzopinacone, tandis que le solvant est simultanément déshydrogéné. Si le solvant est l'alcool éthylique, par exemple, on a la réaction

$$\begin{array}{l} 2(G_{6}H_{5})_{2}CO+CH_{3}CH_{2}OH \\ = (G_{8}H_{5})_{6}C(OH)C(OH)(G_{6}H_{5})_{2}+CH_{3}C \overset{H}{\searrow} 0. \end{array}$$

Il semble donc que la molécule activée de benzophénone a le pouvoir, grâce à la valence libre sur l'oxygène, d'enlever à d'autres molécules organiques un atome d'hydrogène. Il est naturel de supposer que le produit primaire qui se forme dans ces réactions est le radical

(C₆ H₈)₂ C O-H,

que l'on peut appeler radicul semi-pinaconique. La benzopinacone se formerait dès lors par rencontre et combinaison de deux de ces radicaux. Il est à remarquer, d'ailleurs, que l'intervention de ce radical comme produit intermédiaire dans la réduction des cétones en pinacones avait déjà été admise précédemment par des chimistes organiciens.

J'ai effectué des expériences analogues avec des solutions de benzophénone dans l'heptaldéhyde et la benzaldéhyde, en opérant en tubes scellés, à la lumière d'une lampe à mercure. J'ai constaté dans ce cas également la formation de benzopinacone avec un rendement appréciable. Il y a donc de bonnes raisons autorisant à formuler comme suit le processus primaire de l'oxydation photosensibilisée des aldéhydes

$$(C_6 H_5)_2 C \hspace{-0.1cm} \swarrow^{\mathrm{O}-} + R C \hspace{-0.1cm} \stackrel{\mathrm{H}}{\hspace{-0.1cm}} = (C_6 H_5)_2 C \hspace{-0.1cm} \stackrel{\mathrm{OH}}{\hspace{-0.1cm}} + R C \hspace{-0.1cm} \stackrel{\mathrm{O}}{\hspace{-0.1cm}} .$$

Mais les considérations qui précèdent donnent des indications, non seulement au sujet de l'acte primaire, mais aussi, me semblet-il, au sujet des chaînes elles-mêmes. En effet, si nous faisons l'hypothèse très admissible que le radical acyle s'additionne à une molécule d'oxygène, nous obtenons un nouveau radical présentant une valence libre sur l'oxygène et capable de ce fait d'enlever l'hydrogène à une autre molécule d'aldéhyde

$$\begin{array}{rcl} & & & & \\ & & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & \\ & &$$

Nous pouvons admettre que les chaînes sont déclenchées d'une façon tout à fait analogue dans l'oxydation photochimique des aldéhydes pures, en l'absence de la benzophénone; car les aldéhydes contiennent elles aussi un groupement carbonyle, qui est probablement activé par la lumière de la même façon que les cétones. Cela conduit aux schémas

$$RC \begin{pmatrix} H \\ O + hv = RC \begin{pmatrix} H \\ O - , \end{pmatrix}$$

$$RC \begin{pmatrix} H \\ O - + RC \end{pmatrix} \begin{pmatrix} H \\ O \end{pmatrix} = RC \begin{pmatrix} H \\ O H + RC \end{pmatrix} \begin{pmatrix} O \\ O \end{pmatrix}$$

et la chaîne se trouve amorcée par l'apparition du radical acyle.

Dans le cas de la réaction thermique, il faut admettre un autre processus de formation de ces radicaux acyles. En effet, d'après les résultats obtenus par M. Kuhn et aussi par Raymond, à la température ordinaire la réaction est due surtout à une catalyse par les métaux lourds.

Je crois que les schémas qui précèdent représentent correctement le mécanisme de l'oxydation en chaîne des aldéhydes. Je dois pourtant encore insister sur le fait que les radicaux

peuvent parfois réagir d'une façon différente, comme cela est indiqué dans le rapport de M. Bone. Il s'agit notamment des observations relatives à l'inhibition et à l'autoxydation induite. Dans une oxydation de ce genre, la moitié de l'oxygène capté par l'aldéhyde est cédée à l'accepteur. Comme il est dit dans le Rapport de M. Jorissen, on ne peut pas toujours rattacher ce fait à une réaction faisant intervenir le produit final de la réaction, c'est-à-dire le peracide. Il faut admettre l'intervention d'une forme plus active de ce dernier et, d'après le mécanisme que je suggère, cette forme ne serait autre que le radical

On est ainsi amené à admettre que ce radical peut céder à l'accepteur un de ses atomes d'oxygène.

En collaboration avec M. Beatty, j'ai fait une étude spéciale d'une oxydation induite de ce genre, notamment de l'anthracène en présence de la benzaldéhyde. Nous avons pu montrer que le produit primaire de l'oxydation induite de l'anthracène est probablement l'anthranol, mais que celui-ci est lui-même autoxydable et qu'il se transforme par réaction secondaire en anthraquinone. La réaction peut donc être formulée comme suit :

Un atome d'oxygène s'introduirait ainsi entre l'hydrogène et le carbone. Je ne puis expliquer pourquoi le radical peracide ne réagit pas normalement en enlevant de l'hydrogène au noyau d'anthracène, mais subit une rupture de la liaison entre les deux atomes d'oxygène. Cela est dû peut-être à ce que l'hydrogène est lié d'une façon plus étroite dans l'anthracène que dans le groupement aldéhydique.

Il est évident que cette réaction n'amène pas une rupture de la chaîne, car elle laisse subsister un radical possédant une valence libre sur l'oxygène, ce qui le rend capable de déshydrogéner l'aldéhyde, comme le faisait le radical dont il a été question précédemment

$$RC \bigcirc O - + RC \bigcirc O = RC \bigcirc O + RC \bigcirc O$$

Conformément à cette interprétation, on a pu prouver d'une façon certaine que la chaîne continue même après l'oxydation induite de l'anthracène. Mais cela m'entreînerait trop loin d'entrer dans les détails de ces expériences.

Après cette longue introduction, j'arrive enfin aux remarques concernant directement le Rapport de M. Bone. Les deux équations qui précèdent représentent une réaction globale dans laquelle l'absorption d'une molécule d'oxygène donne naissance à deux hydroxyles. Eh bien, je suppose que les réactions étudiées par M. Bone sont de ce type. Prenons comme exemple le méthane et supposons que l'acte primaire consiste dans l'enlèvement d'un atome d'hydrogène sous l'action catalytique de la paroi ou par tout autre mécanisme approprié. On peut alors admettre les réactions en chaîne suivantes :

$$H_3G- + O_2 = H_2G-O-O-,$$

 $H_3G-O-O-+GH_4 = H_3G-O-+GH_2-OH,$
 $H_2G-O- + GH_4 = H_2G-OH + H_3G-.$

Pour terminer, je voudrais rappeler un fait sur lequel a déjà insisté M. Hinshelwood, notamment que la vitesse d'oxydation est dans une large mesure indépendante de la pression de l'oxygène. Cela est d'accord avec le mécanisme que je propose, à condition d'admettre que la rupture des chaînes n'est pas provoquée par la recombinaison de H₃C — avec un atome d'hydrogène ni par aucune autre réaction du radical H₃C —, mais qu'elle se produit en un autre point de la chaîne. En effet, si la réaction avec O₂ est la seule à laquelle participe le radical en question, la vitesse de la transformation globale doit être indépendante de la pression de l'oxygène, à condition que celui-ci n'intervienne pas dans le processus primaire qui déclenche la chaîne. C'est de cette façon, justement, que j'ai pu interpréter récemment l'oxydation photochimique de l'acétaldéhyde (en phase gazeuse), dont la vitesse ne dépend pas de la pression de l'oxygène.

M. Jorissen. — Qu'il me soit permis de dire quelques mots de mes recherches sur les réactions explosives, qui touchent directement au problème de la rupture des chaînes. Dans l'exposé des résultats obtenus, j'ai adopté un mode de représentation graphique qui me paraît plus simple et plus démonstratif que les tableaux numériques.

Ces graphiques ont mis en évidence certaines analogies entre les réactions explosives se propageant dans les milieux solides, dans les mélanges de poussières (solides très divisés) et de gaz et dans les systèmes purement gazeux. Je ne parlerai ici que des mélanges de gaz combustibles avec l'air et l'oxygène.

On sait que les limites d'explosion d'un mélange d'air avec deux gaz combustibles obéissent souvent à la formule de Le Châtelier $\frac{n}{N} + \frac{n'}{N'} = 1$, où N et N' sont les limites d'explosion (inférieures ou supérieures) des deux gaz combustibles et n et n' les pourcentages de ces gaz dans leur mélange limite avec l'air (à la limite d'explosion). La représentation graphique aboutit dans ces cas à deux droites, dont l'une réunit les limites inférieures d'explosion, l'autre les limites supérieures.

Cependant, on n'obtient pas toujours un diagramme aussi simple, mais le plus souvent deux courbes de forme différente qui peuvent se rapprocher dans une certaine région du diagramme. On peut prévoir dans ce cas qu'une addition d'un gaz incombustible, tel que l'azote, conduise à la division en deux parties du domaine d'explosion. Le bromure de butyle semble exercer une action de ce genre sur les limites d'explosion des mélanges d'air et de méthane, et il suffit d'ajouter 10 pour 100 d'azote aux mélanges explosifs d'hydrogène, de chlore et d'oxyde d'azote, pour provoquer très nettement la division en deux régions du domaine d'explosion.

L'addition d'un gaz inerte tel que l'azote, l'anhydride carbonique, l'argon ou l'hélium, ou encore de vapeurs incombustibles, à un mélange de gaz combustible et d'air (ou d'oxygène) a pour conséquence que les limites d'explosion se rapprochent et finissent par se rencontrer. Le domaine d'explosion ainsi obtenu varie avec la nature du gaz inerte ajouté; il peut devenir très petit en utilisant, par exemple, le bromure d'isobutyle ou l'oxychlorure de phosphore. L'addition d'environ 1,5 pour 100 de la vapeur de ces substances empêche l'explosion des mélanges d'air et de méthane.

Cette explosion peut aussi être inhibée par des poussières solides (par exemple par la présence de 05,15 de chlorure de potassium pulvérisé par litre du mélange gazeux en question). Ces actions inhibitrices pourraient s'expliquer en admettant que la substance ajoutée provoque la rupture d'une réaction en chaîne, en réagissant avec l'un des chaînons intermédiaires.

M. Bone. — Au cours de mes longues recherches sur la combustion des hydrocarbures, j'ai été très souvent aidé par les critiques et les suggestions de M. Armstrong, et il se trouve que mes résultats ont concrétisé et confirmé sa propre théorie de l'hydroxylation, tant au point de vue de la nature que de la succession des divers produits intermédiaires. Dans la combustion lente des hydrocarbures gazeux les plus simples, tous les produits intermédiaires prévus par la théorie ont été effectivement isolés (notamment sous forme de produits directs de leur décomposition thermique). De plus, il existe un ensemble important de données expérimentales indiquant que l'hydroxylation intervient également dans l'étape initiale (ou dans les premières étapes) de la combustion explosive.

Toutefois, je ne partage pas l'avis de M. Armstrong lorsqu'il admet que le mécanisme de l'hydroxylation implique nécessairement l'intervention de la vapeur d'eau, au même titre que celle de l'hydrocarbure et de l'oxygène. En fait, tous mes résultats expérimentaux sont en contradiction avec cette hypothèse. Sauf dans le cas de l'oxydation lente des paraffines (méthane et éthane), dont les périodes d'induction sont abrégées par la vapeur d'eau (par exemple dans les mélanges 2 CH4 +O2, CH4 + O2, 2 C2H6 + O2, C2H6 + O2, etc.), j'ai toujours trouvé que l'humidité est sans action sur l'oxydation proprement diteou bien qu'elle provoque un retard de la combustion lente et explosive. C'est ce qui résulte, en particulier, d'une série d'expériences comparatives effectuées récemment dans mon laboratoire, dans lesquelles on mesurait la vitesse de propagation de la flamme au cours de l'explosion des mélanges C2H4 + O2 ou C₂H₂ + O₂ tantôt humides, tantôt desséchés sur de l'anhydride phosphorique, en opérant dans des conditions identiques et en provoquant l'allumage par des étincelles de même intensité, au milieu d'un tube horizontal fermé aux deux extrémités. Les résultats ont prouvé d'une façon indiscutable que la flamme se propage plus rapidement dans le milieu desséché sur P2O5 que dans le gaz humide (saturé de vapeur d'eau à la température ordinaire). Cela indique que l'oxydation des hydrocarbures est un processus direct, c'est-à-dire qu'elle n'exige nullement l'intervention de l'eau.

Je crois aussi que l'insistance que met M. Armstrong à affirmer que la vapeur d'eau joue un rôle essentiel dans la combustion de l'oxyde de carbone n'est pas justifiée par les faits connus actuellement. De nombreuses données expérimentales réunies ces dernières années montrent, en effet, que la vapeur d'eau, loin d'être indispensable à cette combustion, peut même entraver la propagation de la flamme dans le cas limite de la détonation, car elle ne joue dans le milieu explosif que le rôle d'un diluant neutre.

Pour éviter tout malentendu sur ce point important, il ne sera sans doute pas inutile que j'indique la nature et la signification des nouvelles observations auxquelles je viens de faire allusion. Il reste toujours vrai que la présence de la vapeur d'eau (jusqu'à 6 pour 100 environ) facilite grandement les premiers stades de la combustion explosive du mélange CO + O2, sous la pression initiale d'une atmosphère. Mais à mesure que la vitesse et l'intensité de l'explosion augmentent, le rôle de la vapeur diminue progressivement jusqu'à devenir simplement celui d'un diluant au moment de la détonation. Ainsi, tandis que la « vitesse de détonation » est de 1750^m par seconde dans le mélange 2 CO + O2 humide (saturé de vapeur d'eau à 180), elle est de 1800^m par seconde dans le même mélange desséché sur P2O5, l'allumage étant effectué dans les deux cas à la même température (180) et sous la même pression (760^{mm}).

D'autre part, lorsqu'on dessèche progressivement un mélange humide 2 CO + O₂, on constate une augmentation rapide de l'intensité minimum de l'étincelle condensée nécessaire pour provoquer l'inflammation. Elle est à peu près 25 à 30 fois plus grande avec les gaz desséchés sur Ca Cl₂ (0,03 pour 100 seulement de vapeur d'eau) qu'avec les gaz humides (2 pour 100 de vapeur). La combustion est d'ailleurs presque complète dans les deux cas. Même lorsque la dessication a été poussée à l'extrême, par contact prolongé avec P₂O₅ (jusqu'à 1000 jours), on peut encore réaliser l'allumage à l'aide d'une étincelle condensée suffisamment intense et l'on obtient une flamme remplissant entièrement le récipient-laboratoire. Toutefois, pour une pression et une intensité d'étincelle données, la flamme se propage beaucoup plus lentement dans le milieu absolument sec que dans le milieu non desséché.

et la combustion est moins complète (85 à 90 pour 100 seulement de CO comburé).

Une étude spectrographique des flammes de l'oxyde de carbone, de l'hydrogène et des mélanges de ces deux gaz a montré d'une façon concluante que CO humide brûlant avec flamme est le siège d'au moins deux réactions simultanées. La première est une réaction directe entre CO et O₂, donnant naissance à un spectre de bande caractéristique situé dans l'ultraviolet (dû probablement à une réaction entre les ions CO+ et les molécules neutres O₂), qui se superpose à un spectre continu (provenant sans doute lui aussi d'une réaction entre CO et O₂). La deuxième transformation simultanée est l'oxydation indirecte de l'oxyde de carbone, impliquant l'intervention de l'eau. Il s'agirait, par exemple, de la réaction

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2.$$

 $2H_2 + O_2 = 2H_2O$

suivie de

ou d'autres processus analogues, ne donnant naissance qu'aux bandes caractéristiques de OH dans l'ultraviolet. Or, quand on dessèche progressivement le mélange gazeux réagissant, les effets dus à la réaction indirecte diminuent et peuvent disparaître complètement, tandis que ceux résultant de la réaction directe s'accentuent. De plus, les spectrogrammes des flammes continues de l'oxyde de carbone et de ses mélanges avec l'air, explosant sous des pressions croissantes de 1 à 100 atmosphères, montrent d'une manière certaine qu'une augmentation de la pression favorise de plus en plus la réaction directe se poursuivant dans la flamme entre CO et O2, et cette réaction finit par devenir à peu près exclusive au-dessus de 30 atmosphères. Je puis vous montrer quelques spectrogrammes de ce genre, obtenus dans les recherches poursuivies dans mon laboratoire de Londres.

Une autre affirmation encore de M. Armstrong me paraît devoir être corrigée à la lumière des travaux plus récents. Il s'agit de la composition du mélange d'oxyde de carbone et d'oxygène conduisant aux flammes les plus rapides dans la combustion explosive et la détonation. Cette composition ne correspond pas, comme on le croit généralement, au mélange théorique 2 CO + O₂, mais à environ 3 CO + O₂.

L'examen de l'ensemble des faits relatifs à la combustion de l'oxyde de carbone conduit à la conclusion qu'une molécule non excitée de CO est incapable de réagir directement, dans la flamme, avec l'oxygène. Elle ne peut donc être oxydée qu'indirectement, grâce à l'intervention de la vapeur d'eau ou de l'hydrogène (vapeur naissante). Mais il n'en est pas moins vrai que la molécule CO peut être facilement excitée à un niveau rendant possible son oxydation directe (l'excitation peut être réalisée, par exemple, par l'absorption des radiations ultraviolettes émises au cours de l'oxydation elle-même). La couleur bleue caractéristique de la flamme de l'oxyde de carbone est due précisément à cette réaction directe. Il est probable, d'autre part, que les molécules excitées se trouvant dans la flamme sont en grande partie ionisées (CO+), surtout dans le cas limite de la détonation, bien que l'oxydation directe n'exige nullement un niveau d'excitation aussi élevé.

Revenons à la question de l'oxydation des hydrocarbures. Mes recherches expérimentales ont eu jusqu'ici pour but principal l'étude analytique, aussi attentive et précise que possible, des deux problèmes suivants : 1º la détermination de la nature et de la succession des étapes intermédiaires dans la combustion lente des hydrocarbures les plus simples (méthane, éthane, éthane, éthylène et acétylène); 2º la question de savoir si l'étape primaire (ou les premières étapes), résultant de la rencontre initiale d'une molécule d'hydrocarbure avec une molécule d'oxygène, peut être considérée comme essentiellement la même dans la combustion explosive et dans l'oxydation lente. Ces recherches nous ont occupés, mes collègues et moi, pendant près de trente ans, et si nous approchons à présent de la fin de notre tâche en ce qui concerne les deux problèmes indiqués plus haut, il reste pourtant encore à élucider quelques points secondaires.

Pour ce qui est de la combustion lente, je crois que nos résultats s'expliquent d'une façon satisfaisante par la théorie de l'hydroxylation exposée dans mon Rapport. Je pense aussi que le début de la transformation est en principe le même dans l'oxydation lente et explosive. En effet, bien que dans ce dernier cas la dissociation thermique secondaire apparaisse plus tôt et joue un rôle

plus marqué, la rencontre primaire de l'hydrocarbure avec l'oxygène donne toujours naissance à un produit d'hydroxylation. Dans le cas de la combustion explosive, en présence d'un excès suffisant d'oxygène, la réaction semble conduire d'un seul coup au stade dihydroxylé, avant qu'intervienne la dissociation thermique. Mais si la teneur en oxygène est plus faible, cette dissociation se fait sentir certainement déjà au stade monohydroxylé. Ces conclusions, qui résument l'ensemble de mes recherches, sont basées sur des données si nombreuses, accumulées au cours des trente dernières années, que je puis les formuler en toute certitude.

Je dois insister encore une fois sur le fait que ma théorie de l'hydroxylation est avant tout une interprétation des faits d'expériences concernant la nature et la succession des produits intermédiaires qui se forment dans l'oxydation des hydrocarbures. Elle ne postule rien au sujet du mécanisme de la transformation, qui constitue un autre problème, d'ailleurs étroitement lié au premier. Il est certain qu'une théorie complète devrait tenir compte des deux aspects de la question, et aussi de la période d'induction, qui fait actuellement l'objet d'une étude détaillée dans mes laboratoires. Les résultats que nous avons déjà obtenus avec les mélanges CH4 + O2 et 2 CH4 + O2, à 390-4200, sous une atmosphère, ont montré que la période d'induction peut être supprimée ou du moins abrégée sensiblement en ajoutant un peu de vapeur d'alcool méthylique ou de formaldéhyde. Nous avons trouvé également que la formaldéhyde (et peut-être aussi l'alcool méthylique) est produite dès le début de la période d'induction. De plus, il résulte d'expériences effectuées à la même température avec les mélanges CH, OH + O, et 2 CH, OH + O, que l'oxydation de l'alcool méthylique est beaucoup plus rapide que celle du méthane et qu'elle ne comporte aucune période d'induction mesurable. Le mélange 2 CH₂OH + O₂ s'est d'ailleurs montré plus apte à réagir que CH3OH + O3. Malgré ces résultats, nos connaissances actuelles me paraissent encore insuffisantes pour aborder la discussion sur l'origine de la période d'induction dans l'oxydation lente des hydrocarbures.

Il est pourtant très heureux que M. Norrish ait attiré l'attention sur l'importance qu'aurait une théorie expliquant à la fois la cinétique et les données analytiques concernant l'oxydation des hydrocarbures. J'étudie en ce moment très attentivemment les idées que M. Norrish nous a si bien exposées, et je serais très heureux si elles pouvaient apporter quelque lumière à ce problème. En réalité, nous avons déjà échangé dernièrement, M. Norrish et moi, de nombreuses lettres à ce sujet, et tout récemment encore, après la publication de mon Rapport, il m'a soumis son explication du fait que c'est le mélange $2\,{\rm CH_4} + {\rm O_2}$ qui manifeste la plus grande réactivité dans la combustion lente. Mais je n'ai pas encore examiné de plus près cette interprétation.

Je crois pourtant que M. Norrish se laisse emporter trop loin quand il affirme que sa théorie explique tous les faits observés. En fait, aucune des théories proposées jusqu'ici n'est parfaite, et peut-être n'en trouvera-t-on jamais. Je crois même qu'il sera toujours prudent de soupçonner un défaut caché dans toute théorie « parfaite » de ce genre.

Je dois dire, en tout cas, que certaines des hypothèses fondamentales que l'on trouve à la base de la théorie de M. Norrish ne sont pas prouvées jusqu'ici, et l'une d'entre elles me paraît même erronée. En effet, je ne connais aucune donnée expérimentale à l'appui de l'affirmation que les radicaux CH₂ ou les atomes O soient absolument nécessaires à l'oxydation lente du méthane. De plus, toute théorie conduisant à admettre que l'alcool méthylique n'est pas un produit primaire de l'oxydation me paraît en désaccord avec un fait bien établi. Si j'en avais le temps, je pourrais citer de nombreuses données contraires à l'interprétation de M. Norrish, et en particulier certains résultats obtenus dans l'étude des explosions sous pression dans le mélange 5 CH₄ + 2 O₂. Je compte d'ailleurs discuter ces résultats avec M. Norrish après nos réunions.

En réponse à l'objection de M. Wieland, je dirai que je ne vois aucune nécessité d'admettre l'intervention des atomes d'oxygène dans le processus d'hydroxylation. En ce qui concerne l'hypothèse de M. Wieland que le produit primaire de l'oxydation lente de l'éthylène, à 300°, scrait un peroxyde CH₂—CH₂, je dois signaler

que mes résultats expérimentaux ne confirment aucunement

cette manière de voir. Dès 1902, nous avons isolé, M. Wheeler et moi, parmi les produits intermédiaires qui se forment dans cette oxydation, des quantités considérables d'aldéhyde formique et un peu d'aldéhyde acétique. En 1917, Willstätter a confirmé ces observations en étudiant l'oxydation des aldéhydes. Mes expériences plus récentes sur l'éthylène ont montré que le produit primaire de l'oxydation est dans ce cas C₂H₄O, dont les trois isomères, l'alcool vinylique, l'acétaldéhyde et l'oxyde d'éthylène, coexistent dans le système en proportions d'équilibre. Ces trois isomères ont été isolés, et l'alcool vinylique a été identifié par sa réaction avec HgO Cl. HgCl₂ (1)

H₂C: CHOH + HgOCl. HgCl₂ = H₂C: CHO. HgO, HgCl₂ + KCl.

Précipité insoluble.

On sait que cette réaction ne se produit pas avec l'acétaldéhyde ni avec l'oxyde d'éthylène. Nous avons ainsi constaté que les proportions d'équilibre de l'alcool vinylique et de l'acétaldéhyde diminuent rapidement avec la pression croissante, mais nous n'avons jamais décelé aucune trace d'un « peroxyde ». En fait, il résulte de l'ensemble de nos recherches qu'aucun peroxyde primaire d'hydrocarbure n'apparaît dans les mélanges réagissants de méthane, d'éthane ou d'éthylène avec l'oxygène (par exemple 2 CH₄ + O₂, CH₄ + O₂, etc.), en opérant à 300-400° et sous 1 à 100 atmosphères. Or, si le méthane, par exemple, se transformait d'abord en un peroxyde CH₃OOH, on devrait pouvoir le déceler sous forte pression, ce qui n'a jamais réussi jusqu'ici.

Je suis entièrement d'accord avec M. Bodenstein quand il dit que l'oxydation des hydrocarbures est un phénomène trop compliqué pour qu'une seule et unique théorie puisse jamais rendre compte de tous les faits observés. Notre réunion n'en demeure pas moins extrèmement utile, car elle a permis de confronter de nombreuses observations et théories touchant le problème qui nous occupe. Continuons donc notre coopération et contribuons au progrès de la science en échangeant nos idées et

⁽¹⁾ POLAK et THÜMMEL, Ber. deuts. chem. Ges., 22, 1889, p. 2863.

nos résultats expérimentaux, car nous aurons toujours devant nous bien des choses à découvrir et à expliquer.

Je suis reconnaissant à M. Pinkus d'avoir attiré mon attention sur les expériences publiées en 1924 par Malinowski, concernant l'influence des champs électriques sur les flammes. J'en tiendrai compte dans un travail que j'espère publier prochainement et qui sera consacré aux recherches effectuées sur cette question dans mon laboratoire.

L'ABSORPTION CHIMIQUE RÉVERSIBLE

DE

L'OXYGÈNE LIBRE

PAR LES CORPS ORGANIQUES

PAR M. CHARLES DUFRAISSE

I. — GÉNÉRALITÉS.

L'oxygène libre se combine parfois, en donnant des oxydes où il garde la faculté de reprendre son état libre primitif, par dissociation, quand survient un changement approprié dans les circonstances extérieures.

Il importe de bien distinguer de ce phénomène, entièrement chimique, les échanges impliquant une adsorption, qui n'engendre pas d'oxyde stœchiométriquement défini. On ne doit pas, non plus, le confondre avec l'opération de transfert chimique de l'oxygène à un accepteur, où l'oxyde intermédiaire, non dissociable, ne permet pas de régénérer l'élément dans son état moléculaire.

Bien qu'aussi étroitement délimitée, l'absorption réversible de l'oxygène est au nombre des réactions les plus importantes par l'étendue et la variété de ses conséquences.

Du point de vue historique, on la trouve à l'aurore de la science moderne, où elle contribua plus que tout à l'avènement de la Chimie contemporaine.

Ce fut, en effet, l'oxydabilité réversible du mercure qui permit à Priestley de faire l'une des plus grandes découvertes de notre ère, la découverte de l'oxygène.

Ce fut encore l'oxydabilité réversible du mercure qui fournit

à Lavoisier la forme lumineuse, précise et irréfutable de sa célèbre expérience manifestant la nature vraie de l'air, par la séparation, puis la réunion des deux constituants principaux de l'atmosphère, c'est-à-dire l'oxygène et l'azote. On sait à quel point la force persuasive de cette démonstration influa sur le ralliement général des esprits aux théories nouvelles.

Par la suite, en plus du mercure, divers éléments ont manifesté la même propriété, assez fréquente en Chimie minérale. Suivant les corps considérés, elle est plus ou moins facile à mettre en évidence; elle est parfois tellement accessible qu'elle a servi longtemps de base à un remarquable procédé industriel d'extraction de l'oxygène atmosphérique.

Importance biologique. — Actuellement, le sujet préoccupe surtout les chercheurs par son côté biologique, parce qu'il englobe le curieux mécanisme mis en œuvre chez de nombreux animaux pour faire respirer les cellules des tissus internes.

La respiration consiste essentiellement en un ensemble compliqué d'oxydations intracellulaires, assurées par divers ferments, déhydrases, cytochrome, oxygénases et activeurs de toutes sortes. En dernière analyse, l'agent oxydant est l'oxygène pris à l'air extérieur et parvenant à la cellule sous l'état moléculaire, libre.

Ainsi, la respiration implique, comme acte préliminaire, le transport in situ de l'oxygène atmosphérique. C'est proprement un office de ravitaillement à assurer, avec les difficultés spéciales de ce genre de service, toujours les mêmes à toute l'échelle de l'activité des êtres vivants.

Dans le cas présent, le plus simple paraît être, comme le font certains organismes, de distribuer directement en nature l'air atmosphérique, par des sortes de « pipe-lines », les trachées, ou par tout autre moyen. Ce procédé n'est pourtant pas le plus avantageux, sauf pour les régions superficielles, à cause de la présence dans l'air, en proportions atteignant les quatre cinquièmes, d'un constituant inerte, l'azote. Ce gaz est peut-être plus gênant encore par son volume que par sa masse, en raison du calibre démesuré qu'il impose aux canaux d'aération, pour un maigre débit en gaz actif. De plus, après avoir été amené à pied d'œuvre, il doit être évacué, puisqu'il n'est pas résorbable, et, comme il

est peu soluble dans les humeurs, il va aller encombrer à nouveau, cette fois comme déchet, les voies d'accès, où il entravera l'afflux d'air frais.

En fait, l'inconvénient d'avoir à faire circuler de l'azote paraît avoir été un obstacle insurmontable à la ventilation directe des tissus profonds chez les êtres à vie intense, donc à oxydations actives, quand ils se sont développés en épaisseur.

La difficulté s'est trouvée surmontée par l'intermédiaire de substances, les pigments respiratoires, ayant la propriété de contracter avec l'oxygène moléculaire une combinaison lâche, puis de la dénouer facilement, en restituant l'élément à l'état libre. Grâce à ces « vecteurs d'oxygène », beaucoup d'organismes ne véhiculent plus, dans l'intimité de leurs tissus, que la partie active de l'air ambiant.

A cette première économie, revenant à supprimer le transport de matière inerte, les pigments respiratoires en ajoutent une seconde, portant sur le volume d'encombrement de la matière active transportée; car ils arrivent à concentrer l'oxygène dans les liqueurs aqueuses à un taux bien supérieur à celui qui résulterait d'une simple dissolution : pour un même volume de véhicule et un même nombre de voyages, il y aura plus de matière utile transportée.

Le gain est surtout appréciable chez les êtres qui rassemblent leurs pigments respiratoires dans de petits sacs cellulaires, les érythrocytes, véritables réservoirs d'oxygène : de la sorte, la capacité du véhicule, ici le plasma de l'humeur circulante est, presque entière, laissée libre pour d'autres fonctions physiologiques.

Problème particulier aux capteurs organiques d'oxygène. — Les idées sur l'oxydabilité réversible entrèrent dans une phase nouvelle quand furent connus les rubènes, hydrocarbures capables de capter l'oxygène libre, en formant des oxydes cristallisés, les oxyrubènes, lesquels sont dissociables par la chaleur, avec dégagement d'oxygène et régénération des hydrocarbures primitifs.

Cette découverte soulevait un troublant problème d'énergétique chimique, étranger aux « capteurs » minéraux d'oxygène.

Un oxyde minéral, quand il abandonne son oxygène, n'a plus

la faculté de le retenir : gaz libéré et substratum minéral forment un système en équilibre stable. Au contraire, un oxyde organique, quand il se dissocie, est encore apte à garder son oxygène : il n'y a pas d'état définitivement stable pour cet élément au contact du carbone et de ses composés, avant la combustion intégrale, c'est-à-dire avant le stade anhydride carbonique et eau, tout au moins aux températures auxquelles résiste la matière organique.

Il n'y avait donc guère à attendre d'un composé carboné qu'ayant fixé de l'oxygène, il puisse le restituer par dissociation thermique. En fait, dans les molécules organiques connues avant les oxyrubènes, quand l'oxygène s'y trouvait lié de manière lâche, le chauffage tendait, non pas à le chasser, mais au contraire à l'enchaîner plus solidement, ce réarrangement étant même parfois brutal, comme chez tant d'explosifs, dont l'énergie n'a pas d'autre origine.

Si l'oxyrubène avait suivi la règle commune, chauffé, il aurait dû faire explosion, plutôt que de rendre son oxygène (1).

Informations, dues aux rubènes, sur le fonctionnement des pigments respiratoires. — A la vérité, les pigments respiratoires constituaient, avant les rubènes, un premier exemple de corps organiques aptes à absorber, puis à restituer l'oxygène libre. Mais, leur ces était moins net, car ce sont des composés mixtes, à la fois minéraux, par leur atome de métal, et organiques, par le reste de leur molécule. La question se posait de savoir si leur oxydabilité réversible était propriété minérale ou organique.

En ce qui concerne les hémoglobines, les mieux étudiés des pigments respiratoires, faute de savoir la place occupée par l'oxygène dans leurs oxydes, les oxyhémoglobines, faute aussi de connaître quelque analogic chez des corps purement organiques, la plupart des auteurs penchaient pour la première hypothèse et attribuaient au fer le caractère spécial des hémoglobines.

Les rubènes ont ainsi, tout d'abord, l'intérêt d'apporter un premier renseignement d'ordre chimique sur la fonction respi-

⁽¹⁾ Dans des recherches encore inédites, nous avons trouvé un rubène dont l'oxyde subit un tel réarrangement explosif, sans émission sensible de gaz, quand il atteint la zone des températures où les autres oxyrubènes se dissocient.

ratoire des pigments, en démontrant qu'elle peut être propriété organique, aussi bien que minérale, siéger sur la partie carbonée de la molécule, aussi bien que sur l'atome de métal.

On a d'ailleurs reconstitué, grâce aux travaux de Willstätter, de Küster et surtout de H. Fischer, le groupement ferrugineux des hémoglobines et on ne lui a pas reconnu l'oxydabilité réversible.

Quel que soit, du reste, le rôle du fer, la distinction entre le caractère minéral ou organique du support de l'oxygène a perdu son intérêt depuis les données nouvelles : désormais, elle doit passer au second plan.

Les études sur les rubènes et corps analogues laissent entrevoir d'autres perspectives.

Elles fourniront, sans doute, aux biologistes les moyens d'étudier la chimie de la fonction respiratoire sur de petites molécules, en quelque sorte sur « modèles réduits », donc dans des conditions bien plus commodes que sur les énormes molécules des pigments naturels, si peu maniables et si compliquées.

A n'en pas douter, les dimensions de ces grands agglomérats ont été un obstacle, jusqu'ici insurmonté, à leur étude chimique : elles expliquent l'ignorance presque incroyable où l'on est encore de la chimie du transport de l'oxygène chez les animaux supérieurs, alors que la physicochimie en est si avancée. On est en droit d'espérer que les rubènes, petites molécules pesant seulement quelques centaines d'unités, aideront à jeter quelque lumière sur le sujet.

En tout cas, dès maintenant, on sait que les « vecteurs d'oxygène » ne doivent pas nécessairement à la complexité de leur architecture leur pouvoir d'enchaîner passagèrement l'oxygène : les rubènes en sont doués, tout en appartenant à la classe des composés organiques les plus simples, les hydrocarbures.

Non seulement la grosseur et la complexité de la molécule ne sont pas indispensables, mais il en est de même pour la présence d'éléments comme les métaux, l'azote, l'oxygène, le soufre, etc. : en ne considérant que l'aptitude théorique à véhiculer l'oxygène moléculaire, le carbone et l'hydrogène suffisent (1).

⁽¹⁾ En ce qui concerne les autres différences entre les pigments respiratoires et les rubènes, voir Ch. Dufraisse, Bull. Soc. Chim., 53, 1933, p. 789.

De même, l'état colloïdal et les phénomènes d'adsorption ne sont plus à mettre en cause, comme on l'a fait quelquefois, pour expliquer la fixation et la réémission de l'oxygène, puisqu'un oxyde constituant un composé chimique bien défini se montre parfaitement apte à subir la dissociation.

Possibilités hypothétiques. — Le domaine de la biologie n'est probablement pas le seul où l'oxydabilité réversible des corps organiques ait quelque rôle marquant à tenir.

Déjà, certaines manifestations de phototropie ont été signalées comme liées aux allées et venues de l'oxygène libre, par rapport au substratum phototrope (1).

N'en scrait-il pas de même pour d'autres phénomènes observés dans l'air ? Cette influence aurait pu échapper jusqu'ici aux observateurs, précisément à cause de la dissociabilité qui ne laisse pas d'oxydes en proportions décelables.

Il n'est sans doute pas superflu, à ce propos, de souligner les chances qu'a l'oxydabilité réversible de ne pas être remarquée par un observateur non prévenu. Dès que les molécules ne sont pas très légères, c'est-à-dire dans le cas général des corps organiques, l'oxygène intervient en masses trop faibles pour que ses mouvements d'entrée ou de sortie attirent beaucoup l'attention. On n'est, dès lors, averti par aucun des signes ordinaires signalant qu'un gaz apparaît ou disparaît, signes tels qu'un changement de pression, qu'une effervescence, etc.

Dans cet ordre d'idées, il est remarquable que, pour les deux premiers exemples connus d'oxydabilité réversible chez les corps organiques, les pigments respiratoires et les rubènes, l'arrivée et le départ de l'oxygène soient marqués par des changements de couleur perceptibles au regard le plus superficiel. Sans cette heureuse particularité, combien de temps la fonction respiratoire de l'hémoglobine serait-elle restée insoupçonnée? Est-il même bien sûr qu'elle serait admise de tous, sans conteste? En tout cas,

⁽¹⁾ Phipson, Chem. News, 44, 1881, p. 73; H. Storbe, Lieb. Ann. d. Chem., 359, 1908, p. 1; H. Storbe et Mallison, Ber. deuts. chem. Ges., 46, 1913, p. 1226; H. Storbe, Akad. Wiss. Leipzig, 74, 1922, p. 161.

pour les rubènes, ce sont les changements de coloration, per te, puis réapparition de la couleur, qui ont mis sur la voie du phénomène.

Rien ne donne à penser que ces modifications de spectres soient nécessaires, ou bien qu'elles se trouvent obligatoirement dans le rayonnement visible. Il est donc légitime de se demander si l'oxydabilité réversible des corps organiques n'est pas un phénomène plus répandu que ne le ferait croire la rareté des exemples connus jusqu'ici. Parmi les corps décrits à ce jour, n'en est-il pas qui jouissent de cette propriété, sans qu'on la soupçonne, faute d'indice révélateur assez voyant?

Ne conviendrait-il pas, en particulier, de se demander si beaucoup d'oxydations par l'oxygène libre, les combustions y comprises, ne passeraient pas d'abord par une phase dissociable, plus ou moins brève, avant d'évoluer vers les termes définitifs, stables, tout comme on passe de l'oxyrubène, dissociable, au terme non dissociable, l'isooxyrubène. Peut-être trouverait-on là l'explication de tant de particularités étranges du phénomène de l'autoxydation, au premier rang desquelles l'inhibition, ou effet antioxygène.

Enfin, tant que l'on en est à considérer des possibilités, pourquoi exclurait-on la perspective d'applications? Pourquoi n'envisagerait-on pas, par exemple, l'idée de voir renaître un jour l'ancien procédé d'extraction de l'oxygène atmosphérique utilisant l'oxydabilité réversible? Les infinies ressources de la Chimie organique sont bien capables de procurer le support d'oxygène fonctionnant dans des conditions économiques meilleures que l'ancien oxyde barytique ou ses divers succédanés. La portée pratique d'une telle découverte ne serait sûrement pas négligeable, aussi avantageux que soit le procédé actuel, basé sur le fractionnement de l'air liquide.

L'oxydabilité réversible dans la série organique. — Si l'on en retire les pigments respiratoires et les rubènes, l'inventaire de l'oxydabilité réversible est des plus brefs pour la série organique : il se réduit même à un seul spécimen, tiré d'un remarquable mémoire de Gaffron (1).

⁽¹⁾ Hans Gaffron, Ber. deuts. chem. Ges., 60, 1927, p. 2229.

D'après ce savant, certaines amines, additionnées de chlorophylle comme activeur photochimique, absorbent l'oxygène à la lumière et le réémettent à l'obscurité. Le dégagement est partiellement spontané et partiellement catalysé par O₂Mn; le rendement atteint jusqu'à 95 pour 100 de la théorie.

On ne peut qu'exprimer le souhait de voir reprendre, préciser et développer cette belle expérience.

Des composés oxygénés de bases organiques, libérant aussi de l'oxygène, ont été décrits par Traube et Kuhbier (1), sous le nom d' « hydroxoxydes ». Mais comme ils sont obtenus à partir d'ozone, ils n'ont pas leur place dans cet exposé.

En dehors de là, on ne trouve, et encore en nombre infime, que des indications plus ou moins explicites, simplement notées au passage par quelques auteurs, en cours d'expérience, et n'ayant pas fait l'objet d'études spéciales. C'est ainsi que l'on a constaté un dégagement d'oxygène à partir des produits d'autoxydation, soit de l'éther (²), soit d'un radical dérivé du binaphtol (³), soit de la paraffine (⁴), soit de l'aldéhyde benzoïque (⁵), soit d'un résinate (˚).

Discrimination de l'oxydabilité réversible. — Les dernières observations citées, et les autres analogues qui pourraient avoir échappé, appellent une réserve d'ordre général avant d'être cataloguées comme exemple d'oxydabilité réversible.

Cette propriété n'est nullement l'attribut certain d'une matière donnée, parce que celle-ci se montre capable d'émettre de l'oxygène après en avoir absorbé.

Sans parler de causes d'erreur, comme la simple dissolution du gaz dans la masse quand on opère dans un solvant ou sous pression, de l'oxygène peut être fixé chimiquement puis libéré, sans qu'intervienne un processus réversible.

(2) L. LEGLEB, Lieb. An., 217, 1883, p. 381.

(4) Ad. GRÜN, Ber. deuts. chem. Ges., 53, 1920, p. 987.

⁽¹⁾ W. TRAUBE et F. Kuhbier, Ber. deuts. chem. Ges., 62, 1929, p. 809.

⁽³⁾ Rudolf Pummerer et Fritz Frankfurter, Ber. deuts. chem. Ges., 47, 1914, p. 1472.

P. A. A. VAN DER BEEK, Rec. Trav. chim. P. B., 47, 1928, p. 286.
 W. A. LA LANDE, Journ. Amer. chem. Soc., 53, 1931, p. 1858.

Soit, par exemple, de l'aldéhyde benzoïque, C₆ H₅ — CHO; l'un des produits résultant de son autoxydation est l'acide perbenzoïque C₆H₅ — CO(O — OH). Ce corps peroxydé se réduit généralement aux dépens d'une deuxième molécule d'aldéhyde en donnant deux molécules d'acide benzoïque, C₆H₅CO₂H. Mais une autre évolution, tout aussi naturelle, serait à imaginer pour ce peroxyde; elle consisterait à libérer un atome d'oxygène, avec passage direct à l'acide benzoïque:

$$C_6H_3$$
— $CO(O-OH) \rightarrow C_6H_9$ — $CO_2H + O$.

Cette transformation n'apparaît point comme invraisemblable, ne serait-ce qu'en supposant l'intermédiaire d'eau oxygénée:

$$C_6H_5$$
— $CO(O$ — $OH)+OH_2 \rightarrow C_6H_5$ — CO_2H + HO — OH
 HO — $OH \rightarrow OH_2$ + O .

Elle a, d'ailleurs, été réalisée par A. Baeyer et V. Villiger (1). A la vérité, l'acide perbenzoïque utilisé était préparé à partir de l'acide benzoïque, et non pas en autoxydant de l'aldéhyde. Il n'importe! L'acide perbenzoïque, quelle que soit son origine, est capable de rendre de l'oxygène libre, et l'on est en droit de considérer, au moins comme possible, le couple de réactions successives:

$$\begin{array}{c} G_6H_5-CHO+O_2 \rightarrow G_6H_5-CO(OOH) \rightarrow G_6H_5-CO_2H+{}^1/_2O_2. \\ \\ \text{Absorption d'oxygène libre.} \end{array}$$
 Réémission d'oxygène libre.

L'aldéhyde qui aura ainsi réagi aura bien absorbé, puis rendu de l'oxygène libre, mais par un procédé qui n'a rien de réversible, car, dès le premier tour, chaque molécule est frappée d'incapacité définitive. Ce genre de transfert de l'oxygène consomme une molécule du support actif par atome d'élément rétrocédé. Il ne rappelle en rien le comportement de substances, comme les pigments respiratoires ou les rubènes, avec lesquelles le système est ramené chaque fois à son état chimique initial, suivant un cycle indéfiniment renouvelable, au moins en principe, sans perte

⁽¹⁾ Ber. deuts, chem. Ges., 33, 1900, p. 1569.

de matière :

$$R+O_2 \bigcap_{i=1}^{n} R[O_2](i).$$

Il ne suffit donc pas, pour conclure à l'oxydabilité réversible d'une substance, d'avoir constaté un dégagement d'oxygène antérieurement absorbé, puisqu'une oxydation foncièrement irréversible est capable de donner la même apparence.

Réciproquement, du reste, l'oxydabilité réversible risque d'être masquée par l'oxydation massive, ordinaire, irréversible du composé. Celle-ci, il ne faut pas le perdre de vue pour les corps organiques, a toujours pour elle les plus fortes chances, parce qu'elle correspond au passage vers l'état de beaucoup le plus stable du système. Un peroxyde organique, $R[O_2]$, est toujours plus puissamment attiré vers le réarrangement interne qui aboutit sans retour à l'oxyde stable, RO_2 , que vers la rupture libératrice d'oxygène, $R+O_2$. Les corps organiques, aptes à présenter l'oxydabilité réversible, ne la manifesteront que dans des circonstances favorables, exceptionnelles même, et l'on doit s'attendre à ne la rencontrer, en général, que comme partie accessoire, plus ou moins perceptible, du phénomène global ordinaire d'oxydation irréversible.

Quel sera, alors, le critérium permettant de reconnaître, dans les cas douteux, que l'oxygène libéré provient d'une oxydation réversible?

Le premier signe à rechercher devra être la mise en liberté concomitante de la molécule organique initiale, ainsi que le requiert le schéma

$$R[O_2] \rightarrow R + O_2$$
.

Toutefois, cet indice, qui est nécessaire, n'est pas suffisant; car une dismutation, sans dégagement d'oxygène, du type

$$2RO \rightarrow R + RO_2$$

fait aussi reparaître la molécule primitive. Si, par un hasard qui n'a rien de chimérique, une telle réaction se produisait dans le

⁽¹⁾ Les crochets autour de l'oxygène signifient qu'il s'agit d'oxygène actif.

même milieu qu'une décomposition de peroxyde émettrice d'oxygène, il y aurait simultanément libération de R et de O₂, c'està-dire apparences du phénomène réversible, alors que tout dans le processus est irréversible.

Le seul critère vraiment infaillible est un rendement élevé en oxygène. Si le gaz absorbé à l'origine est intégralement restitué par la suite, le type de transfert intervenu ne se laisse pas discuter : c'est un cycle fermé. Malheureusement, ce cas idéal n'est pas à escompter avec les dérivés du carbone. En Chimie organique, même pour les transformations les plus normales, bien rares sont les rendements approchant des chiffres théoriques; a fortiori ne doit-on pas les attendre pour l'émission d'oxygène libre, surtout à chaud, réaction dont on pourrait presque dire qu'elle est contre nature.

Il n'est, du reste, pas indispensable, pour conclure avec certitude, que les rendements atteignent leur limite supérieure. D'après l'exemple donné plus haut de transfert irréversible, l'oxygène ne peut être mis en liberté qu'à raison d'un atome par molécule primitivement fixée, soit un rendement maximum de 50 pour 100. Pour que cette limite fut dépassée, il faudrait que des molécules entières fussent arrachées, ce qui serait proprement le phénomène réversible pour les molécules d'oxyde ainsi dissociées.

Ainsi, dès que le rendement en oxygène libéré excède la moitié de ce qui a été absorbé, on est en droit de conclure à une oxydabilité réversible.

Le fait n'a été constaté à ce jour, parmi les substances carbonées formant des oxydes définis, que pour l'hémoglobine et les rubènes : ce sont donc actuellement les seules matières organiques méritant le nom de transporteurs d'oxygène moléculaire.

II. — Chimie de l'oxydabilité réversible des corps organiques, étudiée chez les rubènes (1).

Des deux matières formant des oxydes dissociables définis, l'une, l'hémoglobine, est trop compliquée, par sa partie protéinique,

⁽¹⁾ Charles Dufraisse, Bull. Soc. chim., 53, 1933, p. 789.

pour fournir des renseignements étendus sur la chimie de l'oxydabilité réversible des corps organiques. Seuls les rubènes, molécules relativement simples, se prêtent à une étude régulière de cette fonction.

Les corps de cette classe sont les dérivés d'un hydrocarbure fondamental, le rubène (fig. 1 et 2) (1), lequel n'a pas encore été

Rubène (dibenzobifulvène).

Numérotation des positions.

Fig. 1.

Fig. 2.

isolé. Les dérivés que l'on connaît portent des substituants à la place de trois ou quatre des hydrogènes situés dans les positions 1, 3, 1' et 3'.

Prenons comme exemple le premier des rubènes découverts, le tétraphénylrubène C₄₂H₂₈ (fig. 3). Il se présente en cristaux rouges ayant, dans le visible, un spectre d'absorption caractérisé par trois bandes, dont les maxima se trouvent approximativement à 4650, 4950 et 5300 Å. Ses solutions, de couleur rose, ont une fluorescence jaune. Le corps est stable à l'état solide, mais, dissous, il fixe rapidement l'oxygène à la lumière, en se décolorant, en même temps que disparaît toute fluorescence.

Tétraphényl-1.3-1'-3'-rubène.

Fig. 3.

L'oxyde formé, que l'on désigne par le nom d'oxyrubène et que l'on représente par la formule abrégée R[O₂], est un corps

⁽¹⁾ Charles Dufraisse, Bull. Soc. chim., 51, 1932, p. 1486.

cristallisé incolore, retenant une proportion de solvant variable avec la nature de ce dernier.

Quant on le chauffe brusquement vers 200°, il se décompose avec bouillonnement, en même temps que reparaît la coloration rouge de l'hydrocarbure primitif. Si l'on effectue le chauffage dans un récipient disposé pour recueillir les produits gazeux, on constate qu'il se dégage un gaz, lequel, débarrassé des vapeurs de solvant de cristallisation, se révèle comme étant de l'oxygène pur. Quant au résidu, il est constitué principalement par de l'hydrocarbure régénéré.

Cette double réaction, l'oxydation et la dissociation consécutive, a fait l'objet de nombreuses études, destinées à en préciser les divers aspects.

Pour fixer l'oxygène, le rubène exige qu'intervienne la lumière. Des expériences de très longue durée (plusieurs années), à l'obscurité complète, ont montré que le rayonnement visible était indispensable. D'autre part, les solutions du même hydrocarbure sont parfaitement stables à la lumière en l'absence d'oxygène. L'oxyde dissociable se forme avec un rendement intégral et d'emblée pur.

La dissociation fournit, en oxygène et, corrélativement, en rubène, des rendements qui ont atteint jusqu'à 80 pour 100 de la valeur théorique.

Il est difficile de définir la température à laquelle l'oxyde dissociable commence à se décomposer, parce que la réaction progresse avec une excessive lenteur aux basses températures. Si l'on prend comme test de la décomposition le dégagement gazeux, il faut monter sensiblement au-dessus de 100° pour avoir une trace appréciable de gaz, en un temps d'ailleurs assez long. Si l'on prend l'apparition de rubène, test beaucoup plus sensible que le dégagement gazeux, à cause de la fluorescence qui permet de percevoir des quantités infimes d'hydrocarbure, on constate une décomposition sensible bien au-dessous de 100°. On est même obligé d'en tenir compte pour la purification du corps; si l'on veut l'avoir incolore,il ne faut pas le dissoudre à la température du benzène bouillant, soit 80° seulement. A la température ordinaire et dans l'air, l'oxyde est pratiquement stable.

La décomposition est rapide à partir de 140°; mais, pour le tétraphénylrubène, on doit éviter de chauffer trop haut, sinon il y a dégagement d'un peu d'anhydride carbonique, 5 pour 100 environ. Tant que l'on reste au-dessous de 180°, l'anhydride carbonique n'apparaît pas, mais, après la fin du dégagement d'oxygène, si l'on porte le résidu à 180°, l'anhydride carbonique se dégage à l'état sensiblement pur lui aussi.

Ainsi, l'oxygène se dégage seul et l'anhydride carbonique fait de même : ce sont deux réactions nettement séparées et indépendantes. Par suite, le gaz carbonique n'a pas pour origine une combustion partielle, comme on aurait pu le croire avec quelque raison : il résulte d'une réaction secondaire d'autoxydation dont on se préoccupe actuellement de rechercher si elle est antérieure ou consécutive au chauffage.

La production d'anhydride carbonique n'est qu'un accident : elle n'a pas toujours lieu. On ne l'observe pas dans le cas de

l'homologue tétraméthylé du tétraphénylrubène (1). En plus du gaz carbonique, il semble se dégager de l'eau en petites quan-

tités; la recherche n'en a pas été effectuée spécialement.

Il ne paraît pas se faire d'autre corps gazeux et, en particulier, pas d'oxyde de carbone, tout au moins dans les limites de précision des dosages.

Quand on chauffe brutalement, par exemple en exposant brusquement l'oxyde à une flamme, on ne constate rien d'autre qu'une plus grande vitesse de décomposition, et l'oxygène apparaît toujours en quantités peu éloignées de celles que l'on recueille en opérant correctement. On n'observe pas d'explosion, comme on aurait pu s'y attendre.

Le bilan fait ressortir une perte en oxygène de l'ordre de 15 pour 100; elle correspond à des réactions accessoires qui n'ont pas encore été élucidées.

Le résidu se présente comme une masse résineuse rouge, surmontée dans le récipient d'un sublimé de cristaux rouges, quand la masse a été maintenue assez longtemps sous un vide poussé à haute température. Il suffit de mouiller avec un peu d'éther pour que tout se prenne en un magma cristallin; d'où l'on retire, par recristallisation, un poids de rubène pur corres-

⁽¹⁾ Charles Dufraisse et J.-A. Monier Jr., Cpt. rend. Acad. Sc., 196, 1933, p. 1327.

pondant à l'oxygène libéré, compte tenu des pertes à la purification.

L'hydrocarbure résultant de la dissociation de son oxyde est identique à l'hydrocarbure primitif. Il peut subir le même cycle d'oxydation, puis de dissociation.

Le rubène, une deuxième fois régénéré, reste toujours identique à lui-même et peut encore parcourir le cycle une troisième fois, ce qui a été effectivement réalisé.

Ces expériences, conjointement avec les rendements élevés en oxygène, démontrent, sans conteste, que le rubène est doué de l'oxydabilité réversible.

Quand on effectue le chauffage de l'oxyrubène à l'obscurité complète, on observe une luminescence faible, mais fort nette, pourvu que l'on ait pris le soin de rester au préalable assez longtemps dans l'obscurité.

Le phénomène n'est pas dû à une triboluminescence, puisqu'il se produit en solution, ni à une oxydation du solvant, puisque son intensité n'est pas accrue par la présence de solvants facilement oxydables, tels que l'aldéhyde benzoïque.

Cet effet lumineux ne paraît pas être en relation avec la mise en liberté de l'oxygène. Il dépend probablement de l'une des réactions accessoires qui limitent le rendement.

La pression critique. — D'après ce qui a été dit plus haut, la dissociation de l'oxyrubène, si elle a lieu à la température ordinaire, doit être extraordinairement lente : en vue de l'accélérer, on a songé à l'activer par la lumière. Effectivement, quand on expose à la lumière une solution incolore et non fluorescente d'oxyrubène, privée d'air par le vide, on voit apparaître plus ou moins vite, suivant l'intensité lumineuse, la fluorescence et la teinte du rubène. On les fait disparaître en laissant revenir l'air dans le récipient, sans interrompre l'afflux de lumière.

Ainsi donc, en l'absence d'oxygène, l'oxyrubène libère du rubène à la lumière, tandis que, réciproquement, en présence d'oxygène, le rubène forme l'oxyrubène. En d'autres termes suivant la présence ou l'absence d'oxygène, les deux phénomènes inverses sont susceptibles de se produire à la lumière, soit l'oxydation du rubène, soit sa régénérat on à partir de l'oxyde. Cette simple expérience manifestait une influence de la pression que l'on s'est préoccupé de préciser.

Diverses prises d'une même solution incolore d'oxyrubène ont été exposées au soleil, dans des tubes, où l'on avait enfermé simultanément de l'oxygène sous des pressions variées; le rubène apparaissait dans les tubes où régnait une pression inférieure à une valeur déterminée, au-dessus de laquelle les liqueurs demeuraient incolores. Il paraît donc exister une certaine pression critique d'oxygène, au-dessous de laquelle l'oxyrubène ne paraît pas stable à la lumière, et au-dessus de laquelle, au contraire, ce serait le rubène libre qui ne saurait subsister.

En première approximation et en s'en tenant aux apparences, on a émis l'hypothèse que l'oxyrubène était dissociable dans les conditions mêmes où il se formait, c'est-à-dire sous l'influence de la lumière; en conséquence de quoi, la pression critique observée aurait correspondu à une tension de dissociation.

En y regardant de plus près, on est obligé de faire quelques réserves, parce que la lumière intervient dans le phénomène; il n'est pas absolument exclu que le rubène formé provienne, non pas d'une dissociation, mais d'une réduction photochimique par le solvant. La pression critique correspondrait alors à celle au-dessus de laquelle la photo-oxydation du rubène serait plus rapide que sa photoréduction; dans ce cas, au lieu de l'équilibre statistique supposé, il y aurait en réalité consommation continue d'oxygène.

Des expériences sont en cours pour tâcher d'élucider ce point délicat : elles se heurtent à des obstacles, qu'il n'y a pas lieu d'énumérer.

La pression critique ne se prête guère aux déterminations précises, en raison des difficultés qu'il y a à réaliser dans une série d'essais l'identité des éclairements. Ce qu'indiquent les mesures pour la pression critique est donc, plutôt qu'une valeur particulière, une zone, d'ailleurs assez étroite, de valeurs; ainsi, pour l'oxytétraphénylrubène, à la température de 16° et avec l'éclairement solaire d'été, on a trouvé des valeurs de la pression critique oscillant entre 2 et 8mm de mercure.

Autres rubènes. - Les développements qui précèdent concernent

le rubène ordinaire ou tétraphénylrubène; en principe, ils sont transposables dans leurs grandes lignes à d'autres rubènes. La recherche des différences tenant aux particularités constitutives est l'une des parts principales du programme des travaux en cours d'exécution; elle est l'une des raisons que l'on a de préparer des rubènes variés et d'en accroître constamment le nombre. La comparaison sur une large échelle des différences de propriétés apportera d'utiles renseignements sur l'oxydabilité spéciale des rubènes et sur les problèmes de tous ordres qu'elle soulève.

Dans le tableau ci-dessous se trouvent rassemblés les rendements en oxygène de la dissociation des oxyrubènes décrits à ce jour.

Les teneurs en solvants sont variables d'un corps à l'autre; comme elles n'ont pas pour le moment d'intérêt général, elles ont été laissées dans l'ombre :

Désignation des corps.	Rendements en O ₂ libre pour 100.
Tetraphényl-1,1',3.3'-rubène	80
Bis (3-naphtyl)-1.1'-diphényl-3.3'-rubène	80
Tétraphényltétraméthylrubène	75
Bis (p-bromophényl)-1.1'-diphényl-3.3'-rubène	
1 er isomère	70
Tétraphényldiméthylrubènes	66
3" "	64
Bis (p-carboxyphényl)-1.1'-diphényl-3.3'-rubène	58
Sel de sodium du précédent	
Bis (p-méthoxyphényl)-1, t'-diphényl-3, 3'-rubène	++++++ 52

III. — Recherche des causes prédisposant a la réversibilité les combinaisons de l'oxygène avec la matière organique.

Les rubènes ont ainsi démontré péremptoirement que la matière organique est capable, comme la minérale, de présenter l'oxydabilité réversible, aptitude dont on était en droit de douter jusqu'à leur découverte.

Mais le pouvoir de former un oxyde qui soit à la fois dissociable et assez stable pour être isolé, n'appartient sûrement pas à n'importe quelle substance carbonée, sans quoi, il cût été signalé depuis longtemps. Il est le propre de molécules privilégiées et, seules, certaines structures lui sont favorables.

Ayant en mains, sous la forme simple des rubènes, une catégorie de ces structures, il semblait aisé de remonter par elles à la cause de l'oxydabilité réversible. Ce n'est pourtant pas ce qui s'est produit.

Si elle n'est exactement identique à aucune autre déjà connue, la formule des rubènes ne se singularise pas non plus par quelque détail foncièrement nouveau, annonciateur de propriétés inaccoutumées. Son caractère spécial doit tenir à un heureux arrangement de tout un ensemble de liaisons, plutôt qu'à un atome déterminé ou même à un petit groupe d'atomes. Aussi a-t-il été nécessaire d'entreprendre une étude systématique, en vue de rechercher ce qui vaut aux rubènes leur pouvoir d'emprisonner passagèrement l'oxygène.

Ce travail, s'il n'a pas encore atteint son terme, n'en a pas moins fourni d'appréciables renseignements. On va d'abord énumérer quelques faits expérimentaux de nature à éclairer le sujet, puis on en déduira certaines conséquences théoriques.

Les divers termes d'oxydation réductibles, mais non dissociables, du tétraphénylrubène. — Tout d'abord, le tétraphénylrubène possède une propriété fort caractéristique et qui se trouve manifestement en relation avec la dissociabilité de son oxyde: c'est la faculté qu'il a de contracter avec l'oxygène une série de combinaisons plus ou moins lâches, à partir desquelles il lui est possible de revenir, par réduction, à son état initial.

Les termes d'oxydation connus à ce jour sont au nombre de quatre : en dehors de l'oxyde dissociable, R[O₂], on a son isomère, l'isooxyrubène ou dioxyde RO₂, le monoxyde RO et enfin le corps dihydroxylé R(OH)₂. Les trois derniers ne sont pas dissociables, tout en étant réductibles en rubène.

L'isooxyrubène ou dioxyde RO₂ s'obtient par isomérisation de l'oxyde dissociable, sous l'influence d'un sel de magnésium anhydre. Il y a un vif dégagement de chaleur. Le produit, en cristaux incolores, est très stable à chaud, puisqu'on peut le sublimer sensiblement inaltéré à une température aussi élevée que 280°.

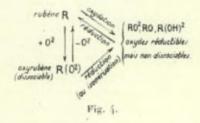
L'oxygène y occupe ainsi une place bien plus solide que dans l'oxyde dissociable R[O_a].

Le monoxyde RO peut se préparer par les deux voies inverses : oxydation du rubène ou réduction partielle de ses deux dioxydes, R[O₂] et RO₂, toutes réactions ayant lieu avec d'excellents rendements. Comme l'isooxyrubène, ce corps est incolore et très stable.

Le corps dihydroxylé, R(OH)₂, qui correspond à l'addition de deux oxhydryles au rubène, se prépare, soit par réduction de l'oxyde dissociable au moyen d'un traitement approprié, soit à partir du rubène par la réaction classique au permanganate de potassium.

Les relations entre le rubène et ses oxydes sont condensées dans le schéma de la figure 4.

En somme, la structure du rubène est telle qu'elle lui permet



de se régénérer sans dommages de divers états oxydés. A n'en pas douter, elle trahit par là une disposition qui rend moins étonnant son divorce pur et simple avec l'oxygène.

Il est d'ailleurs frappant que l'hémoglobine fasse preuve d'un semblable caractère, en se transformant, elle aussi, en un terme oxydé, facilement réductible, la méthémoglobine.

Propriétés de l'oxygène dans l'oxyde dissociable. — Un autre élément d'information réside dans les propriétés de l'oxygène chez l'oxyrubène. Chose étrange, non seulement on ne lui a trouvé aucune des propriétés peroxydiques ordinaires, mais on n'a même pas constaté chez lui de pouvoir oxydant, mises à part quelques réactions, du reste assez difficiles à interpréter.

Le fait tient sûrement à ce que la première action des réactifs oxydables est de transformer l'oxyrubène en son isomère, l'isooxyrubène, ou en ses produits de réduction, qui n'ont aucune raison de fonctionner comme oxydants. C'est ce qui se passe, en particulier, avec le réactif de Grignard, lequel ne produit rien d'autre que les divers oxydes mentionnés plus haut (1).

En raison de cela, on avait envisagé un moment l'idée que la molécule d'oxygène devait garder son individualité dans l'oxyrubène, un peu comme le solvant.

Si les deux molécules, celle de rubène et celle d'oxygène, s'étaient trouvées simplement associées dans l'oxyrubène, sans fusionner entre elles, on aurait eu une commode explication de la scission facile de l'oxyrubène en ses deux constituants. Cette interprétation n'a pu être maintenue.

La première objection est venue des mesures cryoscopiques : elles manifestaient bien l'état de liberté du solvant de cristallisation, mais pas celui de la molécule d'oxygène.

Une autre objection a été tirée de l'absence de coloration de l'oxyrubène. La première bande du spectre du tétraphénylrubène est située vers 5300 Å; l'oxygène, en s'unissant à la molécule pour former un oxyde incolore, doit donc refouler de 1300 Å au moins cette bande pour la chasser du spectre visible. Ceci ne peut pas avoir lieu sans un remaniement profond du système des liaisons, bouleversement peu compat ble avec l'hypothèse d'une combinaison où rubène et oxygène n'échangeraient pas entre eux de valences ordinaires.

Cette hypothèse a été définitivement ébranlée par les études thermochimiques.

La formation de l'oxytétraphénylrubène est exothermique. — Vu la nécessité où l'on est de faire agir la lumière pour préparer l'oxyrubène, on pouvait se demander si une partie de l'énergie lumineuse ne restait pas emmagasinée dans la molécule, ce qui aurait permis de s'expliquer plus facilement la dissociation.

Les mesures de chaleurs de combustion sont formelles à cet égard. La production de l'oxyrubène, $R[O_2]$, à partir du rubène $R + O_2$, dégage 23 calories. La formation de l'isomère,

⁽¹⁾ Charles Dufraisse et Marius Badoche, Cpt. rend. Acad. Sc., 191, 1930, p. 104.

l'isooxyrubène RO2, en dégage 81 et celle du monoxyde RO, 39.

Par conséquent, l'oxydation photochimique du rubène est nettement exothermique; la lumière n'y a qu'une action catalytique et pourra être suppléée par un catalyseur approprié.

On remarque la grande différence entre les chaleurs dégagées par l'oxyde dissociable et par son isomère non dissociable. En somme, l'oxygène se donne bien un peu à la molécule de rubène dans l'oxyrubène, mais il est loin de se donner tout entier et c'est la raison pour laquelle la séparation reste possible.

Si, d'une part, il est faible pour une oxydation, ce nombre de calories, d'autre part, est trop élevé pour une simple combinaison du type moléculaire. Par suite, quelle que soit la répugnance que l'on ait à croire possible la rupture simple d'une liaison carbone-oxygène, aux basses températures, on doit admettre que, dans l'oxyde dissociable, l'union entre l'oxygène et le substratum organique se fait par des valences normales et non par des valences accessoires.

Conditions structurales de la dissociabilité des oxydes organiques. Pour absorber réversiblement l'oxygène libre, un corps doit avoir deux propriétés d'apparences contradictoires : il doit être enclin, tout à la fois, à prendre et à rejeter l'oxygène. En série organique, la coexistence de ces deux penchants antagonistes est à peine concevable.

On admettrait, à la rigueur, qu'introduit de force dans un assemblage carboné, l'oxygène s'y trouvât dans une position gênante pour le voisinage et, par suite, qu'il risquât d'en être expulsé. Mais, ayant été attiré sans contrainte dans une molécule douée d'une grande affinité pour lui, comment peut-il, à un moment donné, y devenir indésirable au point que son renvoi s'ensuive?

La raison doit en être évidemment recherchée dans des particularités de structures. Mais, si l'on a quelque clarté sur les conditions structurales propices à l'entrée de l'oxygène libre, on ne sait rien sur celles qui, en même temps, sont favorables à son exclusion.

Un grand pas serait fait dans la connaissance du mécanisme de cette étrange particularité, si l'on parvenait à localiser l'oxydabilité réversible dans l'édifice moléculaire des rubènes. Pour cela, il faudrait tout d'abord trouver les points d'attache de l'oxygène dans leurs oxydes dissociables, c'est-à-dire établir la formule des oxyrubènes.

Ce n'est pas encore fait avec une sécurité suffisante, et la formule suggérée (fig. 5) n'est à considérer que comme provisoire. Toute-

Fig. 5. — Formule provisoire proposée pour les oxydes dissociables des rubènes (R représente un reste monovalent quelconque carboné ou non).

fois, les raisonnements qui servirent à la construire méritent, peut-être, d'être reproduits, car ils précisent certaines des conditions requises par un groupement carboné, emprisonneur d'oxygène, pour que soit possible la relaxe ultérieure.

L'oxygène combiné sous forme organique, pour qu'il puisse reprendre l'état libre, doit tout d'abord maintenir le contact direct entre ses deux atomes : entièrement disloquée, sa molécule aurait sûrement perdu la faculté de se reconstituer spontanément. En conséquence, pour être dissociable, un oxyde organique doit, avant tout, contenir l'agencement peroxydique, — O — O —.

En second lieu, la soudure avec le squelette carboné devra être assez fragile pour se rompre sans grand bouleversement interne : ce devra être une liaison lâche, par l'intermédiaire de valences atténuées; ce qui est, d'ailleurs, conforme au peu de chaleur dégagée par la combinaison. Il faut une valence très réactive tout en étant peu énergique, comme en ont les carbones polyarylméthaniques, atomes réputés justement pour l'affaiblissement de leur quatrième valence et les phénomènes de dissociation qui en résultent, comme la coupure en radicaux libres, $Ar_3 \equiv C$ —. En outre, ces carbones sont également faciles à oxyder et à réduire, qualité correspondant bien à l'existence des termes d'oxydation réductibles des rubènes.

Intégrité de la molécule d'oxygène, d'une part, couplage avec le substratum par des forces amoindries, d'autre part, telles sont, à n'en pas douter, les deux causes primordiales de la dissociabilité des oxydes organiques.

On s'en est inspiré pour édifier la formule des oxydes rubéniques, dissociables (fig. 5): on y a fait figurer le groupement peroxydique, — O — O —, en l'accrochant à deux carbones d'affinités atténuées. Chez ces carbones, en effet, la quatrième valence est affaiblie par la coexistence, sur les trois autres, de deux substituants arylés et de la cyclisation indénique. En fait, les carbones de ce type, situés en α sur α -arylindènes, présentent, tout comme les carbones triarylméthaniques, le phénomène de la scission en radicaux libres, caractéristique d'un amoindrissement de la quatrième valence (1).

Manifestement nécessaires, les deux conditions qui précèdent ne sont pas suffisantes. Elles sont remplies, entre autres, par les peroxydes non dissociables (2) des triarylméthyles, Ar₃C — O — O — C Ar₃; et pourtant ces composés ne retiennent leur oxygène que par la plus débile des valences, par une valence incapable, par exemple, de garder l'iode, puisque les iodures correspondants sont dissociés, au moins en partie.

Ainsi, pour que l'oxygène réussisse à quitter, libre, une matière organique, il ne lui suffit pas d'avoir rompu ses attaches. Que faut-il alors de plus ? La réponse s'impose presque d'elle-même, si l'on tient compte de l'affinité de l'oxygène pour le support qu'il va abandonner : il ne faut pas lui offrir l'occasion de revenir à l'attaque en un autre point. En somme, la rupture ne doit pas laisser la molécule en état « excité », sans quoi une nouvelle oxydation va se déclencher qui, ne réalisant plus les conditions exceptionnelles de la première, n'aura aucune raison de rester superficielle; l'ensemble équivaudra à un réarrangement intramoléculaire, fixant définitivement l'oxygène.

⁽¹⁾ E. P. Kohler, Amer. chem. Journ., 40, 1908, p. 217.

⁽²⁾ Voir, en particulier, les recherches spéciales effectuées sur le peroxyde de triphénylméthyle : aucune libération d'oxygène n'a été constatée. — Schmidlin et Hodgson, Ber. deuts. chem. Ges., 43, 1910, p. 1152; Wieland, Ber. deuts. chem. Ges., 44, 1911, p. 2550; R. Pummerer et F. Frankfurter, Ber. deuts. chem. Ges., 47, 1914, p. 1472; Charles Dufraisse et Léon Enderlin, Congrès des Sociétés Savantes (Toulouse, 1933).

Dès lors, seules se prêteront à une dissociation effective de leurs oxydes les molécules suffisamment bien équilibrées dans l'agencement interne de leurs liaisons, pour ne pas éprouver une trop forte secousse au moment de la rupture.

De ce point de vue, on remarquera combien la formule déséquilibrée d'un triarylméthyle, Ar₃C —, diffère de la formule symétriquement charpentée d'un rubène (fig. 3). Il est instructif de pousser plus loin la comparaison, en essayant d'imaginer ce que doit être la dissociation des deux sortes de peroxydes (voir le schéma fig. 6).

La brusque rupture de la paire de liaisons carbone-oxygène imprime aux édifices moléculaires deux ébranlements, dont les conséquences doivent être bien différentes suivant la forme des

Fig. 6. — On suppose que deux ébranlements de sens opposés naissent au moment de la rupture avec l'oxygène. S'ils sont subis simultanément par une même molécule bien équilibrée (rubènes) ils doivent s'y compenser au moins partiellement et s'y amortir rapidement. Subis, au contraire, séparément (triarylméthyles), ils doivent laisser chaque molécule dans un état « excité », qui l'expose à une réoxydation plus profonde que la première et, cette fois-ci, définitive.

molécules. Avec les oxyrubènes, il y a amortissement, parce que les vibrations se produisent en sens opposés dans les deux tronçons solidaires, et, par suite, interfèrent entre elles. De plus, par l'entrée en jeu d'une série de doubles liaisons, les deux valences libérées par la scission sont réintégrées dans le système, où elles perdent leur activité en se saturant.

Avec les peroxydes de triarylméthyles, au contraire, les deux commotions ne peuvent se compenser ni les valences libres se saturer, puisqu'elles se trouvent dans deux systèmes indépendants. De là, pour les molécules issues de la dissociation, un état « excité », éminemment propre à la réoxydation définitive, envisagée plus haut.

La dissociabilité des oxyrubènes semblerait ainsi devoir être rapportée surtout à l'appui mutuel que se prêtent, l'un l'autre s'épaulant, deux groupements actifs, solidaires et symétriquement disposés à l'intérieur d'une seule molécule.

Cette impression est accentuée par l'exemple du diphényl-1-3-benzofurane-2 (fig. 7), dont la structure est étroitement apparentée à celle des rubènes, avec le même agencement orthoquinonique, fermé par un cycle pentagonal, et les deux mêmes

Diphényl-1.3-benzofurane-2.

Fig. 7.

carbones arylméthaniques-1-3. Le diphénylbenzofurane est une sorte d'« hémirubène », à cette différence près qu'un atome d'oxygène remplace le carbone central dans le pentagone, échange qui, d'après les faits connus, laisse subsister d'incontestables analogies. Les ressemblances avec les rubènes, sont d'ailleurs frappantes : coloration, fluorescence, et surtout oxydabilité photochimique.

Or, le diphénylbenzofurane, pas plus que les triarylméthyles, ne présente à un degré décelable l'oxydabilité réversible : la lumière l'oxyde sans retour (1). Un seul groupement actif ne suffit donc pas, même quand il est analogue à celui des rubènes :

Charles Dufraisse et Léon Enderlin, Cpt. rend. Acad. Sc., 190, 1930, p. 1229.

comme chez ces derniers, il en faut deux, solidement accouplés en arc-boutant.

Ces comparaisons tendent à mettre en relief la résistance mécanique de l'édifice moléculaire comme facteur influent de la dissociabilité des oxydes. S'il en est ainsi, la symétrie de l'arrangement interne des molécules interviendra à son tour par son influence bien connue sur la solidité de toute architecture. En conséquence, les plus hauts rendements en oxygène régénéré devront appartenir aux oxydes des rubènes les mieux équilibrés dans la nature et la distribution de leurs substituants, surtout aux quatre sommets actifs, 1, 3, 1' et 3'.

C'est, en fait, ce que l'on constate : les rubènes les plus symétriques, ceux qui n'ont que des substituants purement arylés, le tétraphénylé et dinaphtylé-diphénylé, viennent en tête. Arrivent ensuite ceux qui portent deux aryles à caractère modifié par la présence de groupements étrangers, méthyle, méthoxyle, carboxyle, brome, etc. Enfin, d'après les recherches en cours, le remplacement d'un ou deux aryles par d'autres radicaux a un effet plus défavorable encore.

La symétrie des molécules joue donc, à côté du mode d'enchaînement de l'oxygène, un rôle important dans la dissociabilité des oxydes.

. .

Avant de terminer, une remarque s'impose. D'après cette longue discussion, le pouvoir d'enchaîner réversiblement l'oxygène paraît exiger des conditions étroites, exceptionnellement réunies. Mais tout ceci ne concerne que les corps, comme les hémoglobines ou les rubènes, tenant la gageure de fixer assez solidement l'oxygène pour donner un oxyde qui soit stable, tout en restant dissociable.

Si l'on ne demande pas à l'oxyde dissociable d'être en même temps stable, les clauses à remplir ne sont probablement pas aussi restrictives. Le phénomène doit alors être plus fréquent; malheureusement, par contre-coup, il devient plus difficile à déceler.

DISCUSSION DU RAPPORT DE M. DUFRAISSE.

M. Dufraisse, indisposé, n'ayant pu prendre part au Conseil, c'est M. Delépine qui présente son Rapport. Le Conseil décide de communiquer à M. Dufraisse les observations qui pourraient lui être faites, afin de lui permettre d'y répondre ultérieurement.

M. Armstrong. — Je regrette vivement l'absence de M. Dufraisse. Les travaux sur le rubène et ses oxydes commençés par MM. Moureu et Dufraisse, poursuivis avec beaucoup de succès par M. Dufraisse et ses collaborateurs, doivent être considérés comme une production particulièrement importante de la Chimie organique moderne. Ils présentent de l'intérêt à de nombreux points de vue et en premier lieu par la comparaison du comportement du rubène avec celui de l'hémoglobine.

Le changement de couleur qui accompagne le passage de l'hydrocarbure à l'oxyde est aussi remarquable. Il est certain que l'addition d'oxygène a dû modifier complètement la nature de la molécule. Je suis d'avis que le processus d'oxydation n'est pas simple et que quelque chose de plus complexe qu'une simple dissociation s'opère lorsqu'on chauffe cet oxyde.

Il y a longtemps aussi que je suis d'avis que l'absorption de l'oxygène par l'hémoglobine et l'abandon de ce gaz par l'oxyhémoglobine sont des processus complexes.

Je voudrais en terminant adresser mes félicitations à M. Dufraisse.

M. Jaeger. — C'est avec beaucoup d'intérêt que j'ai lu le Rapport de M. Dufraisse et suivi l'exposé qu'en a fait M. Delépine. Je n'hésite pas à témoigner de mon admiration, surtout du point de vue préparatif, pour ces recherches qui ont conduit à de si remarquables résultats. Les phénomènes observés soulèvent toute une série de problèmes intéressants qui ne peuvent être résolus qu'en appliquant les méthodes rigoureusement quantitatives de la Chimie physique.

Qu'il me soit donc permis d'attirer l'attention sur quelques-uns de ces problèmes tels qu'ils me sont apparus en étudiant le Rapport de M. Dufraisse, et de faire quelques suggestions qui par la suite pourront peut-être conduire à de nouvelles recherches.

Je me suis demandé en premier lieu s'il était possible de mettre en évidence par des expériences la nature du produit d'addition du rubène et de l'oxygène.

D'après M. Dufraisse ce produit serait certainement différent de l'isooxyrubène obtenu par la suite. On peut admettre que trois cas sont à envisager, selon qu'il s'agisse :

10 d'une combinaison non dissociable;

2º d'une combinaison dissociable en équilibre dynamique avec ses produits de dissociation, c'est-à-dire avec le rubène et l'oxygène;

3º d'un composé d'absorption; ce dernier cas paraît peu vraisemblable.

Dans le premier cas on se trouve devant un système à un seul composant R [O₂]. L'équilibre entre la phase solide et la vapeur est univariant. La fixation de la température t doit rendre le système invariant, ce qui signifie ici que la pression de l'oxygène appliquée au système n'aura pas d'influence sur la composition analytique de la substance solide.

Dans le deuxième cas on aurait un équilibre de trois phases dans un système de deux composants; le système serait encore univariant, de sorte que, la température étant fixée, la pression de la phase gazeuse en équilibre, laquelle est pratiquement constituée par de l'oxygène pur, serait aussi fixée : c'est-à-dire qu'elle aurait le caractère d'une tension maxima. Ici, en faisant varier arbitrairement la pression de l'oxygène, on modifiera la composition analytique globale de la phase solide, par suite de la variation des quantités absolues de rubène et de R [O₂], tandis que la pression se réduira à la valeur initiale de la pression maxima.

Cependant on peut envisager une seconde possibilité (que je nommerai ab) et qui me paraît beaucoup plus vraisemblable, c'est que le produit solide issu de la réaction, le rubène, forme avec le produit initial R $[O_2]$ une solution solide, c'est-à-dire une seule phase solide homogène de composition variable. On se trouverait

dans ce cas devant un système de deux composants, comportant seulement deux phases. L'équilibre y serait bivariant; en fixant la température, il deviendrait univariant. En y faisant varier la pression de l'oxygène, la composition analytique de la phase solide doit encore varier, en même temps d'ailleurs que la tension de l'oxygène, qui s'établit à chaque instant.

Quant au troisième cas, celui du composé d'absorption, il est facile de le distinguer de 2a, par le fait que la pression de l'oxygène y est variable au lieu d'être constante, mais il est impossible de le distinguer de 2b où la composition du solide et la pression de l'oxygène varient aussi simultanément.

En résumé on peut distinguer expérimentalement :

Un composé dissociable, dont la composition n'est pas influencée par la pression de l'oxygène (cas 1);

Un composé dissociable en équilibre avec ses produits de dissociation pour lequel la composition du solide, qui ne forme pas de cristaux mixtes, peut changer; tandis que la pression de l'oxygène reste invariable (cas 2a);

Un système où la composition du solide est variable en même temps que la pression de l'oxygène, ce qui s'applique aussi bien à 2b qu'à 3, ces cas ne pouvant être distingués par cette méthode.

Il est bien entendu que les considérations précédentes ne valent que pour autant que la dissociation de l'oxyde de rubène puisse être étudiée en l'absence de solvant.

Un autre problème que soulève le rapport de M. Dufraisse est relatif aux expériences photochimiques sur la synthèse et la décomposition de R [O₂].

A la page 217 de son Rapport, M. Dufraisse nous apprend que pour fixer l'oxygène, le rubène exige qu'intervienne le rayonnement visible. On peut en effet s'attendre à ce que la lumière visible influence cette réaction, puisque les bandes d'absorption du rubène sont situées dans cette partie du spectre. Cependant, à la page 220 de son Rapport, M. Dufraisse nous apprend que la dissociation de R [O₂] est accélérée si des solutions de ce composé enfermées dans des tubes de verre sont exposées à la lumière du jour. Ce fait, s'il se confirme, et nous n'en doutons pas puisque M. Dufraisse l'a observé, est assez singulier et difficile à inter-

préter. L'oxyrubène R [O₂] étant incolore devrait présenter des bandes d'absorption dans l'ultraviolet, radiations dont la présence est pratiquement exclue dans ses expériences.

Pourrait-on dans ce cas faire le raisonnement suivant :

Soit ν_n la fréquence critique de R $[O_2]$ dans l'ultraviolet, l'énergie ε_n nécessaire à la décomposition de R $[O_2]$ (laquelle serait égale à $p.h.\nu_n$, où p est un nombre entier) doit être égale à $mh\nu'$, où ν' est une fréquence particulièrement active du spectre visible, de telle sorte que $mh\nu'$ soit égal à $ph\nu_n$ expression où m < p. Je ne sais pas s'il y a lieu d'envisager ici un tel phénomène quantique.

Si l'égalité en question n'était pas satisfaite, on pourrait envisager, dans cet ordre d'idées, l'existence d'une énergie résiduelle U égale à $(mh\nu' - ph\nu_n)$, laquelle serait rayonnée comme $U = h\nu''$ où ν'' serait la fréquence de la lumière de fluorescence.

M. Dufraisse mentionne précisément à la page 219 de son Rapport qu'il se produit une faible luminescence au cours de la décomposition de R [O₂]. Ne serait-il pas possible que l'on ait précisément affaire au rayonnement que nous venons d'envisager? C'est là une interprétation que M. Dufraisse paraît rejeter.

Je pense toutefois, que les problèmes soulevés ici ne pourront être résolus que si les absorptions spécifiques de ces diverses substances étant au préalable bien établies dans toute l'étendue du spectre, on étudie ces phénomènes d'oxydation réversible en se servant de la lumière monochromatique appropriée, d'une façon systématique et rigoureusement quantitative.

M. E. Briner. — Les beaux travaux de MM. Moureu et Dufraisse sur les rubènes ainsi que les recherches de M. Dufraisse et ses collaborateurs sur ces intéressants hydrocarbures posent des problèmes à la fois physico-chimiques, chimiques et biologiques qui sont traités dans le magistral Rapport de M. Dufraisse.

Permettez-moi, après M. Jaeger, de dire un mot de l'aspect photochimique de la question.

La transformation d'un rubène en son oxyde R [O₂] et la transformation inverse se font toutes deux avec le concours de la lumière. On peut donc penser que, dans les deux cas, il y a absorpL'ABSORPTION DE L'OXYGÈNE LIBRE PAR LES CORPS ORGANIQUES.

tion de lumière, ce qui s'écrit selon les conventions photochimiques :

 $R + O_2 + h v_1 \rightarrow R[O_2],$ $R[O_2] + h v_2 \rightarrow R + O_2.$

Le premier processus est, selon les résultats donnés par M. Dufraisse, exothermique; il doit être lié avec les radiations absorbées dans le visible. Pour le processus inverse, qui est endothermique, il y aurait lieu de prévoir une absorption de radiations de fréquences plus fortes v₂ > v₁. La solution de R [O₂] étant incolore à l'œil, il serait à voir si des bandes d'absorption n'existent pas dans l'ultraviolet voisin du visible; car de telles radiations traversent le verre. Si tel était le cas, on retrouverait pour les rubènes ce que l'on constate pour les processus photochimiques en général, à savoir : le sens exoénergétique déclanché par des radiations d'une certaine fréquence et le sens endoénergétique déclanché par les radiations de fréquence plus élevées, exemple la décomposition de l'ozone (phénomène exoénergétique) liée à l'action de radiations de longueur d'onde supérieure à 3000 A et la formation de l'ozone (phénomène endoénergétique) liée à celle de radiations inférieures à 2000 A. Dans cet ordre d'idées, des mesures des rendements quantiques de l'action de la lumière dans l'oxydation et la désoxydation des rubènes seraient d'un grand intérêt pour l'étude photochimique du problème.

M. Kuhn. — Il me paraît possible d'obtenir de l'oxydation photochimique du rubène R + hv → R* une image plus précise au moyen des considérations suivantes.

M. Dufraisse a développé la conception très plausible de la formation primaire du diradical

Or pour le rubène on peut, d'après la formule proposée, s'attendre

à l'isomérie cis-trans suivante :

Si l'activation par la lumière a pour effet la formation du diradical on doit s'attendre nécessairement à ce que la lumière de même longueur d'onde puisse aussi donner lieu à une transposition cis-trans de ces isomères.

Nous avons trouvé l'an dernier, dans la cis-crocétine, une matière colorante naturelle transposée déjà en forme trans par de très faibles intensités de la lumière visible. La cis-crocétine n'a pu être isolée qu'en effectuant le traitement des stigmates de crocus dans l'obscurité. C'est pourquoi il me paraît nécessaire d'opérer aussi à l'abri de la lumière si l'on cherchait à préparer les isomères cis-trans du rubène.

M. Norrish. — M. Hinshelwood m'a prié avant son départ de donner communication d'expériences de son collègue M. Bowen lesquelles apportent quelques précisions sur le rendement quantique de la réaction d'oxydation du rubène.

D'après ces expériences, si l'on opère sous la pression d'une atmosphère, le rendement quantique augmente avec la concentration du rubène pour tendre rapidement vers l'unité. Cette augmentation est beaucoup plus lente si l'on opère sous une pression d'oxygène de 1/5^e d'atmosphère, comme en témoigne le graphique ci-contre.

Pour expliquer les particularités photochimiques de l'oxydation du rubène, on admet que ce composé est préalablement activé par absorption d'un quantum $h\nu_1$:

$$R + h\nu_1 \rightarrow R^*$$
.

Le rubène ainsi activé se désactiverait ensuite par l'un des mécanismes suivants : 10 Par fluorescence.

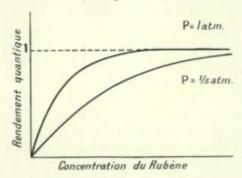
2º Par choc avec les molécules de solvant,

3º Par réaction avec un inhibiteur,

$$R^*+1 \rightarrow R+1^*$$
;

4º Par réaction avec une molécule O2.

En ce qui concerne la cinétique de la réaction, le fait que les



courbes accusent un rendement quantique plus petit que l'unité aux faibles concentrations donne à penser que deux molécules de rubène doivent intervenir dans les réactions

$$R^* + R + O_2 \rightarrow RO_2 + R$$
.

On est ainsi amené à envisager le mécanisme

$$R^* + R \rightarrow R_2$$

analogue à celui qui transforme l'anthracène en dianthracène; on aurait ensuite

$$R_2 + O_2 \rightarrow RO_2 + R.$$

Il y a une série de substances qui agissent comme inhibiteurs de cette réaction : ce sont l'aniline, la quinoléine, le nitrobenzène, c'est-à-dire des accepteurs de protons. Le phénol et la résorcine n'ont pas d'action inhibitrice. Ces faits suggèrent à M. Bowen l'idée qu'à l'état excité la molécule de rubène a la nature d'un acide. M. Perrin. — M. Dufraisse signale que de l'oxyrubène exposé en tube de verre se décompose en régénérant le rubène. Comme M. Briner, je suppose qu'il y a là action d'un proche ultraviolet traversant le verre. Si vraiment il y a réversibilité, on pourrait écrire

$$R + h\nu$$
 visible $\rightarrow R^*$.

La molécule activée réagirait (peut-être avec action intermédiaire d'une molécule de rubène non activée comme le pense M. Hinshelwood) avec de l'oxygène, en donnant de l'oxyrubène activé RO₂ qui redeviendrait normal [RO₂] en expulsant un quantum ultraviolet, lequel réciproquement frappant de l'oxyrubène pourra donner lieu à la chaîne inversée des transformations précédentes.

D'accord avec M. Briner j'estime que la première chose à faire est d'étudier le spectre d'absorption de l'oxyrubène dans l'ultraviolet.

M. Bodenstein. — Je voudrais, avec toute la réserve qui s'impose, émettre une opinion qui permettrait d'interpréter l'action accélératrice de la lumière sur les deux réactions de formation et de décomposition de l'oxyde.

1º Tout d'abord, en ce qui concerne l'ozone dont M. Briner vient de parler, il convient de faire remarquer que les deux réactions de formation et de décomposition de ce gaz reposent sur l'intervention d'oxygène atomique

$$0_2 + 0 = 0_3,$$

 $0_2 + 0 = 20_2,$

Ces atomes d'oxygène sont obtenus à partir des molécules d'oxygène par l'action de la lumière de courte longueur d'onde et à partir des molécules d'ozone par l'action ou bien de la lumière rouge ou de l'ultraviolet; on pourrait évidemment aussi les introduire, s'ils étaient autrement obtenus, dans l'oxygène ou dans l'ozone;

2º Quant au rubène, je pense qu'il est possible d'attribuer à une seule espèce de molécule, c'est-à-dire à la molécule activée R* la formation et la décomposition de l'oxyde de rubène. Par suite de la forte absorption de lumière visible par le rubène, de petites L'ABSORPTION DE L'OXYGÈNE LIBRE PAR LES CORPS ORGANIQUES.

quantités de rubène qui peuvent également exister dans l'oxyde suffisent pour permettre que la transformation s'opère aussi pour l'oxyde de rubène

R + lumière visible = R*;

réaction qui serait suivie de

ou

$$R^* + RO_2 = RO_2^* + R, RO_2^* \rightarrow R + O_2.$$

Énergétiquement les deux processus sont possibles. Seules des mesures quantitatives, lesquelles à ma connaissance n'ont pas encore été faites, permettraient de vérifier ces interprétations.

M. Wuyts. — M. Dufraisse attribue à l'oxyrubène une formule dans laquelle une chaîne de deux atomes d'oxygène serait insérée entre deux carbones, ainsi que dans un peroxyde. Il nous apprend d'autre part que le réactif de Grignard n'a d'autre effet sur l'oxyrubène que de l'isomériser en isooxyrubène, comme le font d'ailleurs d'autres réactifs.

Gilman et Adams (1) ont constaté que le bromure de phénylmagnésium donne lieu à la réaction suivante avec le peroxyde d'éthyle

$$C_2H_3O_*OC_2H_3 + C_6H_3MgBr = C_6H_3OC_2H_4 + C_2H_3OMgBr$$

laquelle provoque ainsi le rupture de la liaison unissant les deux atomes d'oxygène en fixant sur ceux-ci respectivement les radicaux C₆H₅ en Mg Br. Cette réaction n'était qu'une extension aux peroxydes d'une transformation tout à fait analogue que j'avais antérieurement réalisée avec les disulfures organiques (²).

Mais Gilman et Adams ont constaté qu'un peroxyde plus complexe, celui du triphénylméthyle, ne subit pas cette transformation et qu'il est seulement isomérisé à chaud en présence du réactif de Grignard comme en son absence.

Cette dernière constatation écarte l'objection que l'on aurait

⁽¹⁾ Journ. Amer. Chem. Soc., 47, 1925, p. 2816.

⁽²⁾ Bull. Soc. Chim. Paris, 3e série, 35, 1906, p. 166.

pu élever contre la formule proposée par M. Dufraisse pour l'oxyrubène, du fait que la chaîne peroxydique qu'il y admet n'est pas rompue avec fixation de R et de Mg X, sous l'action de l'organométallique.

M. Dufraisse (réponse à M. Armstrong). — Parmi les observations qu'a inspirées à M. Armstrong sa profonde expérience des choses de la Chimie, il y a lieu de souligner particulièrement celles qui concernent la complexité de chacun des deux processus inverses, l'absorption et la réémission de l'oxygène.

C'est l'occasion pour présenter quelques remarques complémentaires dont il n'avait pas été jugé utile de surcharger le Rapport. Elles ont trait aux réactions accessoires de la dissociation thermique de l'oxyrubène.

Quelque élevé que soit le rendement obtenu en oxygène libre, même quand il s'élève au taux de 80 pour 100, si étonnant en l'espèce, on n'a pas le droit de négliger ce qui se produit à côté, parce que 20 pour 100 de la masse totale y sont intéressés, dans les cas les plus favorables, et bien davantage dans les autres.

La première hypothèse qui vient à l'esprit est de rapporter le déficit de la réaction principale à l'une de ces réactions parasites, banales, qui sont les ennemies ordinaires du rendement en Chimie organique. Il n'y aurait alors aucune raison de beaucoup s'en soucier.

Mais, depuis longtemps, j'ai envisagé d'autres hypothèses et je me suis demandé si la partie d'oxyrubène perdue pour la dissociation, au lieu de représenter un simple déchet, n'avait pas, au contraire, quelque rôle actif dans le processus.

Très suggestif à cet égard est le calcul approximatif des calories mobilisables dans la réaction accessoire. En admettant le chiffre de 100 calories comme ordre de valeur de la chaleur dégagée par une molécule d'oxygène libre, quand elle forme un oxyde organique stable, à deux carbonyles par exemple, on voit que l'oxyrubène (chaleur de formation, 23 calories, à partir de R + O₂) peut, théoriquement, libérer 100 — 23, soit 77 calories par simple réarrangement intramoléculaire.

Déjà quand 20 pour 100 seulementde la masse évoluent dans ce sens, les calories devenues disponibles sont au nombre de 15,4,

16

c'est-à-dire presque autant qu'il en manque au reste de la masse, soit 18,4 calories, pour son retour à l'état dissocié initial, R + O₂.

Il ne serait d'ailleurs pas impossible, vu les flottements passablement larges que comporte l'évaluation de chacun des éléments du calcul, que le bilan des calories se soldât par un léger actif, au lieu du faible passif, — 3 calories, ressortant des chiffres adoptés.

De toute façon, quand le rendement en oxygène libre s'abaisse notablement en dessous de 80 pour 100, ce qui est le cas habituel, il est bien certain qu'il y a, en fin de compte, des calories en surnombre et, par suite, que la décomposition globale des oxyrubènes est, dans son ensemble, franchement exothermique.

Dès lors, n'y aurait-il pas lieu d'envisager un mécanisme suivant lequel, par une sorte d'action couplée, une molécule d'oxyrubène se sacrifierait, en dégénérant à l'état oxydé stable, pour céder son énergie potentielle aux molécules voisines et leur fournir, en totalité, ou tout au moins en grande partie, le moyen d'accomplir leur travail de dissociation.

Corrélativement, si l'énergie nécessaire à la dissociation était empruntée de la sorte à la transformation spontanée d'une partie de la masse, le va-et-vient de l'oxygène vis-à-vis de la molécule de rubène n'aurait plus à être considéré comme réversible, même quand il se fait avec des rendements aussi élevés que 80 pour 100, puisque chaque cycle de transformation entraînerait, pour une part déterminée de matière, une perte absolument obligatoire, et non plus accidentelle, c'est-à-dire théoriquement évitable, comme dans la première hypothèse.

La décomposition appartiendrait bien toujours au type dissociation vraie, définie dans le Rapport, mais elle aurait perdu le caractère réversible, au sens thermodynamique du terme.

Sans doute, ce mécanisme est-il purement imaginaire; rien ne prouve même qu'il soit réalisable, et l'on aurait quelque peine à l'illustrer par un exemple connu.

Il n'en a pas moins paru utile de le mentionner à cette place, pour être complet. C'est d'ailleurs la raison de la réserve explicitée dans une publication antérieure (1): je spécifiais alors que la réver-

⁽¹⁾ Ch. Dufraisse, Bull. Soc. chim., 4e série, 53, 1933, p. 836. Institut solvay (chimie).

sibilité de l'oxydation des rubènes était des plus vraisemblables, mais que les conditions expérimentales n'en avaient pas encore été trouvées.

Enfin, une troisième hypothèse est encore à considérer. Tout en jouant un rôle actif dans le départ de l'oxygène, la partie d'oxyrubène qui se perd n'interviendrait pas comme fournisseur d'énergie. Elle pourrait, par exemple, catalyser, sous une forme ou l'autre, la décomposition purement thermique du reste de la masse.

Ici, le processus aurait de nouveau le caractère réversible, sans égard au rendement, parce que l'on pourrait toujours imaginer, au moins en théorie, le remplacement par un catalyseur étranger de la fraction d'oxyrubène détournée de la dissociation par son activité catalytique.

On voit par là combien fondée est l'opinion émise par M. Armstrong sur la complexité probable de l'émission d'oxygène par les corps organiques.

On voit aussi les complications de toutes sortes que soulève le moindre des problèmes touchant l'oxydabilité des rubènes. Elles tiennent, au fond, à ce que la dissociabilité des oxyrubènes est, en elle-même, une anomalie, le phénomène normal, celui que favorisent les mouvements naturels de l'énergie, étant le passage irréversible à quelque forme oxydée définitive.

En l'état actuel des expériences, on manque encore d'éléments précis pour un choix raisonné entre les trois hypothèses. En se prononçant prématurément, on risquerait de s'écarter à l'excès de la solide base des faits établis, sans profit, sinon sans danger, pour les progrès de la question.

Il y a quelque lumière à attendre de la connaissance des produits accessoirement formés dans la dissociation. L'étude en est commencée; malheureusement, elle est fort lente et ingrate parce qu'elle porte sur des résines.

Beaucoup plus décisive serait l'obtention d'un rendement en oxygène libre sensiblement supérieur à 80 pour 100. C'est, en particulier, l'intérêt qui s'attache, du point de vue théorique le plus général, à l'obtention de nouveaux rubènes, et à la mesure des rendements en oxygène réémis par les oxyrubènes, objectifs auxquels nous consacrons de nombreux efforts.

En terminant, je tiens à remercier M. Armstrong des précieux témoignages d'estime dont il a bien voulu honorer ces travaux.

Réponse à M. Jaeger. — Je suis entièrement d'accord avec M. Jaeger sur l'utilité et même l'urgence de données physicochimiques quantitatives sur le phénomène.

Toutefois, il me paraît opportun de souligner que ces sortes de mesures rencontrent, dans le cas spécial des rubènes, certaines difficultés particulières, d'où risquent de résulter de graves erreurs si l'on n'y prend garde.

C'est la raison qui a retardé, ou qui a fait interrompre, pour la plupart, les déterminations que nous avions inscrites depuis longtemps dans notre plan de travail.

Le mal vient principalement de l'instabilité des oxyrubènes, corps dont déjà l'existence, mais surtout la dissociabilité, sont une sorte de défi aux lois de l'équilibre chimique. C'est à tout propos que cette labilité vient se mettre en travers des mesures et en entamer la valeur.

Veut-on seulement déterminer la chaleur de combustion, comme nous l'avons fait avec M. Enderlin (1) pour l'oxytétraphényl-rubène, on est gêné par le manque de tenue du produit. Celui-ci contient, en effet, du solvant de cristallisation, dont il ne peut être séparé sans destruction complète. Il faut alors brûler le corps avec son solvant, ce qui ajoute aux erreurs propres de la mesure celles de la chaleur de combustion du solvant, et plus encore l'inconnu de la chaleur de combinaison de ce dernier avec l'oxyde. On n'a même pas l'avantage de partir d'un produit exactement défini dans son degré de solvatation, puisqu'on ne peut dessécher les cristaux, ni à chaud, ni dans un vide trop prolongé à froid, sous peine de les décomposer plus ou moins (2).

Depuis lors, il a été découvert un rubène dont l'oxyde dissociable cristallise sans solvant (3). Il serait intéressant de reprendre

⁽¹⁾ Ch. Dufraisse et L. Enderlin, Cpt. rend. Acad. Sc., 191, 1930, p. 1321.

⁽²⁾ On trouvera dans une publication ultérieure les détails de l'opération, dont il n'a été donné que le principe et les résultats dans la brève note aux Comptes rendus.

⁽³⁾ Ch. Dufraisse et J.-A. Monier, Jr. Cpt. rend. Acad. Sc., 196, 1933, p. 1327.

sur lui la détermination de la chaleur de formation de l'oxyde dissociable : nous en avons le projet, mais nous l'avons différé jusqu'ici, à cause de la grande quantité de matière qu'exige la mise au point de la combustion (1).

Veut-on encore, comme le suggère M. Jaeger, et comme nous l'avons tenté depuis plusieurs années, déterminer la pression d'équilibre dans la dissociation, on est obligé, pour avoir une vitesse de réaction appréciable, de chauffer à des températures variant entre 150° et 200° ou plus. Or, à ces températures, l'inertie de la matière organique vis-à-vis de l'oxygène libre n'existe plus; la plupart des corps carbonés, les paraffines entre autres, s'y oxydent énergiquement.

Sans doute, les rubènes y font-ils preuve de résistance, puisqu'ils vont jusqu'à se désoxygéner dans de telles conditions! Ils n'en restent pas moins des corps organiques et, comme tels, sujets à la combustion lente à chaud.

En tout cas, le solvant de cristallisation qui accompagne leurs oxydes dissociables est presque toujours très oxydable à ces températures-là.

En conséquence, les mesures de tension d'oxygène seront constamment troublées par une absorption irréversible continue de ce gaz, sans parler de la gêne apportée par le dégagement des produits gazeux de la combustion (vapeur d'eau, CO₂, CO).

L'idéal serait de disposer d'un catalyseur qui permît d'abaisser la température de dissociation de plusieurs dizaines de degrés, jusqu'au point où la combustion lente pourrait être négligée.

Nous n'avons pas manqué de nous en préoccuper, mais nos recherches ont été vaines jusqu'ici.

Il est d'ailleurs à craindre que ce catalyseur, s'il existe, ne soit pas commode à trouver, car les agents capables de mobiliser l'oxygène des oxyrubènes seront, sans doute, plus enclins à lui

⁽¹) Le rubène brûle mal à la bombe. On aurait eu sans doute la ressource de lui adjoindre un combustible auxiliaire ou de faire une correction pour l'imbrûlé. Nous n'avons pas voulu nous y résoudre pour éviter de nouvelles causes d'incertitude : il n'a été retenu que les combustions complètes, ce qui a été très onéreux en produit, d'abord par l'étude de mise au point préalable et ensuite par les combustions laissées pour compte.

faciliter le glissement vers une position stable à l'intérieur de la molécule qu'à l'expulser au dehors.

En fait, les seuls catalyseurs de l'oxyrubène que nous ayons trouvés sont ceux qui le transforment irréversiblement en l'isomère non dissociable, l'isooxyrubène, quand ils ne vont pas jusqu'à catalyser le changement, lui aussi irréversible, du squelette rubénique en pseudorubénique.

Il y aurait également à parler de la décomposition thermique en solution. Là encore on se heurte à l'oxydabilité du solvant.

On éviterait cet inconvénient si l'on disposait de composés rubéniques solubles dans l'eau. C'est pourquoi j'attache tant de prix à la découverte de ces sortes de corps, en dehors, naturellement, de l'intérêt qu'ils offriraient pour l'étude biologique.

Beaucoup de temps a été consacré à leur recherche.

Le premier rubène soluble dans l'eau, qui fut isolé avec M. Drisch (1), ne portait comme fonctions solubilisantes que deux carboxyles pour 44 atomes de carbone; la solubilité était encore trop faible.

A l'heure actuelle, avec M. Velluz, nous avons obtenu une matière rubénique très soluble dans l'eau; mais l'étude en est encore à ses débuts.

Remarquons enfin que, même en liqueur aqueuse, tout danger de « détournement » de l'oxygène libéré vers une oxydation banale de la matière organique n'aura pas entièrement disparu, puisqu'il y aura toujours dans le milieu les molécules rubéniques elles-mêmes. Toutefois, un grand progrès n'en aura pas moins été accompli dans les possibilités d'étude pratique de la dissociation, quand on aura le moyen d'expérimenter au sein de l'eau comme solvant.

Reste enfin à examiner le problème de l'action de la lumière. Les mêmes obstacles matériels me privent, ici encore, du plaisir que j'aurais eu à satisfaire la légitime curiosité de M. Jaeger.

Du vivant de Ch. Moureu, nous avions constaté, avec M. Louis Girard (2), une influence remarquable de la pression de l'oxygène

⁽¹⁾ Ch. Dufraisse et N. Drisch, Cpt. rend. Acad. Sc., 194, 1932, p. 99.

⁽²⁾ Ch. Moureu, Ch. Dufraisse et L. Girard, Cpt. rend. Acad. Sc., 186, 1928, p. 1166.

sur l'action de la lumière vis-à-vis des solutions d'oxyrubène. Avec une hâte qu'excusait la netteté du phénomène, nous avions émis l'hypothèse que la pression critique observée était peut-être

une tension de dissociation.

Depuis lors, le contact journalier avec le sujet et ses embûches nous a enseigné la prudence, et, dans ma conférence de décembre 1932, j'émettais un doute formel sur la réalité de la photodissociation de l'oxyrubène.

Quelle est, alors, la nature de l'action de la lumière sur ce corps ? Avec M. Badoche nous avons effectué de nombreuses expériences comportant des mesures et, en définitive, nous avons dû reconnaître que la lumière altérait profondément l'oxyrubène, sans libérer ni oxygène ni rubène, ce qui vidait de tout sens objectif les déterminations déjà faites.

Accessoirement, il n'est pas mauvais d'insister au passage sur cette action secondaire, souvent intense, de la lumière, car elle est une source d'erreurs. Il sera indispensable, par exemple, de terminer toute mesure de rendements quantiques dans la photooxydation, en vérifiant que l'oxyrubène est obtenu pur, sinon une part des quanta absorbés risquerait, sans que l'on s'en doute, d'avoir servi à détruire le photooxyde primitivement formé, ce qui fausserait les résultats.

Nous sommes donc, après de longs détours, revenus à notre point de départ, guère plus avancés que devant, puisque nous échappait la cause de l'apparition de rubène par irradiation de son oxyde dissociable.

Notre conviction est d'autant plus vacillante que nous avons observé un fait troublant, qui n'a pas encore été publié. Les solutions incolores d'oxyrubène se chargent lentement de rubène libre à l'obscurité, aussi bien en présence qu'en l'absence d'oxygène et quelle que soit la pression de ce gaz au-dessus de la liqueur.

A l'heure actuelle, en raison surtout de ce dernier fait, nous sommes bien près d'abandonner l'idée d'une photodissociation (1).

Le retour au rubène libre, à froid, à partir de l'oxyrubène dissous, serait dû soit à un effet réducteur du solvant, soit à une oxydo-

⁽¹) Cependant, nous n'excluons pas l'idée d'une photodissociation par rayonnement infrarouge.

réduction entre molécules d'oxydes (ici encore des rubènes solubles dans l'eau seraient les bienvenus pour guider le choix entre les deux hypothèses). Quant au phénomène si tranché de la « pression critique » d'oxygène au-dessus de laquelle le rubène n'apparaît pas à la lumière, il s'expliquerait par la prédominance de la photooxydation sur la photoréduction, dès que l'oxygène commence à être suffisamment concentré. A l'obscurité, au contraire, la pression n'a pas d'influence parce que le rubène ne s'y oxyde pas du tout, comme l'ont montré des expériences rigoureuses.

Mais, pensera-t-on, la recherche de l'oxygène dégagé permettrait de se prononcer sans ambiguïté, suivant qu'elle serait positive ou négative. Malheureusement, les quantités de cet élément mises en jeu sont très faibles, et, par suite, difficiles à déceler, surtout vu la nécessité où l'on est d'opérer dans des solvants à tensions de vapeurs relativement grandes. Dans nos expériences, les quantités de rubène formé n'ont pas dépassé la teneur de 2 × 10⁻⁴ gr/cm³ de solution, soit au maximum 10⁻² cm² d'oxygène. Il n'y a pas à espérer des concentrations plus fortes, parce que, d'une part, le rubène, même très dilué, fonctionne comme écran puissant vis-à-vis du rayonnement actif et que, d'autre part, l'oxyrubène est trop vite résinifié par la lumière. La recherche de l'oxygène, éventuellement libéré en solution par la lumière, exige donc à elle seule tout une étude spéciale, qui n'a pas encore été entreprise.

Un phénomène encore aussi obscur dans ses causes et ses manifestations n'est évidemment pas mûr pour certaines des études physico-chimiques auxquelles on peut songer.

En tout cas, on voit par cet exemple, comme par les précédents, que, s'il n'a pas été fait davantage de mesures, ce n'est ni oubli, ni surtout méconnaissance de leur intérêt : c'est uniquement par souci d'assurer à la question, avant toute chose, une base chimique inébranlable.

Réponse à M. Briner. — L'étude spectrophotométrique de l'absorption de la lumière ultraviolette doit assurément apporter d'utiles renseignements. Elle a été déjà commencée et les premiers résultats en ont été exposés par M. Badoche dans sa Thèse. Pour des raisons d'ordre pratique, l'oxyrubène a été quelque peu retardé : son spectre sera publié prochainement. On y joindra les résultats des recherches sur la localisation du rayonnement actif dans le spectre.

Il y a lieu, en outre, de présenter quelques réflexions complémentaires.

Suivant l'intéressante remarque de M. Briner, si la mise en liberté de rubène est due à une photodissociation, réaction endoénergétique, il semble naturel de l'attribuer à une lumière plus riche en énergie que celle qui commande la réaction inverse, exoénergétique, la photooxydation.

Toutefois, à ne considérer que le nombre de calories mises en jeu dans la transformation, soit 23, un rayonnement très énergique n'apparaît pas comme indispensable. En toute rigueur, dans la réaction $R[O_2] + h\nu \rightarrow R + O_2$, le quantum $h\nu$ peut être fourni par le visible et même par le proche infrarouge, jusqu'à la limite extrême de 12 400 Å environ.

Sans doute, dans l'exemple cité par M. Briner, c'est-à-dire dans la formation d'ozone, sans doute faut-il recourir au quantum élevé d'un rayonnement inférieur à 200 Å. Mais ceci tient surtout, ainsi qu'il ressort principalement des travaux de M. Warburg, à la nécessité de passer par une réaction intermédiaire, très exigeante en énergie.

Rien de tel n'est à supposer a priori pour la séparation des molécules de rubène et d'oxygène, et l'on ne voit pas pour quel motif cette réaction ne se contenterait pas du quantum équivalent simplement aux 23 calories qui lui manquent. Elle pourrait alors être effectuée, quoique endoénergétique, par des rayons plus « mous » que ceux qui accomplissent la réaction inverse, exoénergétique, la photooxydation.

En somme, selon toute vraisemblance, la décomposition de l'oxyrubène est à la portée de toute source lumineuse banale émettant dans le visible et ses abords immédiats, ultraviolets ou infrarouges. Ce qui serait déterminant, dans les conditions ordinaires d'irradiation, ce serait moins la qualité du rayonnement que l'intensité de son absorption.

C'est pourquoi l'étude spectrale de l'oxyrubène est à faire,

non seulement dans l'ultraviolet, comme le recommande judicieusement M. Briner, mais aussi dans le proche infrarouge, région où l'on ne doit pas considérer les radiations comme étant ici sans efficacité chimique.

Peut-être est-ce un rayonnement infrarouge qui détermine la décomposition, signalée plus haut, de l'oxyrubène conservé dans l'obscurité, à froid, en présence d'oxygène.

Réponse à M. Kuhn. — Le raisonnement de M. Kuhn est tout à fait juste, de même qu'est probant le remarquable exemple cité à l'appui.

Le seul point incertain est la nature de l'action produite sur le rubène par la lumière.

L'hypothèse la plus simple consiste, en effet, à admettre que la lumière active le rubène en le faisant passer à la forme diradicale (II), structure intermédiaire entre celle de la forme ordinaire de l'hydrocarbure (I) et celle de son oxyde dissociable (III).

$$\begin{array}{c|c}
R & R \\
R & R
\end{array}$$

$$R & R \\
R & R
\end{array}$$

$$R & R \\
R & R$$

$$R & R \\
R &$$

En est-il ainsi? On ne sait, car il y a certaines raisons contre. C'est même pourquoi je n'ai pas cru devoir expliciter formellement cette hypothèse, quand j'ai eu fait ressortir la vraisemblance de propriétés biradicales aux sommets 1 et 1' (ou 3 et 3') du squelette des rubènes.

Voici l'une de ces raisons :

Des expériences précises et prolongées pendant des années ont montré que le rubène ne fixait pas du tout d'oxygène à l'obscurité.

Sí la lumière n'avait pas d'autre rôle, dans la photooxydation, que d'ouvrir les liaisons de (I), en 1 et 1', pour former le biradical directement autoxydable (II), ce serait la preuve que la forme (II) n'existe pas du tout à l'obscurité. Dans ce cas, aucune autre réaction d'addition ne pourrait avoir lieu en 1-1' à l'obscurité. Or, bien au contraire, de telles réactions ont été observées, entre autres l'addition d'hydrogène, de sodium, etc. Par suite, le passage de la forme normale (I) à la forme biradicale (II) ne requiert aucun rayonnement et l'équilibre (I) = (II), s'il existe, se produit déjà à l'obscurité.

Il n'est donc pas absolument certain qu'en opérant à l'abri de la lumière on serait en meilleure posture pour isoler les rubènes stéréoisomères (1).

A la vérité, l'argument des additions en 1-1' qui se produisent à l'obscurité ne suffit pas à lui seul à prouver la préexistence de la forme biradicale (II). Il faudrait établir, en outre, que la fixation en 1-1' de deux radicaux monovalents est le produit d'un accouplement direct et non pas l'aboutissant final d'une série de termes intermédiaires, faciles à concevoir à partir de la forme non dissociée (I), donc sans intervention de la forme biradicale (II).

Quoi qu'il en soit des additions de réactifs quelconques, d'autres faits s'accordent pour faire pressentir que, dans la photooxydation des rubènes, la lumière ne se borne pas à activer le passage de (I) à (II), si même elle y prend quelque part.

Ainsi, d'après les récents travaux de Gaffron, confirmés il y a peu par Bowen et Steadman, il faudrait la coopération de deux molécules de rubène pour que l'une d'elles puisse s'oxyder : c'est le signe d'une bien grande complexité dans le mécanisme de l'effet lumineux.

⁽¹) Hâtons-nous d'ajouter que l'oxydabilité de ces corps nous a obligé depuis longtemps déjà à prendre de sérieuses précautions contre la lumière pour les préparer et les manipuler.

D'autre part, d'après une brève note de Muller (¹), il ne se manifeste aucun paramagnétisme chez le rubène, pas plus à la lumière qu'à l'obscurité. Par suite, la forme biradicale (II), si elle existe à l'état libre, ne se rencontre jamais qu'en proportions très faibles, même sous le rayonnement.

Il n'en sera pas moins instructif de faire les expériences suggérées par M. Kuhn : elles sont de nature à renseigner sur l'existence réelle, à l'état libre, de la forme biradicale des rubènes.

Réponse à M. Norrish. — Les expériences de MM. Bowen et Steadman (2) ne m'ont pas échappé en leur temps; mais elles n'ont paru que plusieurs mois après l'envoi du manuscrit de mon rapport : il n'était donc pas possible d'en faire état.

En ce qui concerne le mécanisme de la photooxydation du rubène, elles confirment en gros les résultats annoncés antérieurement par Gaffron (3) dans un mémoire dont les deux auteurs ne semblent pas avoir eu connaissance, et qui m'est parvenu à moi-même trop tard pour être mentionné dans le rapport.

Le seul désaccord saillant entre les deux sortes de travaux réside dans le mécanisme de l'action inhibitrice. Gaffron pense que le rubène est protégé contre l'oxydation par transfert photochimique de l'oxygène sur le soi-disant inhibiteur : par suite, la protection n'aurait de l'inhibition que l'apparence extérieure. Le fait a d'ailleurs en lui-même un grand intérêt, puisqu'il montre le rubène se comportant comme vecteur d'oxygène libre, c'est-àdire, en somme, manifestant une fonction oxydasique.

Bowen et Steadman pensent que l'inhibition est due à un mouvement de protons influencé par les inhibiteurs. Ils ne disent pas s'ils ont vérifié que l'oxygène n'était pas absorbé par les soi-disant inhibiteurs. De nouvelles expériences sont donc à entreprendre.

Il est bien probable que plusieurs mécanismes distincts doivent être capables d'empêcher l'oxyrubène de se former. Il y a d'abord le transfert photochimique de l'oxygène, conformément aux expé-

(3) H. GAFFRON, Bioch. Zeitsch., 264, 1933, p. 251.

⁽¹⁾ Eugen Mullen, Zeitsch. f. Elektrochem., 40, 1934, p. 542.

⁽²⁾ E. J. Bowen et F. Steadman, Journ. Chem. Soc., 1934, p. 1098.

riences de Gaffron. Il y a aussi la suppression de la fluorescence, en accord avec le fait bien connu que les inducteurs fluorescents de photooxydation perdent leur activité, en même temps que leur fluorescence. Il y a, enfin, l'effet antioxygène ordinaire, lequel, il est vrai, pourrait fort bien se confondre ici avec l'effet « antifluorescence », suivant les idées émises à ce sujet par M. Francis Perrin.

Pour être exactement fixé, comme pour vérifier tout effet antioxygène supposé, il est nécessaire de contrôler, en même temps, que le maintien du corps oxydable, la non-consommation de l'oxygène lui-même.

Réponse à M. Perrin. — Le mécanisme envisagé par M. Perrin est très suggestif.

Il n'est pas douteux que le rubène, en s'oxydant, puisse, au moins théoriquement, émettre un quantum ultraviolet :

$$R + h\nu_1 \text{ (visible)} \rightarrow R' \stackrel{+0_1}{\rightarrow} [R'[O_2]] \text{ (activé)}$$

 $\rightarrow R[O_2] \text{ (désactivé)} + h\nu_2 \text{ (ultraviolet)}.$

Si l'on ajoute, en effet, au quantum d'activation correspondant, par exemple, au sommet de la première bande d'absorption (5300 Å), soit 53^{cal},8 environ, la chaleur de formation de l'oxyrubène, soit 23^{cal}, on obtient un total disponible de 76^{cal},8, correspondant sensiblement au quantum de la raie 3710 Å.

En dehors de l'action possible du proche ultraviolet, l'intervention d'un rayonnement infrarouge n'est pas à exclure non plus, comme j'ai essayé de le montrer plus haut.

Cependant, avant tout, il faudra tirer au clair la nature chimique de la décomposition que subit l'oxyrubène à la lumière, afin de savoir s'il est justifié ou non de parler de photodissociation.

Réponse à M. Bodenstein. — L'originale hypothèse de M. Bodenstein tourne la difficulté qu'il y a à supposer une action appréciable de la lumière visible sur une substance incolore comme l'oxyrubène, sans avoir à admettre une absorption encore hypothétique dans le proche ultraviolet, comme le pensent MM. Jaeger, Briner et Perrin, ou dans le proche infrarouge, comme je l'ai suggéré.

Il faut faire remarquer, toutefois, que la concentration admissible du rubène libre doit être extrêmement faible : elle doit être inférieure au millionième, sans quoi elle ne pourrait pas échapper au regard, à cause de l'énorme intensité de la fluorescence. Mais ce n'est pas une raison pour écarter l'hypothèse suggérée.

Je note avec plaisir au passage que M. Bodenstein est d'accord avec moi pour penser qu'un ravonnement de fréquence relativement basse serait suffisant pour expliquer une photodissociation de l'oxyrubène.

Réponse à M. Wuyts. - Malgré les recherches importantes qui lui ont été consacrées, spécialement dans ces dernières années, la chimie des peroxydes est encore assez mal connue. Aussi est-il souvent difficile, dans les travaux actuels, d'établir des comparaisons avec des réactions antérieurement décrites.

Le mémoire de Gilman et Adams sur l'action des magnésiens est l'un de ces rares « antécédents ». C'est à ce titre qu'il a été mentionné dans ma conférence de décembre 1932 (référ. nº 78), encore qu'il ne suffise pas à éclairer le comportement des oxyrubènes.

L'intéressante étude qu'avait faite auparavant M. Wuyts sur les disulfures organiques aurait pu fournir d'utiles analogies, si le parallèle était admissible entre le soufre et l'oxygène, quand ce dernier est sous la forme d'oxydes organiques dissociables.

Il n'en reste pas moins surprenant, comme le souligne M. Wuyts, que les magnésiens n'arrivent pas à s'accrocher à une molécule contenant un oxygène aussi actif que celui des oxyrubènes. Mieux! en présence de magnésium en excès, les magnésiens arrivent bien à attaquer la molécule, après l'avoir isomérisée, mais c'est pour la dégrader en lui arrachant un phényle, alors que le réactif de Grignard est par excellence le constructeur et non pas le démolisseur d'enchaînements carbonés (1). Cette

⁽¹⁾ Cette rupture de chaîne carbonée sous l'influence du réactif de Grignard

étrange réaction a permis de passer du tétraphénylrubène, C₄₂H₂₈, au triphénylrubène, C₃₆H₂₄, dont elle constitue un excellent mode de préparation (1).

n'est pas la seule à avoir été signalée : elle n'en reste pas moins un phénomène exceptionnel.

⁽¹⁾ Ch. Dufraisse et M. Badoche, Cpt. rend. Acad. Sc., 193, 1931, p. 242.

LES OXYDORÉDUCTIONS

PAR M. RENÉ WURMSER.

INTRODUCTION.

Le point de vue d'où nous envisagerons les phénomènes d'oxydoréduction nous a paru justifié par le rôle de ces réactions dans la chimie cellulaire.

La synthèse par les organismes des composés chimiques qui leur sont propres consiste généralement en des processus de réduction : réduction du gaz carbonique par les végétaux, de diverses chaînes ternaires par les moisissures, et, chez les organismes supérieurs, réduction de produits du métabolisme déjà partiellement oxydés. Au sein de l'oxygène, où sont plongés, plus ou moins directement, la plupart des êtres vivants, de tels processus, pris en eux-mêmes, sont marqués par leur sens contraire à celui que la thermodynamique prévoit. Ces transformations doivent donc être compensées; elles doivent être liées à d'autres transformations s'accompagnant d'une variation négative d'énergie libre.

Sauf en ce qui concerne l'assimilation chlorophyllienne, on a longtemps admis que cette énergie provenait des combustions respiratoires, c'est-à-dire des combinaisons avec l'oxygène libre. Le lien que l'on imaginait entre la respiration et les synthèses était d'ailleurs purement subjectif. Le premier à ma connaissance, Molliard (1), a mis cette notion en doute au cours de ses recherches sur les échanges énergétiques d'une moisissure, Sterigmatocystis

⁽¹⁾ M. MOLLIARD, Cpt. Rend. Soc. Biol., 87, 1922, p. 219.

nigra. Presque en même temps, Terroine et moi (1), nous aboutissions au même résultat.

Considérons, par exemple, la synthèse d'un acide aminé à partir d'une chaîne ternaire et, pour préciser, la formation d'alanine à partir d'acide pyruvique et d'ammoniaque. Cette synthèse, Embden (²) en a réussi la production biologique en faisant circuler dans un organe un mélange de l'acide cétonique et d'ammoniaque, et, plus récemment, Fromageot et Desnuelles (³) ont obtenu de l'alanine au cours de la fermentation alcoolique par la levure.

On doit admettre que la synthèse s'accompagne d'une disparition de glucose. Au cours de ces réactions couplées (4), le glucose ne s'oxyde pas aux dépens d'oxygène libre, ce qui serait une combustion respiratoire; il prend cet oxygène à l'acide pyruvique, ce qui est une oxydoréduction. Plus exactement, pour se conformer à la fois aux notions nouvelles que l'on doit à Wieland et aux connaissances sur le métabolisme intermédiaire que l'on doit à Neuberg, on se représente le mécanisme de la réduction de la manière suivante :

$$\begin{array}{c} C_{6}H_{12}O_{6} \\ CH_{3}-CO-COOH+NH_{3} \\ CH_{3}-CO-COOH+H_{2} \end{array}$$

Ce schéma, qui est celui d'une oxydoréduction, s'applique à beaucoup d'autres synthèses. Par exemple, bien qu'on ne paraisse pas pouvoir étendre les considérations qui suivent à ce que l'on appelle la réaction de Pasteur-Meyerhof, c'est-à-dire la synthèse de glycogène à partir d'acide lactique ou de glucose, on remarquera qu'il s'agit ici encore d'une oxydoréduction partielle (5).

⁽¹⁾ E.-F. TERROINE et R. WURMSER, Bull. Soc. Chim. biol., 4, 1922, p. 519.

⁽²⁾ G. Embden et E. Schmitz, Biochem. Zeitsch., 38, 1913, p. 393.

⁽a) Cl. Fromageot et P. Desnuelles, Bull. Soc. chim., 53, 1933, p. 541.

⁽⁴⁾ R. Wurmser, Bull. Soc. Chim. biol., 5, 1923, p. 487; Cpt. Rend. Soc. Biol., 93, 1925, p. 1478.

⁽a) Il faut noter que déjà A. Gautier, il y a un demi-siècle, avait pressenti l'importance, dans la vie des animaux supérieurs, des fermentations, c'est-àdire des oxydoréductions dans le langage de Pasteur.

Les combustions respiratoires ne participent aux synthèses que dans la mesure où elles ne sont pas des combustions totales.

Si l'on admet cette manière de voir, le maintien de la vie, au moins en ce qui concerne la réparation de sa substance, apparaît comme le résultat d'une compétition entre les oxydations qui se font aux dépens de l'oxygène libre et celles qui se font aux dépens d'autres sortes de molécules, c'est-à-dire qui constituent les oxydoréductions.

L'orientation des molécules vers l'un ou l'autre de ces destins peut sans doute être attribuée à l'existence ou, comme dit Schæn, à la déficience de diastases spécifiques. Mais, si l'on conçoit ainsi l'évolution simultanée des divers types d'oxydation, on en comprend moins bien l'harmonie. La concurrence basée sur des facteurs de vitesse ne suggère aucun mécanisme satisfaisant de l'ordre qui paraît régner dans le chimisme des cellules. Celles-ci doivent disposer de quelque autre moyen pour garantir la permanence des oxydoréductions qui correspondent à des synthèses indispensables.

Puisqu'il s'agit de comprendre comment est assurée une stabilité de composition, il est logique de penser d'abord à la possibilité d'équilibres réversibles. L'image, qu'à la suite de Wieland (¹), on se fait des réactions du métabolisme, est un échange d'hydrogène entre des molécules très diverses (²). Nous devons nous demander si ce n'est pas l'activité de cet hydrogène, au sens thermodynamique du mot, qui règle les proportions mutuelles entre les quantités de certains composés présents dans les cellules.

Nous considérerons donc les réactions du métabolisme comme un ensemble d'oxydoréductions réversibles telles que

$$AH_1 \rightleftharpoons A + H_2$$
, $BH_1 \rightleftharpoons B + H_2$, ...

et nous chercherons leurs conditions d'équilibre. On pourra, après avoir groupé les systèmes ayant des constantes d'équilibre voisines, voir si les réactions que l'on sait s'effectuer dans les cellules normales, tantôt dans un sens, tantôt dans un autre, appar-

⁽¹⁾ H. Wieland, Erg. Physiol., 20, 1922, p. 477.

⁽²⁾ Voir, à ce sujet, A. J. Kluyver et K. J. L. Donker, Chem. d. Zelle n. Gewebe, 13, 1926, p. 1434; M. Schoen, Conférence Inst. Hautes Études de Belgique, 1927.

tiennent à un même groupe, et si les produits d'un autre groupe de réactions apparaissent quand on fait varier l'activité de l'hydrogène du milieu cellulaire.

Le présent Rapport comprendra donc quatre parties. Dans la première, on déterminera les constantes d'équilibre d'un certain nombre d'oxydoréductions du métabolisme. Dans la deuxième, on étudiera les systèmes que nous appelons électroactifs et qui, au sein des cellules, rendent effectifs ces équilibres. La troisième partie sera consacrée à fixer les niveaux d'oxydoréduction des milieux cellulaires. Enfin, pour conclure, nous comparerons ces niveaux avec ceux qui correspondent aux équilibres déterminés dans la première partie.

I. — Conditions d'équilibre de certaines oxydoréductions du métabolisme.

Bien qu'on ait réussi à déterminer, dans quelques cas, les constantes d'équilibre de certaines réactions biologiques, par simple analyse chimique des mélanges en équilibre, ce procédé est généralement inemployable. On dispose rarement de moyens de dosage assez précis et assez sûrs pour opérer de cette manière. En ce qui concerne les oxydoréductions, les données obtenues jusqu'à ce jour ont été fournies par deux méthodes, qui ne soulèvent pas de difficultés analytiques, l'application du principe de Nernst et la mesure électrométrique de l'énergie libre.

1º Application du principe de Nernst. — Rappelons que si l'on désigne par ΔF la variation d'énergie libre d'une réaction, par w son travail maximum, P la pression atmosphérique et V la variation de volume au cours de la réaction, on a

$$-\Delta F = w - P \Delta V$$
.

et si ΔH est la chaleur de réaction à pression constante, T la température absolue et ΔS la différence entre la somme des entropies des corps initiaux et la somme des entropies des corps résultant de la réaction, la variation d'énergie libre est donnée par la relation

$$\Delta F = \Delta H - T \Delta S$$
.

Le principe de Nernst permet de calculer ΔS, puisque, sous la

la forme que lui a donnée Planck, il consiste à assigner aux entropies de tous les corps purs au zéro absolu une valeur nulle. Il suffit alors, pour calculer l'entropie de chaque corps, de connaître ses chaleurs spécifiques depuis une température aussi proche que possible du zéro absolu jusqu'à T, ainsi que les chaleurs des diverses transformations qu'il subit dans cet intervalle de température.

Le manque de données sur les chaleurs spécifiques aux basses températures des corps intervenant dans les réactions biologiques limite l'emploi de cette méthode, malgré le travail considérable déjà effectué par l'école de G.-N. Lewis. Parks et Huffman ont réuni, dans une monographie très utile (1) les documents relatifs aux entropies et énergies libres de formation des corps organiques. Leurs tables permettent un certain nombre de calculs intéressants à notre point de vue.

On sait que le métabolisme des acides gras donne naissance à des acides hydroxylés ou cétoniques. En ce qui concerne la formation des premiers, la réaction peut être écrite

(1)
$$CH_2 + H_2O \rightarrow CHOH + H_2$$
.

d'où

Or, il résulte des mesures comparatives de Parks et Huffman sur les énergies libres des alcools et des hydrocarbures que l'introduction d'un groupe OH donnant naissance à un alcool secondaire correspond à une variation d'énergie libre de 37 000 calories à 25° C. Comme la variation d'énergie libre de la dissociation de l'eau est, à la même température, de + 56 560 calories, on obtient, pour la réaction (I) :

 $\Delta F = + 19560$ cat.

Soit K la constante d'équilibre; on a, les termes entre crochets représentant les activités :

$$\begin{split} K &= \frac{\text{[H_2][CHOH]}}{\text{[CH_2][H_2O]}}, \\ \Delta F &= -\text{RT In K}. \\ R &= 1,9869 \text{ cal/deg}; \qquad T = 298,1, \\ \log K &= -\frac{19560}{1364} = -14,3. \end{split}$$

⁽¹⁾ G. S. Parks et H. H. Huffman, The free energies of some organic compounds (New-York, 1932).

Si le système $\mathrm{CH}_2 \rightleftharpoons \mathrm{CH}$ OH est à l'état de demi-réduction, c'est-à-dire si $[\mathrm{CHOH}] = [\mathrm{CH}_2]$, l'activité de l'hydrogène, celle de l'eau étant prise égale à 1, est $[\mathrm{H}_2] = 10^{-14}$. En utilisant la notation de M. Clark $(\mathbf{r} = -\log[\mathrm{H}_2])$ et, en marquant par l'indice zéro qu'il s'agit de l'état de demi-réduction, on écrira

$$r H_0 = -\log K = 14.$$

Un autre exemple serait le calcul de l'équilibre entre l'alcool et l'acétaldéhyde, bien que, dans ce cas, l'extrapolation des mesures d'équilibre faite par Rideal entre 548 et 378° abs. donne un résultat plus précis que le calcul (1).

La réaction entre acétaldéhyde et alcool à l'état dissous,

(II)
$$CH_3-CH_2OH \rightarrow CH_3-COH + H_2$$
,

correspond, d'après Franke (2), à une variation d'énergie libre $\Delta F = +$ 10700 calories. On a donc

$$\log K = -7.8$$
, $rH_0 = 7.8$.

De même, l'énergie libre de l'oxydation de l'acide succinique en acide fumarique a été déterminée à partir des données thermiques, en utilisant le principe de Nernst, et à partir de mesures électrométriques dont nous parlerons plus loin. La concordance est excellente. Si l'on écrit la réaction entre les ions

(III)
$$-COO-CH_2-CH_2-COO- \rightarrow -COO-CH=CH-COO- + H_2$$
,

on doit ajouter à l'énergie libre de formation du solide, calculée à partir des mesures de chaleurs spécifiques et de la chaleur de réaction, les énergies libres de dissolution et d'ionisation. Le tableau ci-dessous est emprunté à Borsook et Schott (3):

	Acide succinique.	Acide fumarique.
Formation du solide	-178800	-156720
Solution	+ 288	+ 1820
Ionisation	+ 13420	+ 10270
Ion bivalent	-165090	-144630
ΔF (réaction entre les ions)	20460° à 25° C.	

⁽¹⁾ PARKS et HUFFMAN, loc. cit.

⁽²⁾ W. FRANKE, Biochem. Zeitschr., 258, 1933, p. 280.

⁽a) H. Borsook et H. F. Schott, Journ. biol. Chem., 92, 1931, p. 533.

L'activité de l'hydrogène quand le système ion-succinate \(\Rightarrow\) ionfumarate est à moitié réduit correspond à la valeur

$$rH_0 = 15.$$

Nous aurons encore dans la suite recours aux données expérimentales accumulées en ces dernières années, dans le Laboratoire de Stanford, par Parks et ses collaborateurs.

2º Méthode électrométrique. — La variation d'énergie libre des réactions d'oxydation et de réduction peut être aisément mesurée d'une manière directe par le travail électrique qu'elles sont susceptibles d'effectuer.

Considérons, pour commencer, le cas d'un élément électropositif, tel l'hydrogène, qui s'ionise

ou l'oxydation d'un anion de leucodérivé de bleu de méthylène qui donne un cation de bleu de méthylène

$$(H_2C)_2N \overbrace{ \bigvee_{S}}^{\widetilde{N}} N(GH_3)_2 \ \rightarrow \ + (H_2C)_2N \overbrace{ \bigvee_{S}}^{N} N(GH_3)_2 \ + 2e.$$
 Leuco-. Bleu+.

Dans ces équations, e représente un électron. On peut traiter l'électron comme une molécule d'un gaz parfait et définir l'activité électronique des deux systèmes de la manière suivante :

(1)
$$[e_{\rm H}] = \sqrt{K_{\rm H} \frac{[H_2]}{[H^+]^2}}, \quad [e_{\rm M}] = \sqrt{K_{\rm M} \frac{[{\rm leuco}^-]}{[{\rm bleu}^+]}}.$$

Il est commode de donner un nom aux substances qui sont ainsi capables d'échanger des charges avec une électrode inerte et dont on peut, par conséquent, mesurer directement l'activité électronique qu'elles imposent au milieu. Nous appelons électro-actifs les corps qui jouissent de cette propriété. On sait que de nombreux ions, qui proviennent d'atomes appartenant à la première grande période, ont cette propriété, et que la faible liaison de certains de leurs électrons se manifeste aussi par la

coloration des sels. Parmi les corps organiques, ce sont encore des colorants qui fournissent le plus d'exemples de corps électroactifs.

La détermination de la variation d'énergie libre correspondant à l'oxydation de ces corps est immédiate. Considérons une pile constituée de la manière suivante : une des électrodes est un métal inerte plongeant dans un mélange de la forme oxydée et de la forme réduite du corps électroactif X; l'autre électrode est constituée par du platine platiné immergé dans une solution dont l'activité en ions H⁺ est égale à l'unité et qui est saturée d'hydrogène à la pression de 1 atmosphère. Par convention, on donne à K dans l'équation (1) la valeur 1. L'activité électronique de l'électrode d'hydrogène ainsi constituée et que l'on appelle normale est donc égale à 1 et la variation d'énergie libre correspondant au passage d'un électron de cette électrode à l'autre est, par définition de l'activité,

$$\Delta F = - RT \ln[e]_e$$

[e]x étant l'activité électronique du mélange électroactif.

La détermination de ΔF se fait en mesurant la force électromotrice de la pile. On a, en désignant par \mathcal{F} le Faraday et par $E_{\rm H}$ le potentiel par rapport à l'électrode normale d'hydrogène.

(2)
$$\mathbf{E}_{\mathrm{H}} = \frac{\Delta F}{\mathcal{F}} = -\frac{\mathbf{R}\mathbf{T}}{\mathcal{F}} \ln[e]_{x},$$

On déduit immédiatement de $[e]_x$ la constante d'équilibre K_x du système si l'on connaît le rapport des activités des constituants dans le mélange.

Quand ce rapport varie, le potentiel prend une série de valeurs qu'on peut représenter par une courbe en S. La valeur correspondant au point d'inflexion, qui marque le moment où les formes oxydée et réduite sont toutes deux à l'activité 1, est désignée généralement par E₀ et est appelée le potentiel normal du système. On a

$$E_0 = -\frac{RT}{nF} \log K_x$$

n étant le nombre d'électrons cédés dans l'oxydation de X.

C'est de cette manière que, parmi le genre de réactions qui nous occupe, l'oxydation de l'acide dialurique en alloxane a été étudiée par Biilmann et Lund (1) et par Richardson et Cannan (2).

$$\begin{array}{cccc} \text{HN} & \text{GO} & \text{HN} & \text{GO} \\ \downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow \\ \text{OC} & \text{CHOH} \rightarrow & \text{OC} & \text{CO} + 2\text{H}^+ + 2e. \\ \downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow \\ \text{HN} & \text{CO} & \text{HN} & \text{CO} \end{array}$$

Le potentiel normal de ce système a été trouvé de +0,060 volt à pH 7 et 30° C.

Mais les corps du métabolisme sont rarement électroactifs. On parvient cependant à effectuer une détermination électrométrique de leur énergie libre d'oxydoréduction quand ils peuvent réagir avec des substances qui sont elles-mêmes électroactives.

Pour mesurer le potentiel d'oxydoréduction d'un système constitué par un corps AH₂ non actif sur une électrode inerte, et par son produit d'oxydation A, il suffit, en principe, de le faire réagir au moyen d'un catalyseur convenable avec un autre corps X, du bleu de méthylène par exemple, qui soit lui-même en équilibre électrochimique avec son produit XH₂. On a alors, en tenant compte du fait que le bleu de méthylène, pris comme exemple, est une base forte (*), la suite de réactions

(IV)
$$AH_2 + X^+ \rightleftharpoons \Lambda + XH_2^+,$$

(V)
$$XH_2^+ \rightleftharpoons X^+ + 2H^+ + 2e$$
,

Nous cherchons à déterminer la variation d'énergie libre correspondant à la réaction

$$AH_{\pm} \rightarrow A + H_{\pm}$$

Quand les trois constituants de cette réaction sont pris à l'acti-

⁽¹⁾ E. Billmann et M. H. Lund, Ann. Chim., 16, 1921, p. 321.

⁽²⁾ G. M. RICHARDSON et R. K. CANNAN, Biochem. Journ., 23, 1929, p. 68.

⁽³⁾ Le cation XH⁺₂, en milieu neutre, perd d'ailleurs un des protons supposés fixés au cours de la réduction, si bien que la plus grande partie du leucodérivé en solution est à l'état de molécules XH.

vité 1, cette variation d'énergie libre est égale à $\Delta F = -RT \ln K$, où K est la constante d'équilibre

(3)
$$K = \frac{[A]}{[AH_2]}[H_2],$$

On voit immédiatement que la détermination du potentiel d'une électrode inerte plongée dans le mélange en équilibre AH₂, A, XH₂, X⁺ permet la mesure de K, si l'on connaît les quantités initiales de AH₂ et de X⁺. En effet, en portant dans l'équation (2) l'activité [e]_x déduite de l'équilibre (V), on obtient la relation

$$E_{\rm H} = E_{\rm 0,e} - \frac{{\rm RT}}{2\mathcal{F}} \ln \frac{\left[\left. X \right. H_{2}^{+} \right]}{\left[\left. X^{+} \right]} + \frac{{\rm RT}}{\mathcal{F}} \ln \left[\left. H^{+} \right. \right], \label{eq:energy}$$

où Eor est le potentiel normal du système

$$X^+ \rightleftharpoons XH_2^+$$

Par des titrages électrométriques préalables, on a tracé la courbe représentant, pour une activité en ions H^+ donnée, le potentiel en fonction du rapport $\frac{[XH_2^+]}{[X^+]}$. On connaît donc la valeur de E_{0x} . On peut alors déduire du potentiel mesuré la valeur de ce rapport dans le mélange en équilibre, et aussi la valeur de $\frac{[A]}{[AH_2]}$, d'après les quantités initiales de AH_2 et de X^+ .

On parvient bien plus simplement au même résultat si l'on considère un mélange connu de AH_2 et A dans lequel on a introduit une quantité minime de X. Le rapport $\frac{[A]}{[AH_2]}$ est dans ce cas pratiquement invariable.

Pour connaître K, il reste d'après l'équation (3) à obtenir l'activité de l'hydrogène [H₂]. Or, cette activité se déduit immédiatement du potentiel mesuré en substituant dans l'équation (2) la valeur de [e]_B déduite de la relation (1). On obtient l'équation connue de l'électrode d'hydrogène

$$\mathrm{E}_{\mathrm{H}}\!=\!\frac{\mathrm{RT}}{\mathcal{F}}\ln[\,\mathrm{H}^{\pm}\,]-\frac{\mathrm{RT}}{2\,\mathcal{F}}\ln[\,\mathrm{H}_{2}\,]$$

qui permet de calculer [H2] connaissant En et l'activité en ions H+.

On a, en effet, puisque

$$\begin{split} pH &= \log \frac{1}{\left[H^{+}\right]} \quad \text{et} \quad rH &= \log \frac{1}{\left[H_{2}\right]} \text{;} \\ rH &= \frac{E_{H}}{\frac{1}{0.4343} \frac{RT}{2\mathcal{F}}} + 2\,pH, \end{split}$$

Pour la valeur (rH₀) correspondant à la demi-réduction du système, on obtient

$$rH_0 = \frac{E_H}{\frac{1}{0.4343}} \frac{E_T}{2\mathcal{F}} + 2 pH - \log \frac{[A]}{[AH_2]}.$$

Bien que le système $AH_2 \rightleftharpoons A$ ne soit pas électroactif, on peut évidemment dire que E_H est le potentiel de ce système. L'équation

(4)
$$E_{\rm H} = E_0 - \frac{RT}{2\mathcal{F}} \frac{1}{\sigma, 4343} \log \frac{[AH_2]}{[A]} - \frac{RT}{\mathcal{F}} \frac{1}{\sigma, 4343} \text{ pH}$$

est l'équation de l'électrode $AH_2 \rightleftharpoons A$ et E_0 est le potentiel normal du système, c'est-à-dire le potentiel correspondant à la demiréduction.

D'ailleurs, rien ne prouve que l'électroactivité n'apparaît pas dans A et AH₂ sous l'action de la diastase, c'est-à-dire que le groupe de réactions (IV) et (V) ne devrait pas être remplacé par

$$\Lambda H_2 \rightleftharpoons \Lambda + 2 H^+ + 2 e,$$

 $X^+ + 2 e \rightleftharpoons X^-,$

ce qui conduit évidemment à la même relation (4).

Ce mode de représentation est plus satisfaisant, non seulement, comme l'a montré Mansfield Clark (¹) en ce qui concerne le corps X, c'est-à-dire le corps électroactif, mais aussi en ce qui concerne le corps non électroactif AH₂. Au lieu de considérer que les deux atomes d'hydrogène qu'il perd en s'oxydant passent à l'état neutre dans le corps intermédiaire électroactif, et que, dans ce corps seulement, ils sont capables de s'ioniser, on peut, comme l'a fait

⁽¹⁾ D'après ce qui a été dit dans la note précédente, l'anion X⁻ fixe alors un proton de telle sorte que le leucodérivé se trouve dans la solution à l'état de molécule XH. Voir M. Clark, Studies on oxidation-reduction (Washington, 1928).

remarquer G. Urbain (1), admettre que, dans la molécule de lactate, ils sont déjà à l'état d'ions.

Quastel et Whetham (2), d'une part, Thunberg (3), d'autre part, et, après eux, Lehmann (4) et Borsook et Schott (5), ont déterminé le potentiel d'oxydoréduction d'un mélange d'acide succinique et d'acide fumarique en présence de catalyseurs biologiques et de bleu de méthylène. Nous avons vu qu'en appliquant le principe de Nernst, ces derniers auteurs avaient trouvé pour l'énergie libre de la réaction (III) entre les ions de ces acides une valeur égale à 20 460 calories. La détermination électrométrique leur a donné 20 140 calories. Mais, jusqu'en ces toutes dernières années, parmi toutes les oxydoréductions que l'on sait réaliser en présence de diastases, cet équilibre entre l'acide succinique et l'acide fumarique était le seul qui ait été établi. Cependant, la théorie des catalyseurs indique que, dans chaque cas, la réaction régressive doit, au voisinage de l'équilibre, s'effectuer avec la même vitesse que la réaction progressive. La méthode qui avait permis de mettre en évidence l'équilibre dans le cas de l'acide succinique est générale si, toutefois, les conditions de son emploi sont, comme nous allons le montrer, assez étroites.

Le corps électroactif X doit satisfaire à une condition. Il faut que son potentiel normal E_{0r} , au pH auquel est faite la mesure, soit voisin de celui du système $AH_2 \rightleftharpoons A$. On peut, en effet, mesurer le potentiel E_{tt} de deux manières :

1º Colorimétriquement, si la forme réduite de X diffère par sa couleur de la forme oxydée. Le corps X constitue alors un indicateur de potentiel d'oxydoréduction (6). Mais sa couleur ne peut servir à mesurer E_{II} que s'il n'est ni totalement oxydé, ni totalement réduit, c'est-à-dire si l'équilibre s'établit au voisinage du potentiel normal de l'indicateur;

⁽¹⁾ G. Urbain, Cpt. rend. Acad. Sc., 194, 1932, p. 1993.

⁽²⁾ J. H. Quastel et M. O. Whetham, Biochem. Journ., 18, 1924, p. 519.

⁽³⁾ T. Thunberg, Skand. Archiv. f. Physiol., 46, 1925, p. 339.

⁽⁴⁾ J. LEHMANN, Skand. Archiv. f. Physiol., 58, 1929-1930, p. 173.

⁽⁵⁾ H. Borsook et H. F. Schott, Journ. biol. Chem., 92, 1931, p. 533.

⁽⁶⁾ M. Clark, avec divers collaborateurs, et à sa suite, d'assez nombreux auteurs, ont établi une véritable échelle d'indicateurs de potentiel d'oxydoréduction, allant de — 0,400 volt à + 0,400 volt à pH 7.

2º Électrométriquement, en mesurant le potentiel d'une électrode inerte plongée dans le mélange. Pour des raisons d'ordre cinétique, une électrode inerte plongée dans un système oxydoréducteur très éloigné de son potentiel normal ne peut donner des indications exactes sur l'état de ce système que si ce dernier existe en masse très importante, ce qui doit être évité pour diverses raisons, en particulier dans les cas qui nous occupent, pour ne pas inhiber les diastases employées comme catalyseurs.

La détermination d'un équilibre tel que $AH_2 \rightleftharpoons A + H_2$ suppose donc la recherche préliminaire d'un catalyseur convenable et d'un indicateur d'oxydoréduction approprié, servant d'intermédiaire électroactif. C'est en opérant ainsi que l'on a pu mesurer électrométriquement des potentiels d'oxydoréduction spécialement intéressants au point de vue biochimique.

Equilibre entre les acides lactique et pyruvique. — Nous considérerons la réaction entre les ions

(VI)
$$CH_3-CHOH-COO- \rightleftharpoons CH_3-CO-COO-+H_2$$
,

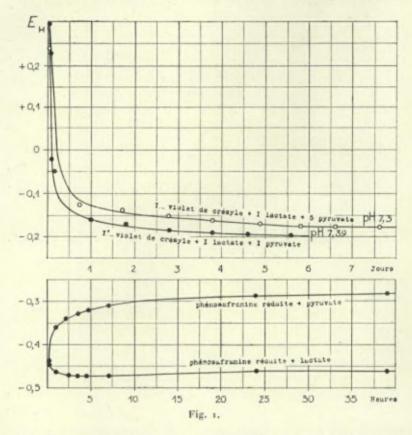
Les mesures (1) ont été réalisées en employant d'abord comme corps électroactif la phénosafranine et comme catalyseur la diastase de Stephenson.

La figure 1 représente les résultats de ces mesures. On voit, à la partie inférieure, le potentiel du mélange de pyruvate, de diastase et de phénosafranine réduite s'élever vers les régions positives, par suite de l'oxydation de la phénosafranine. Au contraire, le mélange renfermant du lactate au lieu de pyruvate conserve un potentiel sensiblement constant.

La détermination précise du potentiel normal a été effectuée en suivant l'évolution du potentiel dans un mélange contenant, dès le début, une certaine proportion de lactate et de pyruvate, en présence de diastase et de violet de crésyle (courbes I et I' de la figure 1). Comme les quantités de colorant sont minimes par rapport à celles du lactate et du pyruvate, le potentiel limite est

R. Wurmser et Z. De Boe, Cpt. rend. Acad. Sc., 194, 1932, p. 2139;
 R. Wurmser et N. Mayer-Reich, Journ. Chim. phys., 30, 1933, p. 249.

le potentiel d'équilibre correspondant au rapport des concentrations de ces substances introduites au début de l'expérience. On



peut alors appliquer la relation (4) [AH₂] représentant l'activité de l'ion lactate et [A] celle de l'ion pyruvate.

On doit substituer à ces activités leur expression en fonction des concentrations (£) et (£) de lactate et de pyruvate. On a les équilibres suivants, en appelant L la molécule d'acide lactique, L- l'ion lactate, P la molécule d'acide pyruvique, P- l'ion pyruvate

$$\begin{split} L & \rightleftharpoons L^- + H^+, \qquad K_L = \frac{\lfloor L^- \rfloor \lfloor H^+ \rfloor}{\lfloor L \rfloor}, \\ P & \rightleftharpoons P^- + H^+, \qquad K_P = \frac{\lfloor P^- \rfloor \lfloor H^+ \rfloor}{\lfloor P \rfloor}. \end{split}$$

On a

$$(\mathcal{R}) = f_{L^{-}}[L^{-}] + f_{L}[L]$$
 et $(\mathcal{R}) = f_{P^{-}}[P^{-}] + f_{P}[P]$,

/L-, fL, fP-, fP étant les inverses des coefficients d'activité des diverses espèces. La relation (4) devient

(5)
$$\begin{split} \mathbf{E}_h &= \mathbf{E}_0 - \frac{\mathbf{RT}}{2\,\mathcal{F}} \, \frac{\mathbf{r}}{\sigma,4343} \log \frac{(\mathcal{E})}{(\mathcal{Z})} - \frac{\mathbf{RT}}{\mathcal{F}} \, \frac{\mathbf{r}}{\sigma,4343} \, \mathbf{pH} \\ &+ \frac{\mathbf{RT}}{2\,\mathcal{F}} \, \frac{\mathbf{r}}{\sigma,4343} \log \frac{f_{\mathrm{L}^-} \, \mathbf{K}_{\mathrm{L}} + f_{\mathrm{L}} [\, \mathbf{H}^+]}{f_{\mathrm{P}^-} \, \mathbf{K}_{\mathrm{P}} + f_{\mathrm{P}} [\, \mathbf{H}^+]} \, \frac{\mathbf{K}_{\mathrm{P}}}{\mathbf{K}_{\mathrm{L}}}, \end{split}$$

Mais, étant donnée la grandeur des constantes de dissociation,

$$K_L = 1,5.10^{-4}$$
 et $K_P = 3,2.10^{-3}$,

le dernier terme de l'équation se ramène au voisinage de pH7 à

$$+\frac{\mathrm{RT}}{\mathrm{o},4343}\frac{\mathrm{1}}{2\mathcal{F}}\log\frac{f_{\mathrm{L}^{-}}}{f_{\mathrm{P}^{-}}},$$

c'est-à-dire ne dépend que du rapport des coefficients d'activité des ions lactate et pyruvate. Nous avons admis que ce rapport est peu différent de l'unité et avons calculé le potentiel normal E₀ d'après la relation (5) en négligeant son dernier terme. La valeur trouvée est + 0,252 volt (1), soit, pour la variation d'énergie libre correspondant à la réaction entre les ions des acides lactique et pyruvique, quand tous les constituants ont pour activité l'unité et quand la température est 37° C., la valeur

$$\Delta F = 2 \mathcal{F} E_0 = 2 \times 23074 \times 0,252$$
, soit $+11600 \pm 100^{cal}$.

D'où

$$rH_0 = \frac{11600}{1518} = 8.$$

Equilibre entre la xanthine, l'hypoxanthine et l'acide urique. -

⁽¹) L'étude électrométrique du système acide lactique
acide pyruvique a été entreprise également par J. P. BAUMBERGER, J. J. JÜRGENSEN et K. BARDWELL (Journ. of gen. Physiol., 16, 1933, p. 961) qui trouvent une valeur de E₀ plus élevée de 0,064 volt. Notre valeur est au contraire confirmée par les résultats de A. SZENT-GYÖRGYI (Zeitsch. f. physiol. Chem., 217, 1933, p. 51) et de E. S. G. BARBON et A. B. HASTINGS (Journ. of. biol. Chem., 400, 1933, p. 155).

D'une manière analogue, S. Filitti (¹) a déterminé le potentiel d'oxydoréduction des systèmes hypoxanthine = xanthine = acide urique. Le catalyseur employé était la xanthinoxydase préparée par la méthode de Dixon et Kodama, et le corps électroactif le chlorure de diméthyl-γγ-dipyridile de Michaelis.

Le potentiel du système hypoxanthine = acide urique

$$C_4H_4ON_4 + 2H_2O \Rightarrow C_5H_4O_3N_4 + 2H_2$$

est exprimé par la relation

$$\begin{split} E_{h} &= E_{0} - \frac{RT}{4\mathcal{F}} \, \frac{1}{\sigma_{*}4343} \log \frac{(3\mathcal{C})}{(3\mathcal{L})} - \frac{RT}{4\mathcal{F}} \, \frac{1}{\sigma_{*}4343} \log \frac{\left\{H^{+}\right\}}{K_{H} + \left\{H^{+}\right\}} \\ &\times \frac{K_{1} \, K_{2} \, K_{3} + K_{1} \, K_{2} \left[H^{+}\right] + \left[H^{+}\right]^{2} \, K_{1} + \left[H^{+}\right]^{3}}{\left[H^{+}\right]^{3}} \\ &+ \frac{RT}{\mathcal{F}} \, \frac{1}{\sigma_{*}4343} \log [H^{+}], \end{split}$$

$$K_1 = 8, 10^{-6}, K_2 = 7.10^{-10}, K_3 = 6.10^{-11}, K_{II} = 2, 12.10^{-12},$$

où K₁, K₂, K₃ sont les trois constantes de dissociation de l'acide urique et K_{II} la constante de dissociation acide de l'hypoxanthine. He et U représentent les sommes des quantités d'hypoxanthine et d'acide urique dissociés et non dissociés.

Le potentiel normal E₀ a pour valeur, à 37°, +0,062 volt et rH₀ est, à pH 7, égal à 1; la variation d'énergie libre correspondant à la réaction est

$$\Delta F = 4 \mathcal{F} E_0 = +5700^{cal}.$$

Quant au système xanthine = acide urique

$$C_{5}\,H_{4}\,O_{2}\,N_{4} + H_{2}\,O \ \ \Leftrightarrow \ \ C_{5}\,H_{4}\,O_{3}\,N_{4} + H_{2},$$

son potentiel est donné par la relation

$$\begin{split} E_{\hbar} &= E_{0} - \frac{RT}{2\mathcal{F}} \frac{1}{\sigma,4343} \log \frac{(\mathfrak{X})}{(\mathcal{A}t)} \\ &- \frac{RT}{2\mathcal{F}} \frac{1}{\sigma,4343} \log \frac{K_{1}K_{2}K_{3} + K_{1}K_{2}[H^{+}] + K_{3}[H^{+}]^{2} + [H^{+}]^{3}}{[H^{+}]^{3} + [H^{+}]^{2}K_{1x} + [H^{+}]K_{1x}K_{2x}} \\ &+ \frac{1}{\sigma,4343} \frac{RT}{\mathcal{F}} \log [H^{+}], \end{split}$$

⁽¹⁾ S. Filitti, Cpt. rend. Acad. Sc., 197, 1933, p. 1212; 198, 1934, p. 930.

où K_{1x} dont la valeur est 1,18.10⁻¹⁰ et K_{2x} dont la valeur est encore plus petite représentent les constantes de dissociation de la xanthine, et X la somme des quantités de xanthine dissociée et non dissociée

$$E_0 = +0,113 \text{ volt}; \quad pH 7 \text{ à } rH_0 = 2.$$

On a, pour la variation d'énergie libre,

$$\Delta F = 2 \mathcal{F} E_0 = + 5200^{\text{ral}}$$
.

Toutes ces valeurs sont obtenues, comme il apparaît sur les équations, en supposant en première approximation les activités égales aux concentrations.

II. - Systèmes électroactifs des cellules.

Une question se pose maintenant, à savoir si les équilibres dont il s'est agi jusqu'ici existent effectivement dans les milieux cellulaires.

On reviendra, à ce sujet, sur ce qui a été dit à propos de la mesure des variations d'énergie libre correspondant aux oxydoréductions de corps non électroactifs. Nous avons vu qu'il suffit de la présence d'une diastase convenable, une déshydrase, et d'un corps électroactif approprié, tel que bleu de méthylène, violet de crésyle, phénosafranine, pour déclencher l'équilibre électrochimique. Or, ces deux agents se trouvent dans les cellules. Les déshydrases y sont nombreuses, tout au moins les cellules possèdent une fonction déshydrasique étendue à de nombreux donateurs. Quant aux corps électroactifs, ils ne se rencontrent pas d'une façon moins générale.

1º Pigments. — Les pigments, auxquels on attribue le plus souvent un rôle respiratoire, c'est-à-dire de transporteur d'hydrogène vers l'oxygène, sont susceptibles d'être, grâce à leur électroactivité, des « équilibreurs d'hydrogène ».

Le tableau suivant donne les potentiels normaux E'₀, à pH 7, des principaux pigments étudiés jusqu'ici.

	E' _a à pH 7 en volt.	Température en degrés C.
Oxycytochrome (Green)	+0,123	30"
Hallachrome (Friedheim)	+0,022	200
Cyanohermidine (Cannan)	-0,030	
Pyocyanine (Friedheim et Michaelis, Elema)	-0,034	300
Pigment de Chromodoris (Preisler)	-0,102	-
Chlororaphine (Elema)	-0,120	30"
Hépat flavine (K. G. Stern)	-0,219	16-19"
Échinochrome (Cannan)	-0,228	30"

2º Dérivés des glucides. — Indépendamment de ces pigments, il existe d'autres corps en équilibre d'oxydoréduction plus ou moins électroactifs. Les dérivés des glucides, que nous avons spécialement étudiés, présentent peut-être un intérêt particulier en ce que certains d'entre eux, telle la rédoxine, se formant spontanément dans toutes les solutions de glucides réducteurs, doivent se rencontrer dans les milieux cellulaires, et en ce qu'un autre de ces dérivés, l'acide ascorbique, découvert par Szent-Györgyi, n'est autre que la vitamine C, et, par conséquent, est indispensable à la vie.

a. Rédoxine. — Quand on plonge une électrode inerte dans une solution d'un glucide réducteur, maintenue à l'abri de l'oxygène, on observe que son potentiel prend une valeur négative de plus en plus grande et atteint une valeur limite au bout d'un temps d'évolution qui diminue quand l'elcalinité et la température augmentent (¹). Si l'on tient compte des modifications de concentration en ions H⁺ qui se produisent dans les solutions, tous les glucides ont, à la précision des expériences, le même potentiel limite, soit — 0,168 volt à pH 7 et 20° C.

Nous reviendrons, plus loin, sur ce potentiel limite à propos de celui des cellules. Disons seulement, pour l'instant, que les colorants dont le potentiel normal d'oxydoréduction à pH 7 est figuré dans le tableau ci-après se comportent comme peut le

R. Wurmser et J. Geloso, Journ. Chim. phys., 23, 1928, p. 641;
 1929, p. 424 et 447; N. Mayer, Journ. Chim. phys., 26, 1929, p. 565.

E' à pH 7.

faire prévoir la valeur — 0,168 volt obtenue électrométriquement dans les solutions ne contenant aucun colorant (1).

Indicateur.	en volts.
Colorants réduits en quelques heure	es à 20°.
Thionine	0,070
Bleu de méthylène	0,020
Bleu de toluidine	0,020
Vert Janus (bleu → rose)	0,035
Tétrasulfonate d'indigo	0,040
Disulfonate d'indigo	0,120
Bleu de Nil	0,140
Colorants non réduits après 3 mois	à 20°.
Phénosafranine	0,240
Vert Janus (décoloration)	0,260
Rouge neutre	0,340

Mais si l'on note les vitesses de réduction des divers indicateurs, on constate qu'ils sont décolorés jusqu'à la phénosafranine non comprise avec des vitesses très inégales. Il existe une discontinuité très nette au niveau du bleu de méthylène. Les colorants plus positifs, et le bleu de méthylène lui-même, sont réduits presque instantanément; ceux immédiatement plus négatifs, comme les sulfonates d'indigo, ne le sont plus qu'avec une extrême lenteur. Cette discontinuité est située dans l'échelle des potentiels à un niveau assez éloigné du potentiel limite pour qu'on ne puisse pas attribuer au voisinage d'un équilibre le ralentissement de la réduction. D'autre part, il ne semble pas que la discontinuité soit due à la nature chimique des colorants à base d'indigo, puisqu'elle se reproduit lorsque l'oxydant est du ferricyanure de potassium comme le montre un titrage électrométrique rapide au moyen de ce corps (2). Tout se passe comme s'il existait, dans les solutions de glucides évoluées, en plus du système lent, responsable du potentiel limite, un deuxième système réversible, très mobile. Le point d'inflexion de la courbe de titrage électrométrique

E. Aubel, L. Genevois et R. Wurmser, Cpt. Rend. Acad. Sc., 184, 1927, p. 407.

⁽²⁾ R. Wurmser et J. Geloso, Journ. Chim. phys., 26, 1939, p. 447.

correspond à +0,030 volt à pH 7 et 20° C. On ne saurait dire qu'il donne la mesure exacte du potentiel normal, car les autres éléments réducteurs de la solution de glucide tendent à abaisser le point d'inflexion. C'est seulement en milieu acide que le titrage du système mobile devient correct.

Ce système, auquel nous avons récemment (1) proposé de donner le nom de rédoxine, peut être mis en évidence d'une autre manière. Il est caractérisé par son spectre d'absorption ultraviolet qui présente une bande située à 2780 Å en solution à pH 7 et à 2650 Å en solution à pH 1. Il se distingue ainsi de la réductone de von Euler et de l'acide ascorbique de Szent-Györgyi, outre qu'il ne possède pas la propriété vitaminique de ce dernier.

Il est possible de préciser le niveau d'oxydoréduction de la rédoxine, en milieu acide, en pratiquant des titrages électrométriques avec, comme oxydant, une solution d'iode. On obtient des courbes en S typiques, caractéristiques du système oxydoréducteur rédoxine \(\Rightarrow\) oxyrédoxine. Les valeurs trouvées pour les points d'inflexion de ces courbes et qui correspondent aux potentiels normaux du système à divers pH concordent bien avec celles que l'on obtient par une autre méthode qui consiste à mesurer la quantité d'un leucodérivé capable d'être réoxydé.

On opère dans un tube en H. D'un côté, on met le colorant avec un peu de solution colloïdale de palladium, et l'on fait passer de l'hydrogène. De l'autre côté, on met une solution contenant le système à étudier à l'état réduit, additionné d'une certaine quantité d'oxydant, et l'on fait passer de l'azote. Quand la réduction du colorant est terminée et la solution bien purgée d'air, on fait le vide et l'on scelle. On mélange ensuite le contenu des deux branches et l'on suit la recoloration par comparaison colorimétrique avec des étalons.

Les valeurs suivantes ont été obtenues, pour le potentiel normal, à 23° C., en volts :

рН	1,08	2,25	3,15	4,10
Electrométrie	0,405	0,328	0,295	0,240
Colorimétrie	0,43	0,33	0,26	0,23

⁽¹⁾ R. Wurmsen et J. A. de Loureiro, Cpt. rend. Acad. Sc., 198, 1934, p. 738; Journ. Chim. phys., 31, 1934, p. 419.

En milieu neutre, la méthode de recoloration des leucodérivés, pas plus que la méthode électrométrique, ne donne de résultat sûr, mais elle permet encore de démontrer l'existence d'une forme oxydée réversiblement réductible.

b. Acide ascorbique. — L'acide ascorbique présente, au point de vue des propriétés oxydoréductrices, de grandes analogies avec les solutions de glucides évoluées. Si l'on ajoute de l'iode à l'acide ascorbique, on peut obtenir deux sortes de titrages. En milieu acide (pH < 4), deux atomes d'iode sont fixés par la molécule; en milieu plus alcalin, il y a quatre atomes d'iode fixés. Les deux premiers hydrogènes correspondent à un niveau d'oxydoréduction voisin de celui de la rédoxine et ont, comme les hydrogènes de ce corps, une grande mobilité, tandis que les deux derniers hydrogènes réagissent seulement en milieu moins acide et ont une moindre mobilité.

Bien que l'acide ascorbique soit peu électroactif, on a pu montrer la réversibilité de la cession des deux premiers hydrogènes, même en milieu neutre où, cependant, la forme oxydée est peu stable.

En milieu acide, les déterminations électrométriques (1) concordent bien avec les mesures effectuées par la méthode de recoloration des leucodérivés. Nous avons obtenu par les deux méthodes les valeurs suivantes : à 23° C., en volts :

En milieu neutre, les mesures électrométriques ne sont plus possibles, à cause de l'instabilité de la forme oxydée. Mais Borsook et Keighley, d'après les mesures effectuées jusqu'à pH 5,75, à 35°, et en prenant pour constante de la première dissociation de l'acide ascorbique, la valeur $K_r = 10^{-4}$, '' de Birch et Harris, et pour constante de dissociation de la forme oxydée la valeur approchée $K_0 = 10^{-9}$, ont établi l'équation de l'électrode de l'acide ascorbique

$$E_{\rm H} = E_{\rm 0} - \frac{\rm RT}{\rm i}\mathcal{F} \ pH - \frac{\rm RT}{2\,\mathcal{F}} \ln\frac{(\mathfrak{C}_r)}{(\mathfrak{C}_0)} - \frac{\rm RT}{2\,\mathcal{F}} \ln\frac{K_r}{K_0} - \frac{\rm RT}{2\,\mathcal{F}} \ln\frac{K_0 + [\,H^+\,]}{K_r + [\,H^+\,]},$$

⁽¹⁾ H. Borsook et G. Keighley, Proc. Nat. Acad. Sc., 19, 1933, p. 875.

 (\mathfrak{C}_r) est la somme des molécules d'acide ascorbique et de ses ions et (\mathfrak{C}_0) la somme des molécules et des ions de la forme oxydée de l'acide ascorbique. Par extrapolation, Borsook et Keighley obtiennent pour le potentiel normal E_o à pH $_7+o$,066 volt. Cette valeur est très voisine de celle qui avait pu être déduite en comparant les vitesses de réduction des divers indicateurs (1).

Enfin, on a pu, ici, par la méthode de recoloration des leucodérivés, non seulement vérifier directement les données établies soit par extrapolation des mesures électrométriques, soit par analyse des vitesses de réduction, mais mesurer aussi la durée de vie de la forme oxydée instable.

Le tableau ci-dessous indique les résultats en pour 100 de forme oxydée subsistant après un temps donné :

	Temps.										pH 4,00.	pH 7,00.
20	minut	es					u				-	60
1	heure		+			+		+	,	 +	100	40
24	heure	8.									90	5
72	10										50	-
240	.0		,		,				,	,	5	-

3º Dérivés benzéniques. — Par une méthode consistant à pratiquer les mesures électrométriques pendant le mélange même de la substance réductrice à étudier avec l'agent oxydant, Ball et Chen (²) ont étudié un autre groupe de corps électroactifs à forme oxydée très instable et ayant un intérêt physiologique. Ils ont trouvé, à 30° C. et pH 7:

pour l'épinéphrine,

$$E'_0 = +0,370 \text{ volt};$$

pour la pyrocatéchine.

$$E'_0 = +0,360$$
 volt.

III. — NIVEAUX D'OXYDORÉDUCTION DES MILIEUX CELLULAIRES.

Ainsi, à divers niveaux dans l'échelle des potentiels d'oxydoréduction, les cellules sont à même d'établir des équilibres électro-

R. Wurmser et J. A. de Loureiro, Cpt. Rend. Soc. Biol., 113, 1933, p. 543.

⁽²⁾ E. G. Ball et Tung-tou-chen, Journ. biol. Chem., 102, p. 691.

chimiques entre les corps du métabolisme. Or, on a pu réussir à mesurer, dans ces cellules, le potentiel du milieu et ses variations sous l'influence du plus ou moins facile accès de l'oxygène libre. Quelque imparfaites que soient les données ainsi obtenues, elles pourront servir à comparer les niveaux d'oxydoréduction des milieux cellulaires avec ceux qui correspondent aux équilibres des réactions déjà étudiées. Nous commencerons par examiner les résultats des mesures effectuées sur les cellules.

Il convient d'abord de définir ce que l'on entend par potentiel d'oxydoréduction d'un milieu cellulaire. Il existe dans la cellule de nombreux corps qui, en présence de catalyseurs convenables, sont à même de mobiliser leur hydrogène. Comme nous l'avons vu, ces corps peuvent être actifs ou inactifs vis-à-vis d'une électrode. Mais, dans les deux cas, on peut définir un potentiel d'oxydoréduction avant la même signification thermodynamique. C'est ainsi que l'on a établi le potentiel d'oxydoréduction du système acide succinique = acide fumarique, acide lactique = acide pyruvique, xanthine = acide urique, bien qu'un mélange de ces corps ne soit pas actif sur une électrode et ne le devienne qu'en présence d'une diastase et d'un accepteur convenables. Considérons, par exemple, dans le milieu cellulaire, les acides succinique et fumarique, lactique et pyruvique, les potentiels d'oxydoréduction de ces deux systèmes ne seront égaux entre eux que dans la mesure où il existera, au sein des cellules, un constituant commun de ces réactions jouant, auprès des diastases respectives, le rôle d'accepteur et de donateur. Or, les corps électroactifs font précisément cet office. Et ils constituent, par ailleurs, les seuls systèmes dont on sache déterminer directement le potentiel.

Pratiquement, on ne peut guère employer, pour les études intracellulaires, la technique électrométrique, à cause de la forte capacité des appareils de mesure. On utilise la méthode de Needham et Needham (¹) qui consiste à micro-injecter des indicateurs ou bien, suivant la manière primitive d'Ehrlich (²), on utilise ceux de ces indicateurs qui, étant des colorants vitaux, pénètrent d'euxmêmes dans les cellules et s'y fixent. On note celui de ces indica-

⁽¹⁾ J. et D. M. NEEDHAM, Protoplasma, 1, 1926, p. 255.

⁽²⁾ P. Ehrlich, Das Sauerstoff-Bedürfnis des Organismus (Berlin, 1885).

teurs qui, après un temps suffisamment long, reste partiellement oxydé et le potentiel correspondant est attribué à la cellule.

De telles mesures ne peuvent indiquer que le potentiel d'équilibre du milieu cellulaire. Elles ne permettent pas d'étudier les divers systèmes oxydoréducteurs qui y sont contenus. Sans doute, si l'on savait effectuer à l'intérieur d'une cellule un titrage électrométrique, on obtiendrait une courbe des potentiels en fonction

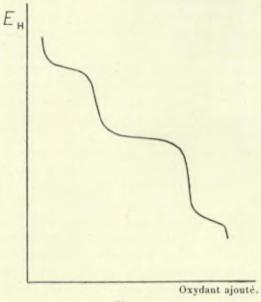


Fig. 2.

des quantités d'oxydant ajoutées analogue à celle de la figure 2 et qui révélerait divers niveaux d'oxydoréduction correspondant à des systèmes de masse plus ou moins importante. L'existence de ces divers niveaux résulte de ce que nous savons sur les potentiels des substances électroactives des cellules et des corps du métabolisme en équilibre avec ces substances. Elle peut d'ailleurs être décelée directement grâce au fait que la mobilité des constituants de chacun de ces équilibres diffère tout aussi bien que leur niveau. En invoquant ce qui se passe dans une solution de glucide évoluée, on obtient une assez bonne image de ce qui doit se passer dans un milieu cellulaire. Nous avons vu qu'une solution de glucide

évoluée renferme un corps oxydoréducteur, la rédoxine, dont on peut déterminer le potentiel normal par un titrage assez rapide pour que l'équilibre final, qui dépend d'autres corps oxydoréducteurs, plus abondants mais de mobilité moindre, n'ait pas le temps de s'établir. Ces différences de mobilité entre les systèmes cellulaires apparaissent quand on compare les résultats des mesures de potentiel effectuées par microinjection d'indicateurs et par coloration vitale.

Quand on opère par microinjection et que l'on n'observe que l'effet immédiat de l'introduction du colorant, on trouve des potentiels voisins de +0,150 volt à pH 7, pour des cellules largement aérées [Needham et Needham (1), Rapkine et Wurmser (2)], c'est-à-dire beaucoup plus positifs que ceux obtenus par coloration vitale [Parat (3)] ou, ce qui revient au même, par observation prolongée du colorant injecté [Cohen, Chambers et Reznikoff (4); Chambers, Pollack et Cohen (5)].

L'effet instantané n'aurait aucune signification s'il n'y avait pas une véritable discontinuité dans la vitesse de réduction des indicateurs. Mais si l'on introduit ces indicateurs dans certaines cellules animales par un procédé de microinjection quantitative, on décolore, en quelques secondes, des quantités d'un indophénol atteignant 1,5.10⁻⁷ molécule-gramme par millimètre cube [Wurmser et Rapkine (6)], tandis qu'une quantité dix fois moindre d'un autre indophénol, dont le potentiel normal diffère d'environ 0,050 volt du précédent, n'est décolorée qu'après un laps de temps dix fois plus grand. Il existe donc une discontinuité très nette qu'il était indiqué d'interpréter par l'existence d'un système réversible de potentiel normal correspondant au niveau des premiers indophénols.

⁽¹⁾ J. et D. M. NEEDHAM, loc. cit.

⁽²⁾ L. RAPKINE et R. WURMSER, Proc. Royal Soc., B, 102, 1927, p. 128.

⁽³⁾ M. Parat, Contribution à l'étude morphologique et physiologique du cytoplasme (Thèse, Paris, 1928).

⁽⁴⁾ B. Cohen, R. Chambers et P. Reznikoff, Journ. of gen. Physiol., 11, 1928, p. 585.

⁽⁵⁾ R. Chambers, H. Pollack et B. Cohen, Brit. Journ. of exp. Biol., 6, 1929, p. 229.

⁽⁶⁾ R. Wurmser et L. Rapkine, Cpt. Rend. Acad. Sc., 193, 1931, p. 430.

Sans doute, les indicateurs d'oxydoréduction sont, d'une manière générale, réduits d'autant plus lentement en l'absence d'oxygène (1) et réoxydés d'autant plus vite en sa présence (2) que leur potentiel normal a une valeur négative plus grande. Le temps nécessaire pour la réduction augmente donc très vite à mesure que l'on passe d'un indicateur à un autre, moins réductible. La difficulté de déterminer finement les vitesses de décoloration dans la cellule empêche de décider, par une analyse cinétique, si la discontinuité observée est réelle, et, dans ce cas, si elle est imputable aux indicateurs ou au milieu cellulaire. Elle peut provenir, suivant une remarque déjà ancienne de Dixon (1), d'une discontinuité dans la structure chimique des colorants employés aux mesures. Il est de fait que, précisément, le 1-naphtol-2-sulfonate indophénol, premier indicateur de la série des indophénols qui n'est pas décoloré en quelques secondes par les cellules, est également le premier d'entre eux à contenir, dans sa molécule, un groupement sulfoné susceptible d'un effet retardateur. Les cellules vertes ne présentent pas de discontinuité au même niveau de l'échelle des potentiels, la discontinuité apparaît cette fois entre le 1-naphtol-2-sulfonate indophénol et le bleu de méthylène. Mais la différence entre les potentiels normaux de ces deux colorants, par suite d'une lacune dans l'échelle des indicateurs, est si grande que la discontinuité perd sa netteté.

Il ne paraît cependant pas douteux, puisque nous savons qu'il existe dans les cellules de l'acide ascorbique et des corps analogues à la rédoxine [Wurmser et Loureiro (4)] ayant un potentiel normal dans la zone des indophénols, que la réduction rapide de ces indicateurs par les cellules, correspond à la présence de ces corps et caractérise un niveau d'oxydoréduction au voisinage de + 0,150 volt.

Si, maintenant, on observe la série des indicateurs qui sont réduits par les cellules, non plus dans un temps très court, mais

⁽¹⁾ C. Voegtlin, J. M. Johnson et H. A. Dyen, Journ. pharmacol. and exper. Therap., 24, 1925, p. 305.

⁽²⁾ E. S. G. BARRON, Journ. of biol. Chem., 97, 1932, p. 287.

⁽⁸⁾ M. Dixon, Biochem. Journ., 20, 1926, p. 703.

⁽⁴⁾ R. Wurmser et J. A. De Loureiro, Cpt. Rend. Acad. Sc., 198, 1934, p. 738.

au contraire, dans un temps aussi long qu'il est compatible avec la vie de ces cellules, on trouve, ainsi qu'il a été dit déjà, que le potentiel a une valeur négative plus grande. Il est voisin de — 0,050 volt.

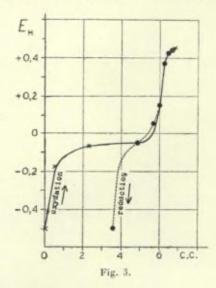
C'est, évidemment, ce potentiel qui, en fin de compte, doit régler les équilibres électrochimiques de la cellule. Quand on cherche quels sont les corps susceptibles de maintenir ce potentiel, de tamponner le milieu à ce niveau comme font l'acide ascorbique et les composés analogues à la rédoxine pour le niveau plus élevé dont il a été question, on peut tout d'abord penser à des dérivés des glucides analogues à ceux qui se forment au cours de leur évolution, en milieu neutre ou alcalin, à l'abri de l'oxygène. Nous avons déjà vu que dans ces solutions prennent naissance au moins deux systèmes oxydoréducteurs. Le premier (rédoxine \rightleftharpoons oxydorédoxine) a le potentiel normal le plus élevé. L'autre système, de beaucoup plus faible mobilité, est caractérisé par un plateau de titrage électrométrique dont le potentiel est $E = -0.05 \pm 0.02$ volt à pH 7.2 et à 20° C.

Si, après avoir effectué un premier titrage avec un oxydant, du ferricyanure de potassium par exemple, on titre ce système en retour avec un réducteur, du chlorure de titane, on ne retrouve pas une quantité égale à celle qui est indiquée par le premier titrage. C'est ce qui apparaît sur la figure 3 où chaque point représente l'équilibre obtenu après une dizaine de jours. Ici encore, l'oxydation réversible est prolongée par un processus irréversible de destruction du produit oxydé qui explique la forme du palier obtenu par le titrage électrométrique. Mais la signification thermodynamique de cette courbe apparaît nettement quand on change l'oxydant employé. Que l'on opère avec du ferricyanure de potassium ou du bleu de méthylène, le niveau du palier correspond toujours au même potentiel [N. Mayer-Reich (1)].

Il ne semble donc pas contestable que ce niveau soit déterminé par l'existence d'un système oxydoréducteur réversible. La faible durée de vie de la forme oxydée permet-elle de parler encore d'un effet « tampon » ? Il est clair que la réponse à cette question dépend de la concentration du système. Si ce dernier existe, en masse

⁽¹⁾ N. MAYER-REICH, Journ. Chim. phys., 31, 1934, p. 9.

assez grande, dans les milieux cellulaires, il est susceptible de s'opposer à une élévation du potentiel en présence d'une addition



d'oxydant et de maintenir le niveau précisément à — 0,050 volt qui est celui des cellules.

On peut dire la même chose d'un autre corps réducteur, qui existe en quantité importante dans les cellules et auquel Hopkins (1), qui l'a découvert, a donné le nom de glutathion.

La part du glutathion dans les propriétés oxydoréductrices du milieu cellulaire est encore à préciser. Il est intéressant, à ce point de vue, de comparer les potentiels limite des cellules aérobies privées d'air avec ceux des solutions de glutathion ou de cystéine et des solutions de glucides évoluées à l'abri de l'oxygène. En anaérobiose, le potentiel des cellules s'abaisse et atteint une limite variable mais voisine du potentiel normal de la phénosafranine, soit — 0,240 volt [Aubel et R. Lévy (2)].

Le potentiel limite des solutions de glucides évoluées, c'est-àdire le potentiel que prend une électrode de platine, d'or ou de

⁽¹⁾ F. G. Hopkins, Biochem. Journ., 15, 1921, p. 286.

⁽²⁾ E. Aubel et R. Lévy, Ann. Physiol. et Physicochim. biol., 7, 1931, p. 477.

mercure plongée dans une de ces solutions protégée contre toute oxydation, a une valeur bien définie représentée par la relation (1)

 $E_{H} = -0,0002 \text{ T pH} - 0,00088 \text{ T} + 0,50 \pm 0,02 \text{ volt},$

soit à pH7 et 20° C, comme nous l'avons déjà indiqué, E_H = — 0,168 volt, ce qui est une valeur notablement différente de celle qui correspond au potentiel limite des cellules (²).

Au contraîre, la teneur en glutathion, que l'on sait exister dans les cellules, peut assez bien rendre compte de ce potentiel limite. Une solution de cystéine 10⁻³ M a un potentiel de — 0,240 volt.

Il est vrai que cette quantité de glutathion est de beaucoup inférieure à ce qui serait nécessaire pour expliquer l'énorme pouvoir réducteur quasi instantané de ces cellules. On a pu évaluer celui-ci [Wurmser et Rapkine (3)] grâce à un dispositif permettant d'introduire sous le microscope, dans une cellule ou un élément de cellule, des quantités déterminées de substance, c'est-à-dire de réaliser des micro-injections quantitatives. Il suffit, pour cela, d'ajouter au dispositif ordinaire de Chambers, constitué par un microscope et un porte-pipette micrométrique, un éclairage latéral perpendiculaire à l'axe du microscope et une petite lentille montée, elle aussi, sur un support à mouvement micrométrique. En même temps que l'on observe, dans le microscope, la préparation et la projection horizontale de la pipette, on lit sur l'écran vertical les longueurs de la colonne de liquide injecté dont on peut suivre à tout instant l'écoulement. Un calibrage de la pipette à la chambre claire ou à l'aide d'un micromètre oculaire permet de calculer ensuite les volumes correspondants.

On a pu, par cette méthode, dont l'erreur atteint d'ailleurs 20 à 30 pour 100, introduire, dans le noyau d'une cellule, des quantités déterminées d'une solution de 2-6 dibromophénolindo-

⁽¹⁾ R. Wurmsen et J. Geloso, Journ. Chim. phys., 26, 1928, p. 424.

⁽²⁾ Encore une fois, il s'agit des cellules d'êtres aérobies, et, en ce qui concerne le potentiel limite des glucides, du potentiel pris par une électrode inerte. En présence de platine-platiné, l'oxydation du glucide évolue suivant une autre voie, analogue d'ailleurs à celle du métabolisme anaérobie. La limite atteint la valeur observée dans des cultures de B. coli (E. Aubel et R. Wurmser, Journ. Chim. phys., 26, 1929, p. 229).

⁽⁸⁾ R. Wurmser et L. Rapkine, Cpt. rend. Acad. Sc., 193, 1931, p. 430.

phénol 0,0125 M en H₂ et en suivre la décoloration en fonction du temps.

L'élément cellulaire étudié est apparu ainsi 1/40 moléculaire en H₂. La concentration moyenne des tissus en glutathion est dix fois moindre. Mais Harris (¹) a montré que les protéines, par dénaturation, libèrent des groupements SH qui peuvent, à leur tour, réduire le glutathion oxydé. D'où une réserve possible d'éléments réducteurs, comme l'a suggéré Rapkine (²).

D'autre part, les indicateurs introduits peuvent, par une action de masse analogue, être réduits aux dépens d'autres donateurs.

Il n'est aucun de ces points qui soit bien établi, ni qui puisse l'être aisément.

IV. - CONCLUSIONS.

Malgré les incertitudes évidentes que comporte l'étude des propriétés oxydoréductrices des cellules, un petit nombre de faits acquis doivent être retenus. Ce sont les niveaux d'oxydoréduction qui ont été mis directement en évidence. La comparaison de ces niveaux avec ceux qui correspondent aux équilibres entre corps du métabolisme fait apparaître des relations assez remarquables.

Nous avons vu que les milieux cellulaires sont pratiquement tamponnés à un potentiel qui est de l'ordre de — 0,050 volt. La constance de ce potentiel peut-elle rendre compte de la tendance permanente des milieux cellulaires à réaliser certaines synthèses? Le potentiel — 0,050 volt correspond, à pH 7, à une valeur rH égale à 12. Le rapprochement s'impose avec ce que nous savons de l'équilibre (I) entre les groupements (CH₂) et (CH OH), et (III) entre un acide saturé et un acide non saturé. Ces deux types de réaction, qui sont à l'origine du métabolisme des acides gras, ont des constantes d'équilibre correspondant à rH₀ = 14, c'est-à-dire voisines du niveau physiologique des cellules, et telles que celles-ci tendent à resynthétiser le produit initial quand il s'est oxydé.

Il est indiqué de chercher quelle est l'activité d'hydrogène

⁽¹⁾ L. J. Harris, Proc. Roy. Soc., B, 94, 1923, p. 426,

⁽²⁾ L. RAPKINE, Ann. Physiol., 7, 1931, p. 389.

qui déplacerait l'équilibre entre un acide aminé et ses produits d'oxydation dans le sens d'une synthèse. Le calcul peut être fait dans le cas de l'alanine (1).

Grâce à la détermination de l'équilibre entre les acides lactique et pyruvique, on peut obtenir l'énergie libre correspondant à la synthèse de l'alanine à partir de l'ammoniaque et de l'acide pyruvique, c'est-à-dire à la réaction

(VII)
$$CH_3-CO-CO O^- + NH_4^+ + H_2$$

 $\rightarrow -O OC-CH_2-CH-NH_3^+ + H_2 O.$

Si l'on sait, en effet, quelle est l'énergie libre de formation à partir des éléments de l'ion CH₃—CH OH — CO O⁻, on peut déterminer celle de l'ion CH₃—CO — CO O⁻. On connaît, d'autre part, les énergies libres de formation de l'eau et de l'ion NH₄⁺ (—56 560 et —18 930 calories, d'après Lewis et Randall) et de l'ion mixte —OOC — CH₃—CH — NH₂⁺ (—89220 calories, d'après Borsook et Huffman).

Calculons d'abord l'énergie libre de formation de l'ion

Parks et Huffman indiquent pour l'énergie libre de formation d'une molécule d'acide lactique liquide à 25° C., la valeur

$$\Delta F_L = -124400^{cal}$$
.

Supposons que la dilution, jusqu'à la concentration 1, se fasse suivant la loi des solutions parfaites, l'énergie libre de dilution est

$$2,3 \text{ RT log} \left(\frac{1}{55,5} + 1 \right) = -2391^{\text{cal}},$$

55,5 étant le nombre de molécules d'eau contenues dans 1 litre. D'autre part, dans une solution moléculaire d'acide lactique, la presque totalité (99 pour 100) de l'acide est non dissociée. Le travail de dissociation est égal, K étant la constante d'équilibre de cette dissociation, à

$$-2,3$$
 RT $\log K_L = -1364 \log 1,4.10^{-4} = +5260^{cal}$.

R. Wurmser et N. Mayer-Reich, Ann. Physiol. et Physicochem. biol., 9, 1933, p. 923.

On obtient donc, finalement, pour l'énergie libre de formation de l'ion CH₃—CHOH—COO⁻, à la concentration 1 M à 25° C., la valeur

 $\Delta F_{L-} = -124400 - 2391 + 5260 = -121531^{cal}$.

Considérons maintenant la réaction (VI), c'est-à-dire l'oxydation de CH₃—CH OH—COO⁻ en CH₃—CO—COO⁻, dont l'énergie libre a été trouvée égale à + 11 600^{cal} à 37° C. En appliquant la relation de Gibbs-Helmholtz, on trouve à 25° C. + 11 860. On obtient, par différence entre cette valeur et l'énergie libre de formation de l'ion CH₃—CH OH—COO⁻, l'énergie libre de formation de l'ion CH₃—CO — COO⁻: — 109 670^{cal}.

On peut maintenant calculer la variation d'énergie libre correspondant à la réaction (VII). Elle est égale à

$$\Delta F = (-89220 - 56560) - (-109670 - 18920) = -17180^{cal}$$

La constante d'équilibre K de la réaction, soit

a pour valeur 10^{12,6}. L'équilibre entre tous les constituants non gazeux de la réaction à l'activité 1 correspond à une activité d'hydrogène 10^{12,6}, soit rH₀ = 12,6. Si l'on admet que la concentration de l'ammoniaque et de l'acide pyruvique dans les cellules est de l'ordre de 10⁻³ M et celle de l'alanine 1000 fois moindre, l'équilibre correspond donc à une valeur de rH voisine de 13. Ainsi, la synthèse de l'alanine, à partir de l'acide pyruvique, peut se faire spontanément sans intervention d'un réducteur autre que les systèmes électroactifs du milieu cellulaire, dont le potentiel, nous l'avons vu, correspond à rH 12.

Ce n'est là, sans doute, qu'une synthèse entre bien d'autres, mais le fait que la formation d'autres aminoacides à partir des acides cétoniques et d'ammoniaque est assez bien établie, que la réversibilité de la désamination a été démontrée par Knoop (1) et par Gérard (2), et que l'analogie des groupements réagissants entraîne un rapprochement entre les énergies libres des réactions,

F. Knoop et H. Oesterlin, Zeitsch. f. physiol. Chem., 170, 1927, p. 186.
 R. W. Gérard. Canadian Chem. and Metall., 16, 1932.

contribue à donner un intérêt général à l'exemple de l'alanine.

Il semble bien que le potentiel du milieu cellulaire est tel que les premiers processus au moins du métabolisme, les seuls qui soient réversibles, doivent être compensés par des processus inverses. La dégradation des constituants, chez les aérobies, ne s'achève sans doute qu'en certains territoires des cellules, soit à leur surface, soit en d'autres régions riches en catalyseurs actifs vis-à-vis de l'oxygène.

Le fait que la zone d'équilibre entre les oxypurines correspond, d'après les données de Filitti indiquées dans la première partie de ce Rapport, à une valeur rH voisine de zéro, c'est-à-dire à un niveau de potentiel que n'atteignent jamais les tissus d'êtres aérobies est conforme à notre idée. Car précisément Kossel a montré que la xanthine et l'hypoxanthine ne sont que des produits secondaires formés aux dépens de la guanine et de l'adénine : elles ne doivent donc pas participer à des équilibres d'oxydoréduction cellulaires fondamentaux.

Il n'est pas moins suggestif de comparer le potentiel limite des cellules d'êtres aérobies quand on les prive d'oxygène avec celui des systèmes chimiques qui apparaissent dans ces conditions particulières.

Warburg (¹) a montré que les tissus maintenus en anaérobiose produisent de l'acide lactique et que cette production cesse suivant la loi de Pasteur, en présence d'oxygène. On discute la filiation de l'acide lactique. Selon Neuberg, il provient de l'hexosephosphate par l'intermédiaire du méthylglyoxal. On imagine, soit que deux molécules de ce corps s'hydratent pour donner de l'acide lactique, soit que le méthylglyoxal s'oxyde en donnant de l'acide pyruvique qui est ensuite réduit en acide lactique. Selon Meyerhof, il n'y a pas de passage par le stade méthylglyoxal. L'hexose phosphate, par deux oxydoréductions internes, aboutit à l'acide pyruvique et à l'α-glycérophosphate.

Quelle que soit sa filiation normale, l'acide lactique, s'il est en équilibre avec l'acide pyruvique et l'hydrogène électroactif du milieu cellulaire ne doit apparaître que lorsque le potentiel de ce

⁽¹⁾ O. Warburg, K. Posener et E. Negelein, Biochem. Zeitsch., 132, 1924, p. 309.

milieu atteint une valeur négative suffisante. L'acide lactique doit se former abondamment quand l'activité de l'hydrogène passe de sa valeur normale correspondant à rH 12 aux valeurs comprises entre 9 et 6. Pour rH = 6, l'acide lactique seul peut subsister.

Or, nous savons que le potentiel correspondant à cette valeur soit —0,240 volt, est celui qu'atteignent les tissus en anaérobiose. De même, Genevois et Nicolaïes (1) trouvent que les ferments lactiques ne donnent de l'acide lactique qu'à condition que le potentiel d'oxydoréduction du milieu soit inférieur à — 0,200 volt.

D'autre part, chez les végétaux, soumis à l'asphyxie, ce que l'on appelait la « respiration intramoléculaire » se présente, s'il n'y a pas contamination par les microorganismes, comme une véritable fermentation alcoolique. Ici encore, la filiation de l'alcool n'est pas certaine. Mais le schéma de Meyerhof, aussi bien que celui de Neuberg, admet le passage par l'acétaldéhyde.

Or, nous avons vu que, lorsque le système (II) acétaldéhyde = alcool est supposé en équilibre, son état de demi-réduction correspond à une activité d'hydrogène rH = 7,8. Comme le potentiel limite des cellules végétales en anaérobiose (²), est sensiblement égal à celui des cellules animales privées d'oxygène, on peut dire que, chez les unes et les autres, les processus chimiques déchaînés par l'asphyxie sont tels que permet de les prévoir l'hypothèse d'un équilibre thermodynamique.

En attachant de l'importance à ces constatations, nous n'oublions pas le grand nombre de processus qui ne présentent, jusqu'ici, rien de semblable. Il suffit de rappeler la fermentation alcoolique des levures qui se poursuit en présence d'oxygène. Même si l'on mesure le potentiel dans les milieux de culture privés d'air (3), on trouve des valeurs correspondant à un rH qui ne s'abaisse guère au-dessous de 10, tant que dure la fermentation, c'est-à-dire un potentiel négatif qui semble trop faible pour qu'il puisse y avoir équilibre entre l'acétaldéhyde et l'alcool.

⁽¹⁾ L. Genevois et T. Nicolaieff, Cpt. rend. Soc. Biol., 115, 1933, p. 179.

⁽²⁾ M. Clark, loc. cit.; A. Mayer et L. Plantefol, Ann. Physiol. et Physicochem. biol., 4, 1928, p. 297.

⁽³⁾ E. BOYLAND, Biochem. Journ., 24, 1930, p. 703.

Que l'on adopte le schéma de Neuberg ou celui de Meyerhof, c'est toujours l'oxydation d'un groupe aldéhydique en acide qui permet la réduction de l'acétaldéhyde. On peut admettre que la variation d'énergie libre correspondant à cette oxydation est du même ordre que celle de la réaction

L'énergie libre de formation de l'eau étant 56 000 calories et les énergies de formation de l'aldéhyde et de l'acide formique dissous étant respectivement, d'après Parks et Huffman, — 31 020 et 88 110 calories, on a ΔF = — 1000 calories, soit rH₀ = — 0,7.

Les énergies libres des réactions d'oxydation admises dans les divers schémas proposés jusqu'ici sont donc largement suffisantes pour compenser la réduction de l'acétaldéhyde. Mais le milieu de culture ne paraît pas en équilibre électrochimique avec les corps réagissants dans l'oxydoréduction.

Il est vrai que Kusnetzow (¹) a cru trouver une relation entre le potentiel du milieu de culture et le type de fermentation. Dans des cultures de Aspergillus Niger, en couche mince, c'est-à-dire dans des conditions apparentes d'aérobiose, il constate une valeur du potentiel d'oxydoréduction correspondant à rH 15, et il observe une formation d'acide citrique dès que le potentiel tombe au-dessus d'une valeur correspondant à rH 17. Si l'on parvient à créer des conditions d'aérobiose meilleures donnant au milieu un potentiel correspondant à rH > 17, il ne se forme pas d'acide citrique. En mettant les cultures dans une atmosphère d'azote, les valeurs de rH atteignent 13 à 14 et de l'alcool commence à se former. Enfin, si le mycélium se trouve dans une atmosphère d'hydrogène, le potentiel correspond à rH 2 et l'on n'observe plus de formation d'acide citrique.

Cette action de l'hydrogène s'explique s'il existe, dans les cultures, des catalyseurs tels que l'hydrogénase de Stephenson; mais, de toute manière, les résultats de Kusnetzov doivent être, au point de vue qui nous occupe, considérés avec prudence parce que l'action immédiate des systèmes électroactifs du milieu sur le chimisme de la fermentation n'y est pas évidente. Les potentiels

⁽¹⁾ S. Y. Kusnetzow, Zentr. f. Bakteriol., 83, 1931, p. 37.

mesurés peuvent révéler une conséquence plus ou moins contingente des conditions de la culture; ces conditions influent à la fois sur l'avenir des molécules de glucose destinées à donner de l'acide citrique et sur celui d'autres molécules qui réduisent le milieu. Que la production d'acide citrique soit déterminée par le potentiel de ce milieu n'est pas démontrée et ne semble pouvoir l'être que de deux manières :

- 1º En substituant à la modification de l'atmosphère d'autres procédés d'intervention sur le potentiel du milieu, par exemple l'addition d'agents réducteurs;
- 2º En calculant les niveaux d'oxydoréduction correspondant aux réactions influencées par le potentiel du milieu et en examinant si cette influence peut être due à un déplacement de l'équilibre.

Nos connaissances sur les zones d'équilibre des diverses réactions impliquées dans les fermentations sont encore trop sommaires pour tenter cette recherche. Mais, au moins en ce qui concerne la production d'alcool, dans le cas de l'Aspergillus, comme dans celui de la levure, le potentiel du milieu de culture a une valeur trop élevée pour rendre compte de la réduction de l'aldéhyde.

Le fait qu'un potentiel bien défini s'établit dans ces cultures de même que dans celles d'autres microorganismes peut être dû à l'apparition de substances électroactives maintenues grâce à un régime cinétique dans un état de réduction déterminé. La signification de ces substances sera intéressante à connaître même si ces corps ne sont pas en rapport direct avec les oxydoréductions fondamentales de la fermentation.

Tout ce que nous avons à dire en ce moment, à moins de recourir à l'hypothèse que le potentiel des milieux de culture diffère fortement de celui des cellules, c'est que les oxydoréductions dont il vient d'être question semblent s'effectuer intramoléculairement, dans des sortes de complexes formés au contact des catalyseurs.

Ces transformations se rapprochent, à ce point de vue, des phénomènes respiratoires qui sont, en quelque sorte, extérieurs à la vie profonde de la cellule et se distinguent, comme eux, des réactions de synthèses qui, seules, auraient le double caractère de nécessité et de réversibilité.

DISCUSSION DU RAPPORT DE M. WURMSER.

M. Bodenstein. — Les valeurs de l'énergie libre ΔF calculées par M. Wurmser ne sont évidemment valables que si la concentration des substances réagissantes est égale à l'unité; par conséquent si nous laissons de côté la concentration de l'hydrogène, il faut que

Concentration de la forme oxydée Concentration de la forme réduite = 1.

Mais il semble très peu probable que cette condition soit réalisée dans les cellules. Les écarts ne sont-ils pas suffisamment élevés pour rendre incertain le calcul de rH?

M. Wurmser. — Si le rapport [A]/[AH₂] est décuplé le potentiel ne varie que de 0,06 volt, tandis que les niveaux d'oxydoréduction qui ont été considérés s'échelonnent entre + 0,300 et — 0,250 volt. Dans la discussion sur l'existence d'équilibres dans les cellules je n'ai d'ailleurs utilisé que des limites de potentiel au-dessus desquelles un corps devait apparaître. Celles-ci sont bien déterminées si l'on connaît la concentration approchée du corps AH₂ dans la cellule, et la concentration maxima de A. L'absence de données analytiques suffisantes fait prendre [A] voisin de [AH₂], c'est-à-dire conduit à raisonner sur les potentiels normaux des systèmes.

M. SWARTS. — J'ai beaucoup admiré le rapport si substantiel que vient de nous présenter M. Wurmser sur les oxydoréductions, et la part personnelle si considérable qu'il a prise au développement de ce chapitre récent de la chimie physique biologique; j'aimerais poser à M. Wurmser une question qui se rattache d'ailleurs à ce que vient de dire M. Bodenstein.

Pour le calcul de la constante d'équilibre il utilise la relation

au lieu de

$$-\Delta F = RT \log_e K + RT \Sigma \log_e C.$$

L'équation (1) n'est utilisable que si toutes les concentrations sont égales à l'unité. Si le terme RT \(\Sigma\) logeC peut être négligé pour des systèmes très déséquilibrés et pour lesquels la constante K a une valeur très élevée, il n'en est certainement plus de même pour la plupart des réactions d'oxydoréduction qui interviennent en chimie physiologique. Je suis fort incompétent en cette dernière et j'aimerais savoir dans quelle mesure et de quelle manière il a été tenu compte de la correction qu'entraîne la valeur du terme RT \(\Sigma\) \(\frac{C}{C}\) réacteurs
\(\frac{C}{C}\) produits de la réaction, correction qui peut être importante. Cela permettrait de mieux apprécier la valeur objective que l'on peut accorder aux données numériques relatives aux équilibres d'oxydoréduction étudiés en chimie biologique.

M. WURMSER. - Comme je l'ai indiqué à propos de l'intervention de M. Bodenstein, les potentiels sont relativement peu sensibles aux variations de concentration des constituants de l'équilibre. Il en résulte que c'est l'insuffisance des données analytiques qui ne permet pas de faire des calculs plus précis que ceux que j'ai donnés. Dans le cas de l'alanine, par exemple, j'ai dû me contenter d'adopter des concentrations probables. Mais on se rend compte aisément que ces approximations sont déjà satisfaisantes. Je dis, par exemple, que lorsque l'acide lactique apparaît dans les cellules, le potentiel correspond à une valeur du rH voisine de 6. Admettons que la concentration de l'acide lactique est à ce moment 10-2 M. Pour que la même concentration soit réalisée et que le potentiel corresponde non pas à 6, mais à 8, il faudrait une concentration du produit d'oxydation de l'acide lactique, l'acide pyruvique, atteignant 10-2 M, ce qui ne saurait passer inaperçu. On a donc une limite supérieure sûre du rH cellulaire à ce moment, et l'on peut la comparer avec les mesures directes.

Par conséquent, bien qu'il faille distinguer parmi les résultats présentés dans ce rapport, d'une part ceux qui proviennent de mesures in vitro qui comportent une précision assez haute (les potentiels normaux sont déterminés à +0,002 volt près), et d'autre part ceux qui proviennent de mesures in vivo dont l'incertitude est bien plus grande, l'existence dans les milieux cellulaires des équilibres étudiés n'est pas douteuse.

M. Bodenstein. — Les valeurs de ΔF sont calculées à partir des chaleurs de réaction et des chaleurs spécifiques. Or dans le cas des substances organiques, les chaleurs de réaction sont très mal connues, car ce que l'on mesure généralement c'est la différence entre des chaleurs de combustion assez voisines. Cette incertitude n'apparaît-elle pas dans les valeurs de ΔF? Ou bien les chaleurs de formation ont-elles été mesurées ici directement?

M. Wurmser. — Les chaleurs de réaction n'ont pas été déterminées directement. Mais on peut dire que les valeurs utilisées ont été soigneusement critiquées par Parks et Huffman à qui sont empruntées les données de l'énergie libre calculées à partir du principe de Nernst. En outre chaque fois que l'on a pu comparer les valeurs obtenues de cette manière avec des résultats expérimentaux l'accord a été excellent. C'est le cas par exemple pour l'équilibre entre les acides succinique et fumarique.

M. Bigwood. — La valeur du potentiel normal du cytochrome ne me paraît pas encore bien établie actuellement. Dans le tableau de la page 272 de son rapport M. Wurmser donne la valeur récemment publiée par Green (¹). Elle correspond à rH₂18. Antérieurement Coolidge avait, dans le laboratoire de Conant, obtenu une autre valeur, à savoir E₀ = +0,260 volt à pH7, ce qui correspond à rH₂23 (²). Les deux valeurs, bien que très peu concordantes, indiqueraient cependant que le cytochrome peut constituer un système réversible dans les milieux cellulaires vivant en aérobiose et dont le rH₂ est supérieur à 12. Les essais de Coolidge ont porté sur la substance cellulaire totale et sur des solutions de cytochrome C extrait de la levure par l'ammoniaque, les résultats étant les mêmes dans les deux milieux. Green, au contraire, a fait des mesures dans les solutions de cytochrome C

⁽¹⁾ Proc. Royal Soc., 114, B., 1934, p. 423.

⁽²⁾ Journ. biol. Chem., 98, 1932, p. 755.

extrait de la levure par le procédé de Keilin; ses courbes de titrage électrométrique n'ont cependant été obtenues que par réduction d'une préparation d'oxycytochrome au moyen d'une solution titrée d'hydrosulfite de sodium et les résultats de ses essais ne comportent pas de vérification obtenue au moyen d'une courbe d'oxydation de la forme réduite du pigment.

D'après des essais que nous avons effectués dans des solutions de cytochrome C préparées selon Keilin, le pigment paraît constituer un système très peu électroactif, à potentiels instables (¹). Il y a donc, du point de vue de l'électroactivité tout au moins, une opposition entre ce système et le système hémoglobine-méthémoglobine.

M. Kuhn. — M. Wurmser a montré, d'une manière très convaincante, que l'acide ascorbique (vitamine C) était susceptible de subir des oxydations complètement réversibles. Il a néanmoins signalé que d'autres auteurs étaient arrivés à une conclusion différente. Je me demande si cette discordance ne doit pas être attribuée au fait que la nature des produits de l'oxydation, ou de la déshydrogénation de l'acide ascorbique peut être différente suivant les conditions dans lesquelles on opère. En effet, l'acide déhydroascorbique n'a encore jamais été isolé à l'état pur, sous forme d'un produit cristallisé.

Le groupement actif de la vitamine C, GOH est le même que celui de la pyrocatéchine. La déshydrogénation de cette dernière, réalisée pour la première fois par Willstätter, conduit à l'orthoquinone douée d'une coloration rouge très intense. Mais, ainsi que l'a constaté Willstätter, cette orthoquinone peut également se présenter sous une forme incolore correspondant certainement au peroxyde COO le la la constaté Villstätter, cette orthoquinone peut également au peroxyde la la la constaté Villstätter, cette orthoquinone peut également au peroxyde la la constaté Villstätter, cette orthoquinone peut également au peroxyde la la la constaté Villstätter, cette orthoquinone peut également au peroxyde la la constaté Villstätter, cette orthoquinone peut également au peroxyde la la constaté Villstätter, cette orthoquinone peut également se présenter sous une forme incolore correspondant certainement au peroxyde la la constaté Villstätter, cette orthoquinone peut également se présenter sous une forme incolore correspondant certainement au peroxyde la la constaté Villstätter, cette orthoquinone peut également se présenter sous une forme incolore correspondant certainement au peroxyde la la constaté Villstätter, cette orthoquinone peut également se présenter sous une forme incolore la constaté Villstätter, cette orthoquinone peut également se présenter sous une forme incolore la constaté Villstätter, cette orthoquinone peut également se présenter sous une forme incolore la constaté Villstätter, cette orthoquinone peut également se présenter sous une forme incolore la constaté Villstätter, cette orthoquinone peut également se présente sous une forme incolore la constaté Villstätter, cette orthoquinone peut également se présente sous de la constaté Villstätter, cette orthoquinone peut également se présente de la constaté Villstätter, cette orthoquinone peut également se présente de la constaté Villstät de la constaté Villstätter, cette orthoquinone peut également se présente de la constaté Villstâter, cette orthoquinone peut ég

⁽¹⁾ Expériences inédites.

l'une par le groupement dicétonique $\overset{G=O}{\overset{I}{C}=O}$, l'autre par le grou-

pement peroxydique C-O C-O Peut-être la réaction conduisant à la dicétone est-elle seule complètement réversible. M. Wurmser a-t-il déterminé le spectre d'absorption de ses solutions de vitamine C oxydée ? Si oui, a-t-il obtenu ainsi des renseignements permettant de décider si l'on avait affaire à la dicétone ou au peroxyde ?

M. Wurmser. — Les solutions d'acide ascorbique oxydées par l'iode ne présentent plus la bande caractéristique. Pour effectuer la recherche suggérée par la remarque si intéressante de M. Kuhn il faudrait sans doute disposer du produit d'oxydation pur.

M. André Mayer. — M. Wurmser a rappelé que les oxydations, dans les organismes, doivent permettre soit le travail musculaire, soit les synthèses. Permettez à un physiologiste d'observer qu'elles ont encore un autre rôle que nous, qui sommes homéothermes, nous ne pouvons oublier : fournir de la chaleur, permettre le réchauffement.

Les études faites sur l'utilisation des composés mis en réserve par les organismes nous ont donné des indications précieuses sur les premiers stades de leurs transformations. Ce sont ceux qui mettent en jeu, par exemple, les déshydrases. Ces dégradations sont relativement légères; elles se traduisent par des phénomènes d'équilibre. Par exemple elles donnent naissance aux composés qui prennent part aux équilibres d'oxydoréduction. Elles impliquent peu de mouvement de chaleur.

La nécessité de fournir de la chaleur pour le réchauffement de l'organisme implique au contraire des dégradations libérant le maximum possible d'énergie, des attaques profondes des composés organiques, allant en fait jusqu'aux stades ultimes CO₂ et H₂O. On peut le mettre en évidence d'une façon saisissante en augmentant la formation de chaleur, par exemple en administrant aux animaux le corps hyperthermisant dont nous avons découvert les propriétés, le dinitrophénol 1.2.4, si remarquable

par sa spécificité. Les oxydations peuvent décupler. L'animal peut mourir avec une température de 45°. Or au cours de ce processus d'échauffement les dégradations suivent bien leur cours habituel. Par exemple on peut dans les muscles saisir les mêmes étapes qu'au cours de la contraction étudiée par M. Meyerhof. Mais l'intoxication a pour effet de faire disparaître totalement les réserves de sucre. Elles ont été entièrement dégradées.

Il y a encore un second cas où des dégradations totales se produisent. L'expérience nous a montré que lorsqu'on fait vivre soit des végétaux supérieurs, soit des animaux dans des atmosphères de plus en plus pauvres en oxygène, on diminue progressivement leurs oxydations. Mais, de plus, on change la nature des processus chimiques en jeu; les dégradations sont déviées et les produits formés peuvent être incompatibles avec le fonctionnement normal des tissus vivants. Si l'on ramène les organismes à la tension d'oxygène de l'air, ces produits peuvent être totalement oxydés.

Il y a donc incontestablement, dans l'organisme, des processus d'oxydation totale, irréversibles, qu'on peut étudier expérimentalement, au cours desquels l'énergie chimique ne fournit ni travail mécanique ni travail chimique, mais simplement de la chaleur.

Comment peut-on les concevoir ? Peut-on penser que le système de déshydrases que MM. Thunberg et Wieland nous ont appris à nous représenter suffise à pousser jusqu'au bout les oxydations ? Ou bien ne peut-on admettre qu'il se produit alors, peut-être sous l'influence de ferments activant l'oxygène, une véritable autoxydation additive ? On a fait remarquer combien, pour les premiers stades de l'attaque des composés organiques, une délicate spécificité des ferments est nécessaire. Mais pour accomplir ces « oxydations complémentaires » des premières réactions, cette étroite spécificité n'est peut-être plus aussi utile. Des réactions en chaîne pourraient alors se produire.

En somme, l'organisme, surtout l'organisme homéotherme, paraît nous présenter deux types d'oxydations : les unes fractionnées réversibles, que M. Wurmser a envisagées, et les autres irréversibles et profondes. Ne pouvons-nous penser que le mécanisme en jeu n'est pas le même dans les deux cas ? M. Wurmser. — Je suis tout à fait d'accord avec M. André Mayer. J'ai d'ailleurs précisé à la page 287 de mon rapport que seuls les premiers processus du métabolisme sont réversibles, et que la dégradation des constituants s'achève, chez les aérobies, soit à la surface des cellules soit en d'autres régions riches en catalyseurs actifs vis-à-vis de l'oxygène. Ce sont évidemment ces derniers processus qui dégagent de la chaleur.

On trouverait peut-être une explication du fait que les premiers stades du métabolisme sont réversibles et limités, tandis que ceux qui leur font suite sont irréversibles dans le fractionnement des molécules qui accompagne leur dégradation ultime. Pour que celles-ci se reconstituent il faut que leurs fragments se rapprochent par quelque moyen, vraisemblablement à la surface d'un catalyseur. La probabilité de cette réunion doit diminuer considérablement à mesure que le nombre de fragments augmente.

M. Duclaux. — M. Wurmser a principalement insisté sur l'importance biologique des oxydoréductions. Il semble bien en effet que c'est en biologie que la notion du rH trouvera ses principales applications, comme il est déjà arrivé pour le pH.

Mais les phénomènes d'oxydoréduction apparaissent dans beaucoup d'autres cas. Le phénomène de Becquerel en est un exemple. Si l'on sépare par une cloison poreuse deux solutions, l'une de Cu SO₄, l'autre de Na₂S, la cloison se recouvre de cuivre métallique, tandis que la solution de Na₂S se charge de polysulfure. Ce phénomène est équivalent à une oxydoréduction. Il est sous l'influence d'une structure de paroi.

Il y aurait donc non seulement, comme l'a indiqué M. Mayer, deux modes d'oxydation mais le premier, qui est réversible, pourrait se faire lui-même de deux manières, sous l'influence d'une enzyme ou par suite d'une structure particulière de la cellule, structure dont une membrane poreuse donne un schéma grossier.

Actuellement notre ignorance de la structure fine de la cellule nous oblige à étudier tout ce qui s'y passe comme un ensemble de réactions homogènes. Plus tard cette étude devra être complétée par celle des réactions hétérogènes et « superhétérogènes » dont la constitution de la cellule oblige à admettre l'existence. M. A. Mayer. — A l'appui de ce que vient de dire M. Duclaux on pourrait rappeler des faits montrant que des oxydations totales de composés organiques peuvent se produire à la surface de membranes cellulaires. On sait que l'acide oxalique est oxydé en CO₂ au contact du charbon activé. De même si l'on agite dans une solution d'acide oxalique certains organismes végétaux comme les mousses aériennes, ou certaines hépatiques, pour une certaine concentration optima de l'acide oxalique, celui-ci est totalement oxydé. Or on peut chauffer la mousse presque jusqu'à 100° (à cette température le cytoplasme est coagulé, et les diastases généralement détruites), on peut faire agir sur la mousse des poisons cellulaires, sans que cette propriété disparaisse. Et d'autre part les expériences rendent très vraisemblable l'idée que le phénomène est corrélatif d'une activation de l'oxygène.

M. Bigwood. — M. Duclaux nous a rappelé l'expérience de Becquerel d'après laquelle la présence d'une paroi semi-perméable peut provoquer des réactions d'oxydoréduction dans les solutions d'électrolytes entre lesquelles elle est interposée, alors que ces réactions ne se produisent pas lorsqu'on mélange simplement les deux solutions d'électrolytes. Cette observation met en évidence un des rôles que l'hétérogénéité d'un milieu peut jouer dans les réactions d'oxydation, Remarquons cependant qu'un mécanisme comme celui qu'a décrit Becquerel ne saurait rendre compte de la spécificité des actions catalytiques qui s'exercent dans les cellules, en ce qui concerne les réactions d'oxydation qui s'y produisent.

M. G. Bertrand. — L'observation faite par M. Mayer est très importante et j'ajouterai que les biochimistes ne sont pas tout à fait désarmés dans l'interprétation basée sur l'expérience, du phénomène d'oxydation cellulaire totale de la matière organique.

Comme je l'ai rappelé au cours de la discussion du rapport de M. Warburg, le système oxydasique connu sous le nom de laccase transforme très facilement les ortho et para diphénols en dérivés quinoniques susceptibles d'intervenir, à leur tour, dans des systèmes oxydoréducteurs analogues à ceux dont M. Wurmser poursuit l'étude; mais l'activité de la laccase ne s'arrête pas là.

C'est ainsi qu'en agitant, au contact de l'air des substances telles que le pyrogallol ou le tannin de la noix de galle avec une solution de laccase, il y a non seulement absorption d'oxygène, mais encore dégagement d'anhydride carbonique; dans les premiers moments de la réaction, lorsque l'activité du système catalyseur est encore à peu près intacte, le rapport du volume du gaz carbonique au volume d'oxygène absorbé est voisin de l'unité. C'est ce qui se passe dans le phénomène de respiration cellulaire, dont l'expérience ci-dessus est une véritable reconstitution in vitro.

M. Neuberg. — Dans son remarquable rapport M. Wurmser a étudié surtout le côté 'physico-chimique des oxydoréductions. Je vous demande l'autorisation d'ajouter quelques remarques concernant la nature des produits formés. En effet, comme l'ont très bien dit MM. Norrish et Bodenstein, pour arriver à une connaissance complète des phénomènes il faut tenir compte à la fois des résultats obtenus par les physico-chimistes et par ceux qui s'occupent de la chimie pure.

La transformation des aldéhydes α cétoniques en α oxyacides est un exemple typique d'oxydoréduction. Elle est catalysée par une enzyme qui se trouve presque dans toutes les cellules. Cet enzyme transforme le méthylglyoxal en acide lactique

le phénylglyoxal en acide phénylglycolique

et l'acide méthylglyoxal-acétique en acide oxyglutarique

Comme on le voit, les oxyacides obtenus possèdent un carbone asymétrique alors que les produits de départ étaient sans action sur la lumière polarisée. Dans des conditions convenables on obtient un des antipodes à l'état pur avec un rendement de 100 pour 100. On peut donc réaliser ainsi, à l'aide d'enzymes, une synthèse tot alement asymétrique. Ces résultats semblent en contradiction avec le théorème bien connu de Pasteur, suivant lequel dans la transformation d'une substance optiquement inactive en un dérivé actif, le rendement ne peut, pour un artipode donné, dépasser 50 pour 100. L'explication pourrait être la suivante : Dans un premier stade l'enzyme XY se fixerait sur le carboxyle cétonique suivant le réaction

$$\begin{array}{c} R-C=O & X \\ \downarrow & + \downarrow \\ COH & Y \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} R-\dot{C} & \stackrel{OX}{\searrow} & \\ \downarrow & \downarrow \\ COH & \end{array}$$

qui donnerait naissance à un complexe optiquement actif. Comme l'enzyme lui-même est actif on peut admettre que, par suite d'un phénomène d'activité induite, on obtienne l'un des antipodes seulement, et celui-ci conserve évidemment son signe optique après hydrolyse

Remarquons que, dans les trois exemples cités plus haut, nous avons pu, non seulement réaliser la synthèse totalement asymétrique, mais encore obtenir à volonté, soit l'isomère droit, soit le gauche, en choisissant convenablement l'enzyme employé. Dans le cas du phénylglyoxal par exemple, les bactéries lactiques donnent de l'acide phénylglycolique dextrogyre, tandis que les bactéries acétiques produisent exclusivement le dérivé lévogyre.

C'est également un phénomène d'oxydoréduction qui se trouve à la base du procédé, récemment découvert, qui permet de transformer une fermentation alcoolique en une fermentation lactique. Après que Lohmann eut prouvé que le glutathion est le coferment responsable de la transformation des aldéhydes \(\pi \) cétoniques, il était naturel d'essayer de faire agir cette substance sur le méthylglyoxal, formé, comme stade intermédiaire, dans la fermentation alcoolique. L'expérience a parfaitement réussi. En présence de glutathion, on a non pas

(1)
$$C_0 H_{12} O_6 \rightarrow 2 C_2 H_5 OH + 2 CO_2$$

mais

(2)
$$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2CH_3-\dot{C}HOH-COOH.$$

Toutefois les deux réactions (1) et (2) peuvent se poursuivre simultanément (fermentation par le B. coli), l'effet global étant alors

$$2C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2C_2H_3OH + 2CH_3-CHOH-COOH + 2CO_2$$
.

En présence de glutathion le mécanisme de la décomposition du sucre est donc modifié. Il est important de remarquer que l'on obtient dans le dernier cas exclusivement l'antipode droit de l'acide lactique.

M. Wurmser. — La belle communication de M. Neuberg me conduit à faire quelques remarques que suggèrent, au point de vue énergétique, les recherches sur le métabolisme intermédiaire. C'est ainsi que les dismutations, quand elles s'effectuent dans le sens où elles ne sont pas spontanées, posent une question que j'ai déjà signalée pour une autre raison après la communication de M. Meyerhof et qui est relative au mécanisme du transfert d'énergie. Si l'on envisage par exemple le schéma de la fermentation lactique de M. Meyerhof et que l'on veuille l'appliquer à la synthèse de l'hexose, les données indiquées dans mon rapport sur les énergies libres des oxydations de l'alcool en aldéhyde et de l'acide lactique en acide pyruvique rendent probable que la réaction

est en équilibre. Il n'y a donc pas de difficulté pour qu'elle puisse se faire en sens inverse. La phase non spontanée de la suite de réactions aboutissant à l'hexose est donc soit la formation d'acide phosphoglycérique à partir des acides pyruvique et phosphorique, soit la réaction de Canizzaro. Dans le premier cas, la molécule de PO₄H₃ peut servir au transfert d'énergie. Dans le second cas, on ne voit pas par quel mécanisme cette réaction en quelque sorte isolée s'accrocherait à une autre réaction spontanée.

C'est dans cet esprit qu'il y a plusieurs années nous avons,

M. Aubel et moi, proposé pour rendre compte du transfert d'énergie dans la reconstitution de l'acide lactique le cycle suivant, qui ne repose sur aucune donnée expérimentale et peut choquer les chimistes, mais qui illustre un mode de transfert d'énergie :

$$_{1/3} C_{3} H_{4} O_{3} + H_{2} O \rightarrow CO_{2} + _{2} H_{2},$$

 $_{2} H_{2} + _{2} CH_{3} - CHOH - COOH \rightarrow _{2} CH_{3} - CHOH - COH + _{2} H_{2} O.$

Les deux premières réactions sont en équilibre, le calcul montre que la première est endothermique, mais spontanée.

On a ensuite les réactions

$$2 \text{ CH}_3$$
—CHOH—COH + O₂ \rightarrow $2 \text{ CH}_2 \text{ OH}$ —CHOH—COH,
 $2 \text{ CH}_2 \text{ OH}$ —CHOH—COH \rightarrow $C_6 \text{ H}_{12} \text{ O}_6$.

Au total le bilan est conforme aux résultats quantitatifs de M. Meyerhof.

M. Swarts. — La réduction du carboxyle de l'acide pyruvique n'a pas de quoi choquer les chimistes car c'est une réaction réellement observée. Il y a déjà environ 25 ans que Sabatier a réussi la réduction de l'anhydride acétique en aldéhyde, par hydrogénation catalytique. J'ai moi-même réalisé récemment la réduction par l'hydrogène sous pression, de l'anhydride trifluoracétique en trifluoréthanol avec production simultanée de trifluoréthane, et la réduction à froid de l'anhydride acétique avec production d'éthane (1).

⁽¹⁾ F. Swarts, Bull. Soc. chim. Belg., 43, 1934, p. 467.

FERMENTS TRANSPORTEURS D'OXYGÈNE

PAR M. O. WARBURG.

Étant donné que les ferments transporteurs d'oxygène sont des pigments présentant des bandes caractéristiques d'absorption de la lumière, on peut suivre le processus du transport d'oxygène dans la cellule vivante par des méthodes optiques. C'est essentiellement à cette circonstance que l'on doit les progrès faits dans un domaine également intéressant du point de vue de la chimie des fermentations et de la physiologie.

Transport d'oxygène dans les cellules aérobies. — Dans la respiration des cellules aérobies, l'oxygène est transporté par une chaîne de quatre combinaisons de fer juxtaposées l'une derrière l'autre :

$$O_2 \rightarrow Ferro \rightarrow Ferri \rightarrow Ferro \rightarrow Ferri \rightarrow$$

 $\rightarrow Ferro \rightarrow Ferri \rightarrow Ferro \rightarrow Ferri \rightarrow ... \rightarrow substrat.$

Les quatre combinaisons de fer sont des composés d'hémines. La première est le ferment transporteur d'oxygène; les trois suivantes sont les composants du cytochrome de Keilin. Seul le premier support de la chaîne réagit avec l'oxygène moléculaire, seule cette première combinaison du fer est autoxydable. C'est probablement par l'intermédiaire d'un produit d'addition de l'oxygène du type de l'oxyhémoglobine que la forme Ferro de la première combinaison est oxydée à l'état ferrique.

La transformation Ferro

Ferri se répète encore trois fois jusqu'à la forme Ferri du dernier support qui est réduite à son tour par le substrat, d'une manière encore inconnue.

De même que seule la première combinaison est autoxydable, de même dans la cellule vivante, seul ce premier support réagit avec les poisons de la respiration tels que l'oxyde de carbone et l'acide cyanhydrique. L'oxyde de carbone bloque sa forme Ferro et l'acide cyanhydrique bloque sa forme Ferri qui sont ainsi inactivées catalytiquement, ce qui arrête les échanges dans toute la chaîne.

Dans toutes les cellules vivantes se développant au contact de l'oxygène, le principal processus d'oxydation est celui qui utilise les quatre combinaisons du fer, et ceci est vrai non seulement pour les cellules exclusivement aérobies, mais aussi pour celles qui ne le sont que facultativement, telles que les levures. Une partie de l'oxygène, minime par rapport à la consommation totale, réagit suivant une voie secondaire, par l'intermédiaire d'un pigment réversible purement organique.

Nous envisagerons ici les deux moyens de transport de l'oxygène, d'abord celui des quatre combinaisons de fer, et ensuite celui du pigment réversible.

Le ferment transporteur d'oxygène. - La première combinaison de fer de la chaîne, le ferment transporteur d'oxygène, fut découvert et ses propriétés déterminées par la décomposition photochimique de sa combinaison oxycarbonée. La décomposition photochimique d'un composé oxycarboné d'hémine peut être facilement démontrée. Alors que la carboxyhémoglobine n'est que peu sensible à la lumière, la combinaison oxycarbonée de la ferro-pyridine-hémine l'est tellement, ainsi que H. A. Krebs l'a découvert, qu'elle est presque entièrement décomposée lorsqu'on éclaire sa solution au moyen d'une lampe à filament métallique. Pour en faire la démonstration, on fait passer de l'oxyde de carbone dans une solution d'hémine du sang préalablement réduite à l'état ferreux par l'hydrosulfite en présence de pyridine. Si la lampe de l'appareil à projection n'est pas trop forte, on voit sur l'écran le spectre du composé oxycarboné non détruit, spectre un peu indécis et dont la bande d'absorption de longueur d'onde la plus grande se trouve à 572 mp.

Si l'on expose maintenant la solution latéralement à un faisceau lumineux intense, l'oxyde de carbone se sépare du fer et il apparaît sur l'écran le spectre du composé d'hémine libre qui est plus net et dont la bande d'absorption de longueur d'onde la plus grande se trouve à 557^{mµ}.

Cette expérience met en évidence le principe de l'identification photochimique du spectre du ferment. Dans les expériences sur la cellule vivante, l'action de la lumière ne pouvait pas se mesurer au déplacement du spectre, comme cela a été fait dans l'expérience type, car on ne voyait pas les bandes d'absorption du ferment. Mais cette action était mesurée à l'accroissement de la respiration que l'on observe lorsqu'on éclaire des cellules ayant été paralysées par l'oxyde de carbone. Si cet éclairage est obtenu au moyen de rayons lumineux de différentes longueurs d'onde et d'intensité donnée, l'on obtient le spectre « d'action » du ferment qui est semblable au spectre d'absorption, car la loi d'Einstein est valable dans le cas de la décomposition photochimique des composés oxycarbonés d'hémines. Ce spectre, qui fut déterminé avec Erwin Negelein, est celui d'un composé d'hémine, mais pas de l'hémine ordinaire du sang, car les bandes d'absorption du ferment correspondent à des plus grandes longueurs d'onde. D'après la position de ses bandes d'absorption, l'hémine du ferment respiratoire de la levure, des bactéries acétiques et des cellules animales appartient à la classe de la spirographishémine, qui se distingue de l'hémine ordinaire du sang principalement par le fait qu'elle contient, outre les quatre atomes d'oxygène des groupements carboxyles de l'hémine du sang, un cinquième atome d'oxygène appartenant à un groupement cétonique. Si l'on juxtapose par projection sur un écran les spectres de l'hémine ordinaire réduite et de la spirographishémine réduite on observe alors fort bien la différence de position des bandes d'absorption. La bande de longueur d'onde la plus grande de l'hémine sanguine se trouve dans le vert, tandis que celle de la spirographishémine se trouve dans le jaune.

Il résulte de l'action de l'oxygène sur l'inhibition respiratoire provoquée par l'oxyde de carbone que celui des composés contenant du fer dont on détermine le spectre photochimiquement est celui qui occupe la première place dans la chaîne des quatre composés d'hémines. Plus la pression d'oxygène est élevée, moins est prononcée l'inhibition respiratoire, sous une même pression partielle constante d'oxyde de carbone. On peut donc déplacer CO par O₂ dans la combinaison du fer qui réagit avec l'oxyde de carbone; en d'autres termes, l'oxygène qui intervient dans la respiration, et l'oxyde de carbone qui entrave la respiration, entrent en compétition dans leur réaction avec le même composé contenant du fer.

Mise en évidence directe du ferment transporteur d'oxygène par spectroscopie. — Bien qu'il n'y ait rien à objecter à la méthode par laquelle nous avons déterminé les propriétés du ferment transporteur d'oxygène, nous nous sommes cependant réjouis de découvrir que l'on peut déceler la présence du ferment transporteur d'oxygène avec ses propriétés déjà établies auparavant par l'examen spectroscopique de cellules qui respirent.

D'après les mesures spectroscopiques de Kubowitz et Haas, la bande de longueur d'onde la plus grande du composé oxycarboné de la forme réduite du ferment des bactéries acétiques se trouve vers 592^{mµ}. Les bandes du cytochrome des bactéries acétiques, qui sont déjà connues depuis longtemps, se trouvent dans le vert, de 550 à 560^{mµ}.

Si l'on examine au spectroscope une suspension très concentrée de bactéries acétiques, en absence d'oxygène, sous un fort éclairage, l'on voit, à côté des bandes du cytochrome dans le vert, une bande faible et indécise dans le jaune. Cette bande, au contraire de celles du cytochrome, est déplacée par l'oxyde de carbone et se trouve alors vers 593^{mµ}, donc presque exactement à l'endroit où elle doit se trouver d'après les mesures photochimiques de Kubowitz et Haas.

La substance, dont cette bande dans le jaune est une manifestation, se comporte également pour le reste comme le ferment transporteur d'oxygène.

En particulier, l'oxyde de carbone entrave l'oxydation et l'acide cyanhydrique entrave la réduction de cette substance, ainsi que cela doit être d'après les mesures d'inhibition respiratoire.

Nous avons observé aussi une bande dans le jaune dans la levure des boulangers, dans laquelle les mesures photochimiques de Kubowitz et Haas prévoient également une bande dans le jaune. Cette bande ne doit pas être confondue avec une ombre dans le jaune observée par Fink dans la levure de bière, et dont la signification reste encore incertaine. La bande dans le jaune nouvellement découverte dans la levure des boulangers n'apparaît que lorsque les cellules sont saturées d'oxygène et c'est ce qui fait qu'elle a échappé jusqu'à présent à l'observation.

Si l'on sature des cellules de levure avec de l'oxygène, la bande dans le jaune apparaît, tandis que les trois bandes du cytochrome de Keilin disparaissent. Si l'on attend alors que l'oxygène de la suspension cellulaire soit consommé, on voit disparaître la bande dans le jaune au moment même où reparaissent les raies du cytochrome.

Nous considérons la substance responsable de cette bande dans le jaune, dans la levure des boulangers, comme le produit d'addition d'oxygène et de la forme réduite (ferro) du ferment transporteur d'oxygène, c'est-à-dire donc comme un composé du type de l'oxyhémoglobine. Cette bande ne peut correspondre à aucune forme réduite (ferro) libre, puisqu'elle n'apparaît qu'en présence d'oxygène. Elle ne peut correspondre à aucune forme oxydée, ferrique, car alors elle devrait se trouver dans le rouge. Nous attribuons cette bande au ferment, non seulement parce qu'elle se trouve dans le jaune, mais aussi parce qu'elle se comporte vis-à-vis des agents spécifiques d'inhibition respiratoire comme une bande d'absorption du ferment. Ainsi que nous l'avons déjà dit, tandis que la bande dans le jaune disparaît lorsque l'oxygène contenu dans la suspension est consommé et que les bandes du cytochrome se montrent, cette bande dans le jaune s'y maintient au contraire, même en anaérobiose, lorsqu'elle se trouve en présence d'acide cyanhydrique. On voit alors la bande dans le jaune en même temps que les raies du cytochrome réduit.

On peut conclure, des comportements différents de la levure et des bactéries acétiques, que le premier produit résultant de la consommation d'oxygène, c'est-à-dire le produit d'addition de la molécule de gaz oxygène et de l'atome ferreux du ferment accuse une stabilité différente dans les différentes espèces cellulaires. Dans la levure, il est relativement stable, dans les bactéries acétiques, la transformation en fer ferrique se produit au contraire plus rapidement. On peut encore observer au spectroscope l'existence du ferment dans un troisième cas, celui des azotobactères, ainsi que l'ont montré les expériences de Negelein et Gerischer. Ici les bandes apparaissent d'une façon particulièrement belle et simple, correspondant exactement à ce que l'on observe in vitro sur des hémines. En aérobiose, on observe la forme ferrique du ferment, tandis que sa forme réduite apparaît en anaérobiose. On voit comment réagit la forme réduite avec l'oxyde de carbone et la forme ferrique avec l'acide cyanhydrique.

La position des bandes du ferment dans les azotobactères est intéressante. Tandis que la bande de longueur d'onde la plus grande du ferment réduit se trouve en général dans le jaune, dans le cas des azotobactères elle se trouve dans le rouge et correspond par conséquent à une trop grande longueur d'onde pour correspondre à la spirographishémine. Jusqu'ici on n'a trouvé de bande de la forme réduite dans le rouge que dans le cas des chlorophylle-hémines, c'est-à-dire les dérivés qu'on obtient lorsqu'on remplace le magnésium de la chlorophylle par du fer, et de préférence aussi après séparation du phytol.

Des bandes d'absorption situées dans le rouge ont été trouvées pour la première fois dans certaines bactéries par le Japonais Tamija, qui les a prises pour des raies de méthémoglobine. Keilin s'est aussi occupé récemment de ces bandes, mais il n'a pas observé leurs réactions avec l'oxyde de carbone et l'acide cyanhydrique.

Le cytochrome. — Nous considérons les trois chaînons 2 à 4 de notre schéma comme les trois composants du cytochrome de Keilin. Leur ordre dans la chaîne est arbitraire. De même que la combinaison 1, les trois suivantes sont aussi des combinaisons d'hémine, dont l'atome de fer passe de l'état ferreux à l'état ferrique et vice versa suivant que les conditions de vie sont aérobiques ou anaérobiques. La concentration du cytochrome dans les cellules est beaucoup plus grande que celle du ferment transporteur d'oxygène, de sorte que le spectroscope permet de déceler la présence du cytochrome dans des épaisseurs de suspensions cellulaires qui sont insuffisantes pour observer la moindre trace du ferment. Ceci explique le fait que le cytochrome fut découvert au spectroscope avant le ferment transporteur d'oxygène. Le

cytochrome ne réagit, dans la cellule vivante, ni avec l'oxyde de carbone, ni avec l'acide cyanhydrique, ce dont on peut se convaincre en examinant son spectre. Encore plus remarquable est l'indifférence du cytochrome à l'égard de l'oxygène moléculaire. Le cytochrome réduit ne fixe pas d'oxygène comme l'hémoglobine, et il ne s'oxyde pas à l'état ferrique par l'oxygène moléculaire. Ainsi donc, par son indifférence envers l'oxygène, l'oxyde de carbone et l'acide cyanhydrique, le cytochrome se distingue non seulement du ferment transporteur d'oxygène, mais aussi de presque tous les composés d'hémine que l'on connaît. Pour oxyder le cytochrome ferreux en cytochrome ferrique, on doit employer des agents d'oxydation plus énergétiques que l'oxygène moléculaire, par exemple l'eau oxygénée ou le ferricvanure de potassium. C'est ce que Keilin a découvert en 1925. Un autre agent d'oxydation, qui est plus fort également que l'oxygène moléculaire, c'est le fer ferrique du ferment transporteur d'oxygène. Si l'on bloque le ferment transporteur d'oxygène par CO ou HCN, il n'est plus possible d'oxyder le cytochrome dans la cellule vivante. On voit alors même en milieu oxygéné les bandes du cytochrome réduit. Si on libère ensuite le ferment en éliminant les substances inhibitrices du milieu, on voit disparaître les bandes du cytochrome réduit. En d'autres termes, dans la cellule vivante, le cytochrome est oxydé par le ferment transporteur d'oxygène. Cette notion intéressante est une synthèse des travaux de Keilin sur le cytochrome et des nôtres sur le ferment transporteur d'oxygène.

Donc, si dans les cellules qui respirent, le cytochrome est réduit par le substrat et réoxydé par le ferment transporteur d'oxygène, c'est qu'une voie au moins a été trouvée suivant laquelle le ferment réagit avec le substrat, par l'intermédiaire du cytochrome. Nous avons cherché à savoir si c'est le processus principal de la respiration ou seulement une voie secondaire.

Si A exprime l'oxygène total consommé par minute dans la respiration, on peut admettre l'équation suivante comme valable si le cytochrome constitue la voie principale de la respiration: dans laquelle C exprime la concentration d'un des composants du cytochrome, K la constante de vitesse de sa réduction et le facteur ¼ provient du fait que la transformation Ferri → Ferro est équivalente à la consommation de ¼ molécule d'oxygène. Voici donc deux grandeurs, la consommation d'oxygène et la transformation du cytochrome qui figurent d'une part dans une même équation, et qui peuvent être mesurées d'autre part par des méthodes indépendantes l'une de l'autre.

A, la quantité totale d'oxygène consommée par minute a été mesurée, selon la méthode manométrique habituelle, pour une suspension de levure. Erwin Haas a déterminé C et K pour cette même suspension, de la manière suivante : On éclaire une cuve remplie d'une suspension concentrée de levure avec une lumière de 550mu de longueur d'onde, ce qui est une région du spectre correspondante à une bande du cytochrome réduit. Sur la paroi opposée de la cuve se trouve une cellule photoélectrique dont le courant photoélectrique est enregistré, après amplification, au moyen d'un galvanomètre. Si l'on sature la suspension de cellules alternativement avec de l'oxygène, puis avec de l'azote, la bande de la forme réduite apparaît et disparaît alternativement. La suspension de cellules est donc alternativement transparente et opaque à la lumière de longueur d'onde 550m4, et l'on peut donc calculer la concentration du cytochrome dans les cellules d'après les différences d'intensité de la lumière transmise, étant donné que l'on connaît le coefficient d'absorption de solutions de cytochrome. Il se trouve que 1 mg de levure des boulangers contient environ un millième de millimètre cube de fer à l'état de cytochrome; cette façon d'exprimer la concentration du fer en millimètres cubes repose sur cette relation que i milliatomegramme de fer équivaut à 22 400mm2. Si l'on réfléchit qu'à 200, 1 mg de levure consomme en chiffres ronds 1 mm3 de O2 par minute, il faut admettre que le fer du cytochrome doit réagir environ 4000 fois par minute, si la respiration se fait par l'intermédiaire du cytochrome. Aussi la détermination de K, la fraction de cytochrome réagissant par minute, a-t-elle donné des difficultés pour cette raison.

On obtient K si l'on réussit à déterminer à deux moments diffé-

rents, t_0 et t, les deux concentrations différentes de cytochrome ferrique C_0 et C:

 $K = \frac{1}{t - t_0} \log \frac{C_0}{C}.$

Il est nécessaire toutefois d'exclure la possibilité de réoxydation du cytochrome par le ferment transporteur d'oxygène, pendant cette mesure. Étant donné l'intervalle de temps très court considéré dans cette détermination, il n'a pas été possible d'obtenir ce résultat au moyen d'un courant d'azote. Il fut toutefois possible d'inhiber remarquablement rapidement la réoxydation du cytochrome en faisant agir l'acide cyanhydrique. Si l'on ajoute une goutte d'acide evanhydrique à une suspension de cellules alimentée par un fort courant d'oxygène, le ferment transporteur est bloqué en une seconde à peu près et les bandes du cytochrome commencent à apparaître. On mesure alors photo-électriquement le degré d'obscurcissement du cytochrome à des temps to et t, en travaillant à oo et à de faibles concentrations, afin de ralentir le processus d'obscurcissement. Des degrés d'obscurcissement aux temps to et t découlent les concentrations de cytochrome ferrique à ces deux moments et de ces valeurs on déduit par calcul la constante de vitesse de la réduction du cytochrome.

Nous avons trouvé les valeurs suivantes :

A = 0,32^{mm²} de O₂ par minute et par centimètre cube de cellules de levure, à 0°;

C = 0,32^{mm³} de cytochrome par centimètre cube de cellules de levure :

$$K=4\bigg[\frac{t}{minutes}\bigg]~\dot{a}~o^{o}.$$

Si nous introduisons ces valeurs dans notre équation, nous obtenons

$$A = K.C\frac{1}{4},$$

$$0.32 = 4 \times 0.32 \times \frac{1}{4} = 0.32,$$

c'est-à-dire que la quantité d'oxygène consommé, mesurée manométriquement, et la quantité de cytochrome transformé, mesurée optiquement, concordent parfaitement. Ainsi la totalité de la respiration se fait par l'intermédiaire du cytochrome. Notre schéma de la respiration des cellules aérobies est donc démontré exact. Une variante de ce schéma serait :

$$O_2 \rightarrow Ferro \rightarrow Ferro, O_2 \xrightarrow{ferro} Ferro$$

où les trois composants du cytochrome ne se succéderaient pas l'un après l'autre, mais se brancheraient en parallèle l'un à côté de l'autre. Ce qui fait penser à ce nouveau schéma, c'est le chiffre 4 qui apparaît ici deux fois. D'une part, 1 molécule d'oxygène est nécessaire pour oxyder 4 atomes ferreux en atomes ferriques et d'autre part, le nombre des combinaisons du fer dans les cellules qui respirent est en général 4, notamment le ferment transporteur d'O₂ et les 3 composants du cytochrome. Mais alors il faudrait supprimer le facteur $\frac{1}{4}$ de notre équation, ce qui n'est pas possible d'après les données expérimentales.

Pour en finir avec ce que j'ai à dire au sujet du transport d'oxygène dans les cellules aérobies, je voudrais considérer la question de savoir pourquoi la nature ne se contente pas d'un composé du fer pour le transport de l'oxygène, mais exige l'action de plusieurs de ces composés.

La respiration de la matière vivante est, dans de larges limites, indépendante de la concentration d'oxygène aussi bien que de la concentration du substrat. Cette indépendance en ce qui concerne l'oxygène provient du fait que l'oxydation du composé 1 est rapide par rapport à sa réduction, de sorte que dans les cellules qui respirent, presque tout le fer du composé 1 se trouve sous la forme ferrique. Si le fer ferrique 1 réagissait directement avec le substrat, la respiration serait certainement indépendante de la concentration de l'oxygène, mais non pas de la concentration du substrat. Si par contre un deuxième composé du fer est intercalé entre le composé 1 et le substrat, il devient possible de régler le rythme de la respiration du côté du substrat; car la respiration atteint un rythme maximal, ne pouvant donc jamais être dépassé, lorsque tout le fer du composé 1 se trouve sous sa forme ferrique et tout le fer du composé 2 sous sa forme réduite.

En fait, on voit que ceci est réalisé dans des cellules qui respirent en présence de grandes quantités de substrat. On voit alors les bandes du cytochrome réduit dans ces cellules, non seulement en anaérobiose, mais aussi en présence d'oxygène.

Je ne crois pas que ceci tranche la question, mais il est vraisemblable que la subdivision de l'énergie que libère la respiration en petites fractions est propice à l'objet même de la respiration dans la nature : la transformation d'énergie chimique en travail.

Le ferment jaune. — L'existence dans les cellules de transporteurs d'oxygène, qui ne sont pas des combinaisons d'hémines, fut soupçonnée à l'occasion des manifestations observées dans des extraits cellulaires. Ainsi le jus de presse de levure possède une respiration restreinte en comparaison de celle des cellules intactes; de plus, elle n'est pas entravée par l'oxyde de carbone ou l'acide cyanhydrique; et il en est ainsi, malgré que la respiration des cellules se fasse par l'intermédiaire d'hémines et qu'elle soit presque complètement inhibée par CO et HCN.

Les exemples les plus nets de respiration sans le concours d'hémines et d'ailleurs aussi sans fer, je tiens à l'ajouter tout de suite, sont donnés par certaines bactéries cultivées anaérobiquement, par exemple par les bactéries lactiques cultivées en anaérobiose.

Nous négligerons tout d'abord la signification physiologique de cette respiration. Chimiquement, elle est comparable à la respiration des cellules aérobies, en ce sens qu'elle détermine une combustion complète du glucose avec formation de la quantité d'acide carbonique que le calcul prévoit.

Meyerhof et Finkle ont découvert que la respiration anaérobie des bactéries lactiques n'est pas entravée par l'acide cyanhydrique; c'est A. Bertho et W. Glück qui découvrirent qu'elle n'est pas non plus inhibée par l'oxyde de carbone. Ces derniers trouvèrent en outre que dans ce cas, différent en cela de celui des cellules aérobiques, il se forme une molécule d'eau oxygénée par molécule d'oxygène consommé. On peut démontrer l'absence d'hémines dans ces bactéries, en en observant une suspension concentrée en lumière transmise; celle-ci est presque blanche, tandis que la lumière qui a traversé une suspension de levure est rouge.

En examinant de plus près ces transports d'oxygène se faisant sans le concours de fer, nous avons découvert, avec Walter Christian, un ferment dont les solutions sont jaunes. A l'examen spectroscopique on voit deux bandes d'absorptions, une dans le bleu à 465^{mµ} et une dans le bleu vert, à 495^{mµ}.

Le ferment jaune consiste en un support colloïdal et un groupement actif qui y est lié, un pigment jaune. Quand le ferment transporte de l'oxygène, le pigment jaune est réduit en leucopigment par adjonction de deux atomes d'hydrogène, puis est réoxydé par l'oxygène moléculaire en pigment coloré, ce qui fait qu'il se forme une molécule d'eau oxygénée par molécule d'oxygène disparue.

Hugo Theorell, qui travaille actuellement à Dahlem, a établi depuis peu que le support colloïdal du ferment est de nature protéique et contient environ 16 pour 100 d'azote.

En supposant qu'une molécule de ferment contienne une molécule de pigment jaune, Theorell a calculé que le poids moléculaire du ferment doit être d'environ 80 000.

Si l'on traite le ferment par l'alcool méthylique chaud (hydroalcoolique), le groupement actif se sépare de la protéine et entre en solution en donnant une fluorescence verte. En comparaison avec le ferment, le groupe actif libre n'a aucune valeur catalytique.

On peut, sans modifier son spectre, transformer le pigment qui ne passe de l'eau dans aucun solvant organique, en un dérivé soluble dans le chloroforme, si l'on éclaire sa solution alcaline avec une lampe à filament métallique. Après exposition à la lumière, on acidifie, on extrait au chloroforme et l'on obtient ainsi le « photo-dérivé » qui cristallise facilement dans le chloroforme et dans l'eau.

Le photo-dérivé a la formule brute C_{13} H_{12} N_4 O_2 . Si on le chauffe avec un alcali, il se forme une molècule d'urée et une nouvelle substance cristallisant bien et qui possède, d'après nos analyses, la formule $C_9H_{10}N_2O_2$ et, d'après R. Kuhn, la formule $C_{12}H_{12}N_2O_3$.

R. Kuhn et Th. Wagner-Jauregg, qui ont pris part à ces recherches après la découverte du pigment jaune, ont isolé celui-ci du lait; ils ont obtenu non seulement son photo-dérivé, mais aussi à l'état cristallisé le pigment naturel non transformé par la lumière. D'après eux, la formule brute du pigment naturel serait C₁₇H₂₀N₄O₆; ainsi sous l'action de la lumière il se séparerait un fragment C₄H₈O₄. Kuhn et Wagner-Jauregg ont en outre trouvé le fait intéressant que le pigment jaune, c'est-à-dire le groupement actif d'un ferment, est une vitamine, à savoir la vitamine B₂.

Kuhn et Wagner-Jauregg, de même que Ellinger et Koschara, sont d'avis que dans la nature il n'y a pas qu'un seul pigment, dont le spectre soit celui du groupement actif du ferment jaune, mais que beaucoup sont dans ce cas.

Kuhn appelle ces pigments les « Flavines »; Ellinger leur donne le nom de « Lyochromes ». Il semble cependant que les flavines et les lyochromes se réduisent peu à peu au seul groupement actif du ferment jaune dont le photo-dérivé était déjà décrit lorsque les flavines et les lyochromes furent découverts.

Fonctions du ferment jaune. — Le ferment jaune agit comme transporteur d'oxygène dans des liquides d'extraction de cellules les plus diverses; et, dans ces liquides, le pigment est réduit et réoxydé environ 100 fois par minute; ainsi une molécule de pigment transporte par minute environ 100 molécules d'oxygène. La respiration du jus de presse de levure mentionnée plus haut n'est rien d'autre qu'un transport d'oxygène par l'intermédiaire du ferment jaune.

Je ne désirerais pas m'étendre davantage sur l'activité du ferment dans les extraits cellulaires, car des recherches sur de tels extraits ne sont jamais satisfaisantes du point de vue physiologique. Je préfère décrire le rôle du ferment dans la respiration des cellules intactes.

Une culture anaérobie de bactéries lactiques contient jusqu'à 60 à 80 mg de pigment jaune par kilo (calculé sans le support colloïdal), On peut voir le pigment dans les bactéries lorsqu'on examine en lumière transmise deux suspensions dont l'une est saturée d'oxygène et dont l'autre n'en contient pas. La lumière qui a traversé la suspension sans oxygène est presque blanche, tandis que celle qui a traversé la suspension saturée d'oxygène est jaunâtre.

Si l'on détermine le spectre du pigment dans la suspension jaune saturée d'oxygène on trouve le spectre du ferment jaune qui est donc réduit et réoxydé, par l'oxygène dans les bactèries lactiques vivantes, en d'autres termes, qui y sert de transporteur d'oxygène. La question de savoir si le ferment transporte la totalité de l'oxygène consommé par la respiration ou s'il n'en transporte qu'une partie ne peut être tranchée que par des recherches quantitatives.

Si A exprime de nouveau la quantité totale d'oxygène consommé par unité de volume et de temps; C la concentration du pigment jaune et K la constante de vitesse de la réduction du pigment, on a

$$A = K.C,$$

c'est-à-dire que la respiration doit être égale à la transformation du pigment, si la respiration des bactéries se fait entièrement par l'intermédiaire du ferment jaune. On voit qu'ici manque le facteur 1/4 par lequel nous devions multiplier la valeur K. C exprimant la transformation du pigment, lors de l'expérience correspondant aux cellules aérobies. Alors qu'une molécule de cytochrome réduit a besoin de 1/4 de molécule d'oxygène pour passer à la forme ferrique, le passage du leucoferment en ferment jaune nécessite une molécule entière d'oxygène, d'après l'équation

$$O_2 + \frac{H}{H} F = H_2 O_2 + F$$
.

C.K, la valeur exprimant la transformation du pigment dans les bactéries lactiques au cours de la respiration, fut mesurée par Erwin Haas de la même manière que dans le cas de la transformation du cytochrome de la levure, c'est-à-dire par des mesures photoélectriques de la variation de perméabilité à la lumière des suspensions de bactéries lactiques au cours de la respiration. La longueur d'onde du rayon incident correspondait cette fois à 460^{mp}, parce que le ferment jaune absorbe beaucoup de lumière dans cette région du spectre. Si le ferment est réduit dans les cellules, celles-ci laissent passer la lumière, car le leuco-ferment n'est pas absorbant pour la longueur d'onde 460^{mp}. Pour les mesures de la constante de vitesse K, une difficulté s'est présentée de nouveau, celle d'obtenir à un moment déterminé le ferment sous sa forme oxydée et d'exclure aussi, à partir de ce même moment, les possibilités de réoxydation ultérieure du ferment.

Nous avons procédé, dans ce but, de la manière suivante :

Nous avons ajouté à une suspension de bactéries dépourvue d'oxygène et dans laquelle le ferment se trouve sous sa forme réduite de leuco-ferment une quantité de bleu de méthylène équivalente à la quantité de ferment présente. (La solution de bleu de méthylène étant elle aussi dépourvue d'oxygène.) Le bleu de méthylène oxyde alors le leuco-ferment instantanément et complètement en ferment jaune, suivant l'équation :

Bleu de méthylène + leuco-ferment = leuco-dérivé du bleu de méthylène + ferment jaune.

La suspension de cellules, qui était blanche jusqu'ici, devient jaune par addition de bleu de méthylène, et ensuite elle se décolore de nouveau dans la mesure où le ferment jaune est réduit. La vitesse avec laquelle s'effectuent ces changements de couleurs est mesurée photo-électriquement et d'après cela on calcule la constante de vitesse K de la réduction du ferment.

Erwin Haas a trouvé de la sorte :

A à + 10 = 1,0mm² de O2 par minute et par centimètre cube de cellules;

K à
$$+ 1^0 = 0.9 \left[\frac{1}{\text{minute}} \right]$$
;

C = 1,35mm8 de pigment par centimètre cube de cellules.

Si nous introduisons ces valeurs dans notre équation nous avons :

$$A = K \times C$$

1,0 0,9 × 1,35 = 1,2,

c'est-à-dire que, dans les limites d'erreurs expérimentales, la valeur de A mesurée manométriquement est égale à la quantité de pigment réagissant mesurée optiquement; ou bien, la quantité totale d'oxygène consommé par la respiration des bactéries lactiques est transportée par le ferment jaune. Au lieu du schéma de la respiration des cellules aérobies, on a cette fois le schéma suivant :

 $O_2 \rightarrow leuco-ferment \rightarrow ferment jaune \rightarrow ... \rightarrow substrat.$

Respiration sans oxygène. — Le fait que le bleu de méthylène oxyde rapidement et complètement le leuco-ferment en sa forme

jaune est d'importance dans le problème si discuté de la respiration sans oxygène. Il n'est pas étonnant qu'après avoir empêché la formation de fer ferrique dans des cellules qui respirent en enlevant l'oxygène, on puisse cependant provoquer des oxydations si l'on ajoute à ces cellules un autre agent d'oxydation, le bleu de méthylène. Mais il est remarquable qu'il existe des cas, ainsi que l'a montré Wieland, où la respiration avec consommation d'oxygène et où la respiration sans consommation d'oxygène, mais avec intervention de bleu de méthylène, ont la même importance quantitativement, c'est-à-dire donc des cas où par unité de temps il y a autant de bleu de méthylène réduit en anaérobiose que d'oxygène consommé en aérobiose.

La concordance entre la respiration avec oxygène et celle sans oxygène aux dépens du bleu de méthylène est particulièrement bonne dans le cas des bactéries lactiques en culture anaérobique. Si la respiration avec oxygène de ces bactéries est indépendante de la pression d'oxygène, et c'est le cas dans les conditions habituelles d'expérience, alors ce qui conditionne la vitesse de la réaction ce n'est pas l'oxydation du leuco-ferment, mais la réduction du ferment jaune.

Si l'on remplace l'oxygène par le bleu de méthylène, c'est ce dernier qui oxyde le leuco-ferment, au lieu que ce soit l'oxygène. Dans ce cas-ci également ce n'est pas l'oxydation du leuco-ferment, mais bien la réduction du ferment jaune qui conditionne la vitesse de la respiration. Dans les deux cas, c'est donc la même réaction chimique dont dépend la vitesse globale, c'est-à-dire la réduction du ferment jaune par le substrat. La solution du problème est donc celle-ci : en présence d'oxygène ou en son absence, mais alors avec intervention de bleu de méthylène, on a deux agents différents d'oxydation en ce qui concerne le bilan global des échanges; mais dans les deux cas, l'agent oxydant qui réagit directement avec le substrat est le même, c'est le ferment jaune.

Les choses se présentent tout à fait différemment dans les cellules aérobies, contenant certes aussi du ferment jaune, mais dont la respiration se fait essentiellement par l'intermédiaire du système du fer.

Ici il n'est pas question d'une concordance entre la respiration avec oxygène et celle sans oxygène. Chez les bactéries acétiques la respiration sans oxygène aux dépens du bleu de méthylène s'élève au maximum, d'après Albert Reid, à 3 pour 100 de la respiration aérobie.

Ferment jaune dans les cellules aérobies. - J'ai déjà indiqué, et cela est très remarquable, que le ferment jaune se trouve aussi dans les cellules aérobies et dans toutes celles qui ont été étudiées jusqu'ici, qui transportent cependant leur oxygène par le fer des hémines. Nous nous sommes demandé si le ferment jaune des cellules aérobies ne faisait pas éventuellement partie de la chaîne des combinaisons du fer, et si par exemple le dernier atome ferrique de la chaîne, au lieu d'être réduit par le substrat, ne l'était pas, au contraire, par la forme incolore du ferment jaune. Mais alors, dans les cellules aérobies empoisonnées par de l'acide cyanhydrique, l'oxydation du ferment jaune devrait être inhibée, ce qui n'est pas le cas d'après des recherches photoélectriques sur la levure. Si dans la levure des boulangers on bloque le système du fer par addition d'acide cyanhydrique de telle facon, par exemple, que pour les longueurs d'onde correspondant aux bandes du cytochrome on ne trouve plus de différence de transparence à la lumière tant en aérobiose qu'en anaérobiose, il subsiste cependant une variation de perméabilité à la lumière, lorsque l'examen se fait au moven d'un rayon incident de longueur d'onde correspondant à une bande d'absorption du ferment jaune et lorsqu'on alterne les conditions d'aérobiose et d'anaérobiose. Ceci montre que dans les cellules aérobies le ferment jaune n'est pas lié au système du fer; il s'y trouve indépendant de celui-ci. De l'oxygène est donc transporté suivant cette voie secondaire, mais en quantités minimes par rapport à celles qui réagissent par la voie du fer. Dans la levure des boulangers c'est environ 0,5 pour 100, dans les bactéries acétiques 0,1 pour 100 de l'oxygène respiré qui passe par le ferment jaune.

Si la consommation d'oxygène par la voie du ferment jaune est quantitativement négligeable, comme c'est le cas dans les cellules aérobies, ou non physiologique, comme c'est le cas dans les cellules anaérobies, c'est que le transport de l'oxygène ne peut pas être la fonction physiologique du ferment jaune. Nous avons donc pensé que la fonction du ferment jaune concerne la fermentation, mais nous ne pouvons rien apporter de plus comme argument en faveur de cette thèse que le fait d'avoir trouvé le ferment jaune en quantités particulièrement grandes dans des cellules en fermentation.

Le problème de la respiration. — Dans les deux schémas de la respiration, quelques points se trouvent figurés, d'une part entre le dernier atome de fer et le substrat, d'autre part entre ferment jaune et le substrat, respectivement. Ces points signifient qu'il existe là un domaine encore inexploré. Ni le fer ferrique, ni le ferment jaune ne sont réduits directement dans les cellules qui respirent, par l'acide lactique, le sucre ou l'alcool; pour que cette réduction ait lieu il doit exister encore, outre le substrat, d'autres ferments et coferments. Le problème actuel de la respiration réside dans la recherche de la nature chimique de ces catalyseurs.

DISCUSSION DU RAPPORT DE M. WARBURG.

Ce rapport est présenté par M. Meyerhof, M. Warburg étant absent; M. Meyerhof laisse toutefois à M. Kuhn le soin de fournir certaines indications en ce qui concerne le ferment jaune.

M. Kunn. — Le ferment jaune peut être scindé en une matière protéique et un groupement prosthétique jaune, soit sous l'influence de la chaleur, soit sous l'influence d'acides minéraux à froid. En soumettant ce groupement prosthétique à l'action de la lumière, en solution alcaline, M. O. Warburg l'a décomposé en une matière colorée, cristallisable et soluble dans le chloroforme de formule C18H12N4O2. Le groupement prosthétique luimême est, ainsi que nous l'avons observé, identique à la vitamine B, que M. Goldberger a découvert en 1926 aux États-Unis. La vitamine B2, isolée à l'état cristallisé, a pour composition C17H20N4O6. Cette molécule contient quatre atomes de carbone et quatre groupements OH acétylables de plus que la matière colorée C13H19N4O9. Au cours de ces dernières années, nous avons pu établir, tant par analyse que par synthèse, que la constitution du corps coloré C13H12N4O2 correspond à la formule (I):

(1), 6.7.9-Triméthylflavine (C, H, N, O,).

CINQUIÈME CONSEIL DE CHIMIE.

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2-(\text{CHOH})_3-\text{CH}_2\,\text{OH} \\ \\ \text{H}_3\,\text{C} \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{N} \\ \end{array} + 2\,\text{H} \\ \end{array}$$

(II). Lactoflavine (6.7-Diměthyl-9-tětraoxyamylflavine) $(C_{1}, H_{\infty}N_{4}\,O_{6}).$

$$\Rightarrow \begin{array}{c} H_{2}G \\ \\ H_{3}G \\ \\ \end{array} \begin{array}{c} N \\ \\ N \\ \\ \end{array} \begin{array}{c} CH_{2}-(CHOH)_{3}-CH_{2}OH \\ \\ N \\ \\ \\ \end{array}$$

(III). Leuco-dérivé.

Quant à la vitamine B₂ (lactoflavine), sa formule développée la plus probable, d'après nos travaux, est représentée ci-dessus (II) et son leuco-dérivé (III), C₁₇H₂₂N₄O₆ résulté de l'addition de deux atomes d'hydrogène éventuellement en 2 et 10, bien que la possibilité d'une addition d'hydrogène (en 1.4) sur les deux atomes d'azote en 1 et 10 ne soit pas exclue.

Pour que le ferment jaune puisse déshydrogéner l'acide hexosemonophosphorique, il faut, d'après M. O. Warburg, la présence d'un ferment intermédiaire incolore ainsi qu'un coferment.

Mon collaborateur, M. Th. Wagner-Jauregg, a trouvé que la lactoflavine est capable de jouer dans divers systèmes anaérobies le même rôle que peut y jouer le bleu de méthylène, ainsi que M. Thunberg l'a montré. Il y a notamment décoloration de la lactoflavine et l'agitation à l'air fait réapparaître la couleur de la flavine. Or il est très remarquable que cette réaction ne se produit, ainsi que M. Wagner-Jauregg l'a signalé, qu'en présence d'une flavine combinée à une protéine (ferment jaune). Ceci peut être mis en évidence d'une façon particulièrement nette au moyen d'acide malique gauche comme substrat.

La déhydrase de l'acide malique additionnée de coferment ne

décolore le bleu de méthylène qu'en présence du ferment jaune. D'après un travail récemment paru de MM. H. von Euler et E. Adler, la déshydrogénation de l'alcool éthylique par le bleu de méthylène nécessite la présence du ferment jaune en même temps que du coferment.

Le coferment extrait des globules rouges de cheval ou de la levure (cozymase) et le ferment jaune (de la levure) agissent également bien quelle que soit la nature du substrat; leur action n'est pas spécifique. La spécificité de la déshydrogénation enzymatique ne dépend que des ferments intermédiaires (déshydrases). Ceux-ci ne sont pas capables de se remplacer mutuellement dans les cas des trois substrats examinés jusqu'ici, notamment l'acide hexose-monophosphorique, l'alcool éthylique et l'acide malique gauche. Dans ces systèmes compliqués, seuls les fermentsintermédiaires (déshydrases) réagissent spécifiquement avec les substrats dont l'hydrogène est finalement transmis à l'oxygène moléculaire O₂ par l'intermédiaire du ferment jaune non spécifique, avec formation de H₄O₂.

M. Wurmser. — M. Warburg suggère que l'existence de plusieurs composés du fer agissant comme transporteurs est propice à la transformation de l'énergie chimique en travail. Quand on cherche à préciser cette idée, on voit mieux le rôle de la multiplicité des catalyseurs dans le cas des déshydrases que dans celui des composés du fer.

Il y a essentiellement deux sortes de travail effectué dans les cellules aux dépens des oxydations : le travail mécanique et le travail chimique, c'est-à-dire les synthèses. Les recherches de M. Meyerhof permettent de ramener le premier au second puisque les oxydations servent, dans le muscle, à reformer les corps qui ont été transformés au cours de la contraction. On a donc finalement à considérer une seule sorte de travail : le travail chimique.

Ce travail chimique est effectué au moyen d'oxydoréductions. On en connaît deux types, les oxydoréductions avec et sans intervention d'oxygène moléculaire. Ces dernières sont catalysées par des diastases, les déshydrases dont M. Thunberg principalement a montré la multiplicité, et par des corps intermédiaires, dont fait partie le « ferment jaune » de M. Warburg, et dont il sera question dans le rapport sur les oxydoréductions. Ici le rôle de la multiplicité des catalyseurs est évident puisqu'il permet la mise en réaction de divers substrats.

Dans le cas des oxydoréductions où l'oxygène intervient, par exemple dans le cas du cycle de réactions connu sous le nom de réaction de Pasteur-Meyerhof, on voit bien le rôle des composés du fer comme transporteurs; mais pour que leur nombre d'ailleurs restreint soit favorable à une utilisation de l'énergie chimique en travail, il faudrait, semble-t-il, admettre que ces composés ne sont pas seulement des transporteurs, mais bien des catalyseurs spécifiques. Il faudrait admettre, dans l'exemple choisi, que c'est un de ces composés qui permet la transformation d'une molécule d'acide lactique en présence d'une autre molécule de cet acide ou de glucose. N'y a-t-il pas plutôt ici encore, à côté du transporteur, une diastase jouant un rôle analogue à celui des déshydrases dans les oxydoréductions sans oxygène libre?

M. Меуевног. — Jusqu'ici on n'a pas réussi à séparer les fonctions du ferment jaune de celles des ferments héminiques en ce qui concerne les différentes étapes du processus respiratoire. Ainsi, d'après M. Warburg, la réaction de Pasteur, par exemple, est inhibée par l'éthylcarbylamine et doit donc être catalysée par un système héminique. D'autre part, dans mon laboratoire, M. Laser a montré que l'addition de lactoflavine à des tissus en voie de croissance activait très fortement cette même réaction de Pasteur.

M. Thunserg. — I. La nomenclature de M. Warburg n'est pas adéquate :

a. Pourquoi désigne-t-il du nom de transport et de transporteur d'oxygène ce qui est en réalité un transport ou un transporteur d'hydrogène? Ainsi, à la page 316 de son rapport, il indique nettement que le ferment jaune est susceptible de fixer l'hydrogène d'une façon réversible. Il considère néanmoins cette substance comme un transporteur d'oxygène. De même, le bleu de méthylène qui ne fixe jamais d'oxygène, mais est capable de capter et de céder facilement de l'hydrogène, M. Warburg le désigne également du nom de transporteur d'oxygène.

b. Dans d'autres cas il assimile à un transport d'oxygène ce qui est en réalité un transfert d'électrons, comme par exemple la réaction

Fe++ -> Fe++++ e.

c. M. Warburg semble considérer comme dépourvues de sens les expressions « activation de l'hydrogène » et « activation du substrat » qui sont utilisées par M. Wieland. Ces expressions rendent cependant compte de la façon la plus simple du phénomène qui a réellement lieu, à savoir que certaines molécules organiques déterminées cèdent, sous l'action de ferments spécifiques, à un accepteur approprié, de l'hydrogène sous une forme active.

L'école de M. Warburg emploie l'expression « préparation » de la substance à oxyder. Cette expression est bonne en ellemème. Mais il convient de remarquer que les molécules organiques peuvent être préparées pour l'oxydation de diverses manières, notamment par scission hydrolytique, par phosphorylisation, et ainsi de suite. L'expression « préparation » ne fait donc pas double emploi avec celles d'activation de l'hydrogène et d'activation du substrat. On doit l'employer précisément pour désigner des cas déterminés de préparation.

d. Il n'est pas douteux que quelques-uns des enzymes appelés par M. Warburg « ferments intermédiaires » sont identiques à ce que l'on désigne, d'après M. Wieland, du nom de déshydrase. Pourquoi M. Warburg évite-t-il cette dernière nomenclature à laquelle on s'est déjà accoutumé?

II. L'existence du ferment I de M. Warburg (ferment à base de fer) n'est pas encore tout à fait établie. Les preuves indirectes qui en ont été données ne sont pas décisives. Les arguments pour et contre l'hypothèse de son existence doivent être confrontés et examinés de près. Les diverses hypothèses accessoires faites écartent bien certaines difficultés, mais en créent d'autres. M. Warburg admet, pour le moment, une action combinée de son ferment I et du système à base de cytochrome. Ceci est assez difficile à soutenir étant donné que le ferment I de M. Warburg, s'il existe, se trouve toujours en très petites quantités, sa concentration étant égale à peu près au 1/30° de celle du cytochrome, et cette difficulté subsiste même si l'on admet que le ferment de M. Warburg

oscille très rapidement entre sa forme réduite et sa forme oxydée. D'après la théorie de M. Warburg, les substances entrant en jeu dans ces réactions sont des composés à poids moléculaire élevé, de nature colloïdale, probablement fixées par adsorption; la possibilité qu'une telle chaîne matérielle puisse fonctionner rapidement se conçoit difficilement.

M. Меуевног. — Le terme déshydrogénation ne peut être utilisé que pour représenter le transfert de O₂ par le ferment jaune, qui se poursuit selon le processus

$$F {\stackrel{H}{\diagdown}}_H + O_2 \ \rightarrow \ F + H_2 O_2,$$

mais ce terme ne s'applique pas aux oxydations par le ferment à base de fer. De toute façon, dans les deux cas, il y a transport d'oxygène sur le carbone et sur l'hydrogène. Les propriétés du ferment à base de fer découvertes par M. Warburg permettent d'expliquer le mécanisme des phénomènes étudiés, tandis que la question de savoir s'il faut les désigner du nom d'oxydation ou de déshydrogénation est une simple question de terminologie, car toute réaction d'oxydation dans laquelle la molécule d'eau intervient peut être considérée comme un arrachement d'hydrogène. Il faut évidemment que l'interaction entre la forme oxydée du ferment respiratoire donnatrice d'oxygène et la forme réduite de la molécule acceptrice de cytochrome I, etc., se fasse par contact immédiat, car si l'oxygène activé devait diffuser de l'une à l'autre, il repasserait, en cours de route, à l'état moléculaire.

M. GÉRARD. — Une question, traitée à titre secondaire dans le beau rapport de M. Warburg, et à laquelle M. Thunberg a fait également allusion, est particulièrement intéressante au point de vue physiologique. Elle concerne la vitesse de la respiration cellulaire et le fait que cette vitesse est, dans de larges limites, indépendante des concentrations de l'oxygène et du substrat. Remarquons, cependant, que dans le cas de certaines bactéries, et tout particulièrement dans le cas du coccus sarcina lutea, le rythme de la respiration dépend de la pression

partielle de l'oxygène. Mais, de toute façon, le suggestion intéressante de M. Warburg qui consiste à expliquer les phénomènes concernant la vitesse de la respiration en se basant sur l'existence de plusieurs catalyseurs cellulaires branchés en chaîne dans leur action, rencontre des difficultés; l'une des plus importantes consiste en ceci, que de nombreuses cellules sont capables d'augmenter brusquement leur consommation d'oxygène dans le rapport de i à 10, en passant du rythme constant de leur état de repos à celui de leur activité. Ceci semblerait impossible si le ferment respiratoire était constamment maintenu à l'état oxydé dans la cellule et le cytochrome au contraire constamment à l'état réduit; les vitesses de réduction de l'un et d'oxydation de l'autre seraient déterminantes dans le contrôle de la marche du processus global. Il semble plutôt qu'un facteur au delà du cytochrome soit essentiel à ce sujet, auquel cas le rôle de ce pigment doit concerner autre chose que la régulation de l'oxydation du substrat.

Une augmentation des oxydations pourrait s'expliquer soit par une plus grande disponibilité du substrat à l'égard de l'enzyme. soit par une augmentation d'activité de l'un ou de l'autre. La première éventualité pourrait avoir lieu par la libération de substances adsorbées aux surfaces ou séparées par des membranes et il y a beaucoup d'indications du fait que certaines destructions structurales s'accompagnent d'activation cellulaire. Il est intéressant de remarquer à ce sujet que le coefficient de température d'œufs d'oursin marin non fécondés est supérieur à 4 et qu'il tombe à 2 à la suite d'une cytolyse ou d'une fécondation. Nous avons suggéré que dans l'œuf non fécondé, le rythme de la respiration pouvait être contrôle par le degré d'adsorption, tandis que sinon c'étaient les facteurs habituels concernant les réactions en milieu homogène qui devaient intervenir (voir notamment les travaux de Rünnströmm). Le second mode de contrôle concernerait l'activité et la quantité de catalyseurs ou de substrat. L'accroissement de l'activité du substrat devrait résulter d'une altération préalable soit de l'activité enzymatique, soit de la disponibilité du substrat. Je ne pense pas qu'il y ait des indications de l'existence de brusques changements dans la quantité de catalyseur d'oxydation contenu dans la cellule, bien que les

nombreux cas connus de proenzymes, de prohormones et de provitamines suggèrent au moins la possibilité de brusques accroissements de l'activité d'enzymes; mais il se produit plus probablement une augmentation de l'activité du système catalytique par suite d'un changement dans le degré de dispersion des supports protéiques ou dans la concentration d'autres constituants cellulaires. Les extraits cellulaires qui, même en dehors de leur teneur en coenzyme, sont susceptibles d'augmenter la consommation d'oxygène d'autres cellules sont bien connus, et M. Karash et moi avons trouvé des inhibiteurs spécifiques de l'oxydation de l'acide thioglycolique dans des extraits de tissus. L'extrait de muscle inhibe la catalyse par le fer, l'extrait de foie s'oppose à l'action du cuivre (l'action inhibitrice de divers extraits de foie paraît varier comme leur action thérapeutique dans les cas d'anémie pernicieuse).

La respiration de n'importe quelle cellule, qui est maintenue constante normalement, peut donc s'accroître brusquement quand le système catalytique devient actif ou le substrat mieux disponible. En dernière analyse, l'action régulatrice est liée à la complexité de l'organisation chimique et structurale de la cellule et à la sensibilité de cette dernière aux influences extérieures. L'utilité d'une série de termes de passage dans la chaîne d'oxydation doit être recherchée ailleurs. Peut-être est-elle bien en relation avec la transformation de l'énergie chimique en travail.

M. Меуевног. — Nous ne savons évidemment pas quelles sont les circonstances qui dans chaque cas déterminent la vitesse d'oxydation; ainsi M. Paal a trouvé dans mon laboratoire que l'addition de thyronine (thyroxine privée d'iode) pouvait tripler l'activité respiratoire du foie de mammifères. D'un autre côté, dans le cas du système au ferment jaune de M. Warburg, on peut augmenter la vitesse de la respiration dans une large mesure par enrichissement du système en ferments « intermédiaires » et en coferment. Cependant il n'y a actuellement aucune théorie générale de ces phénomènes.

M. Neuberg. — Il est nécessaire d'établir si les oxydations ou déshydrogénations qui se produisent dans les systèmes contenant du ferment jaune et du coferment, un ferment « intermédiaire » et un substrat tel que l'acide hexose-monophosphorique, l'alcool éthylique ou l'acide malique, donnent naissance à des produits intermédiaires tels que l'acide pyruvique, l'acétaldéhyde ou l'acide oxalacétique (CO OH — CH₂ — CO — CO OH). Si tel était le cas, on pourrait comprendre qu'une oxydation puisse conduire aux produits finaux de la respiration (CO₂ et H₂O). Sinon on pourrait admettre, au moins en ce qui concerne l'acide hexosemonophosphorique, qu'un premier produit d'oxydation inconnu est finalement oxydé par le ferment principal à base de fer, de M. Warburg.

M. Kuhn. — Jusqu'ici on n'a encore jamais pu isoler des produits intermédiaires dans cette réaction. Les quantités d'oxygène consommées sont généralement extrêmement petites.

M. Bigwood. — Dans la théorie de M. Warburg, comme dans celle de M. Keilin, le cytochrome constitue, dans le mécanisme de la respiration cellulaire, un agent intermédiaire entre l'oxygène moléculaire et la matière organique à oxyder (substrat). Le schéma suivant s'applique aux deux théories :

(1)
$$O_2 \xrightarrow{1} \text{cytochrome} \xrightarrow{H} \text{substrat.}$$

Dans une première étape, l'oxygène oxyde le cytochrome (I); dans une seconde étape, l'oxy-cytochrome oxyde à son tour le substrat (II); l'oxy-cytochrome est réduit à cette occasion et peut servir de nouveau à la consommation d'une nouvelle quantité d'oxygène; et ainsi de suite.

D'après M. Warburg, le processus aérobique de la première étape est assuré par une hémine à laquelle il a réservé le nom de « ferment transporteur d'oxygène ». M. Keilin au contraire appelle « oxydase » le système fermentaire catalysant cette même réaction; il lui réserve également le terme indophénol-oxydase parce que ce ferment catalyse aussi, en aérobiose, l'oxydation de la paraphénylènediamine et le réactif de Nadi; ces deux systèmes fermentaires de MM. Warburg et Keilin se caractérisent par le fait qu'ils sont bloqués par les mêmes agents inhibiteurs (CO, H CN) et ils sont tous deux thermolabiles. Rien ne s'oppose d'une façon foncière à admettre que ces deux systèmes se confondent.

Quant à la seconde étape (oxydation du substrat par le cytochrome oxvdé). M. Warburg la représente dans son schéma par quelques points; il en parle comme d'un domaine actuellement inexploré; il admet qu'il doit s'agir d'un processus fermentaire très complexe, encore inconnu. Or, une grande partie des travaux de M. Keilin se rapporte précisément à cette seconde étape, M. Keilin a montré, en effet, qu'il s'agit d'un processus anaérobique: l'oxydation du substrat consisterait en une déshydrogénation, l'accepteur d'hydrogène étant le cytochrome oxydé et le ferment catalysant ce transfert d'hydrogène appartiendrait au groupe des déshydrases. Cette conception repose essentiellement sur le fait que le système fermentaire de cette seconde étape est anaérobique, particulièrement thermolabile et bloqué par les narcotiques du groupe des uréthanes et que ces derniers agents sont connus comme inhibiteurs d'autres réactions de déshydrogénation intracellulaires dans lesquelles le bleu de méthylène peut jouer le rôle d'accepteur d'hydrogène. En présence d'oxygène, le cytochrome oxydé jouerait donc, grâce au concours des deux systèmes fermentaires, déshydrase et oxydase, le même rôle que celui que joue le bleu de méthylène, accepteur d'hydrogène autoxydable, en présence du seul système fermentaire de la déshydrase. Si, dans le cas du cytochrome, il faut le système oxydase en plus du système des déshydrases, c'est parce que l'oxydation du cytochrome par l'oxygène moléculaire a besoin d'être catalysée pour être efficace. En effet, MM. Warburg et Keilin considèrent tous deux que le evtochrome C n'est pas du tout spontanément oxydable à l'air en milieu neutre; il ne le deviendrait qu'en présence du ferment transporteur si nous nous exprimons dans le langage de M. Warburg, ou bien grâce au concours de l'indophénoloxydase si nous employons au contraire le langage de M. Keilin. Toutefois, nous avons réalisé avec MM. J. Thomas et D. Wolfers une préparation de cytochrome C isolé qui est autoxydable in vitro en milieu neutre (1). La préparation s'obtient par dialyse, jusqu'à la neutralité, d'un échantillon alcalin de cytochrome C, extrait de la levure des boulangers, soit par le procédé de Keilin, soit par notre méthode. La réaction est réversible; elle peut être répétée

⁽¹⁾ C. R. de la Soc. de Biol., 117, p. 222. Séance belge du 14 juillet 1934.

plusieurs fois successivement dans un tube de Thunberg, en soumettant alternativement au vide, puis à l'action d'un courant d'oxygène, une préparation stérilisée par l'ébullition. A 23° C. la réduction spontanée dans le vide nécessite 40 à 60 minutes; l'oxydation spontanée dans un courant d'oxygène, 10 à 15 minutes. La réaction est fortement accélérée par l'addition d'indophénoloxydase, elle devient alors presque instantanée, tandis que la vitesse de la réaction spontanée n'est pas modifiée par l'addition d'un mélange d'indophénoloxydase et de H CN. En l'absence du ferment, l'autoxydabilité de la préparation n'est influencée ni par le cyanure ni par l'oxyde de carbone; on ne peut donc pas invoquer la présence éventuelle du ferment transporteur de M. Warburg. La présence du ferment jaune de M. Warburg ne peut pas être envisagée non plus, étant donné que la préparation a subi l'action de l'ébullition.

Après dialyse, les préparations de cytochrome C, isolé de son milieu d'origine, sont donc autoxydables en milieu neutre et le processus est fortement accéléré par les systèmes fermentaires qui assurent la respiration cellulaire.

Le fait qu'après extraction de la levure le cytochrome C est encore parfaitement influençable par l'indophénoloxydase est une indication que le pigment n'a pas ou guère été modifié dans sa constitution par le traitement qu'il a subi au cours de son isolement de son milieu d'origine, et ce fait a d'ailleurs déjà étéadmis par ailleurs par M. Keilin. En tout cas, le cytochrome C isolé se comporte vis-à-vis de l'oxydase tout à fait comme le cytochrome C in vivo. II est clair que dans la cellule empoisonnée par H CN et dont le système oxydase est bloqué de ce fait, l'autoxydabilité lente et spontanée du cytochrome n'est pas vérifiable parce que le pigment s'y trouve toujours instantanément. réduit par les substrats et les déshydrases en présence desquels il se trouve in vivo. Nous verrons plus loin que ce pouvoir réducteur prononcé peut même se faire sentir malgré l'intégrité de la fonction oxydasique et un apport abondant d'oxygène. M. Keilin a également signalé qu'il est difficile d'épuiser la cellule de levure en sa réserve en substrat; et l'on sait, au surplus, que l'inhibition provoquée par les uréthanes n'est que partielle. Le fait que nous mentionnons ici en ce qui concerne l'oxydabilité spontanée du

cytochrome C est à rapprocher, par certains de ses aspects, de celui que Shibata et Tamiya ont observé dans les cellules de levure sous l'influence de la chaleur (1).

Dans un mémoire relativement récent (2), M. Warburg décrivait une bande d'absorption à 589^{mµ} dans une suspension à 25 volumes pour 100 de bactéries acétiques en anaérobiose. L'oxygène fait disparaître la bande et l'acide cyanhydrique la renforce au contraire. L'oxyde de carbone déplace la bande à 593^{mµ} L'auteur l'attribue à la forme ferro, libre, du ferment transporteur d'oxygène.

Dans son présent rapport, M. Warburg signale également l'existence d'une bande dans le jaune dans une suspension de cellules de levure de boulangerie saturée d'oxygène, mais il n'en renseigne pas la position. Il l'attribue au dérivé oxugéné de la forme ferro du ferment transporteur et non pas, per conséquent, à cette dernière forme libre. M. Warburg dit notamment que la saturation des cellules de levure en oxygène fait apparaître la bande dans le jaune, tandis que les trois bandes du cytochrome disparaissent. Non seulement nous n'avons pas réussi à observer la bande dans le jaune dans la levure, mais nous avons observé le fait précédemment décrit par d'autres auteurs, à savoir qu'en suspension concentrée de levure, les bandes du cytochrome réduit persistent légèrement malgré la saturation en oxygène, à cause de l'action réductrice du substrat activé par les déshydrases. Pour diminuer cet effet nous avons opéré à -20 C., ainsi que le recommande M. Stephenson.

Nous avons opéré au moyen de suspensions à 25 pour 100 en volume de cellules de levure, sous une épaisseur de 1 à 3 cm, utilisant l'oculaire microspectroscopique Zeiss, un condensateur Abbe et une lampe Zeiss à arc de tungstène dont la source lumineuse très intense est presque punctiforme. Étant donné que nous n'avons pas observé de bande dans le jaune dans ces conditions, il serait intéressant de savoir dans quelles conditions expérimentales M. Warburg l'a observée.

Sur le schéma du mécanisme de l'activation de l'oxygène que

⁽¹⁾ Acta phytochimica, 5, 1930, p. 23.

⁽²⁾ Bioch. Zeitschr., 266, 1933, p. 1.

M. Warburg présente dans son rapport, figurent quatre composés d'hémines, le ferment transporteur de Warburg (1) et les trois composants du cytochrome (2, 3 et 4).

Dans un mémoire relativement récent, M. Warburg en représentait cinq, le composé supplémentaire occupant la place 2, les trois composants du cytochrome occupant alors les positions 3, 4 et 5 (1).

L'hypothèse de M. Warburg reposait sur ses observations concernant les bactéries acétiques. D'après l'auteur, l'acide evanhydrique, ne réagissant ni avec la forme ferro du ferment transporteur ni avec les formes ferro et ferri du cytochrome, ne pouvait donc réagir qu'avec la forme ferri du ferment transporteur ou bien avec un composé d'hémine supplémentaire situé entre le ferment transporteur et le cytochrome, dans la chaîne des agents catalyseurs d'activation de l'oxygène. Or une bande dans le rouge à 630ma a été observée par M. Warburg dans une suspension bien aérée de bactéries acétiques, mais dont la respiration était inhibée par H CN (N/100) et il l'attribuait à la forme oxydée d'un composé d'hémine. Étant donné que dans des conditions appropriées la bande dans le jaune, à 580m4 pouvait coexister avec la bande dans le rouge à 639mg, M. Warburg avait été amené à émettre l'hypothèse que cette dernière bande devait appartenir à un composé d'hémine supplémentaire intercalé entre le ferment transporteur et les composants du cytochrome. Or, dans une préparation alcaline très concentrée de cytochrome C extrait de la levure de boulangerie, nous avons observé, avec MM. J. Thomas, D. Wolfers et J. Ansay, deux bandes dans le rouge, l'une vers 675m4 et l'autre vers 640-645m4 (2). Cette dernière bande surtout est stable; elle s'estompe après neutralisation et réapparaît après alcalinisation ou acidification. La position de cette bande est bien près de celle mentionnée par M. Warburg dans les bactéries acétiques empoisonnées par H CN. Remarquons toutefois que ces deux bandes ne sont ni renforcées, ni déplacées sous l'action de l'acide cyanhydrique (N/100). Une

⁽¹⁾ Bioch. Zeitschr., 266, 1933, p. 1.

⁽²⁾ C. R. Soc. Biol., 112, 1933, p. 1584; 117, 1934, p. 220; et C. R. Assoc. des Physiologistes, Liége, 1933.

faible dilution de la préparation concentrée les fait disparaître. La préparation fortement alcaline et concentrée de cytochrome C dénote aussi une fluorescence rouge avec une bande d'émission vers 640m4, mais la préparation ne contient pas trace décelable de porphyrines libres sans fer, par extraction à l'acide acétique glacial et puis à l'éther. Après méthylation, la préparation ne dénote pas non plus la présence de porphyrines libres solubles dans le chloroforme ou dans l'éther. Enfin, l'oxyde de carbone ne modifie pas visiblement la position des bandes d'absorption dans le rouge. D'après M. Keilin, la bande a du cytochrome peut occuper des positions très différentes suivant l'espèce d'organisme et elle peut être parfois située à 635mg. Remarquons toutefois que la réduction à l'hydrosulfite ne nous a généralement pas montre de déplacement de la position de la bande à 640-645mg. dans les préparations concentrées et alcalines de cytochrome C extrait de la levure. Quoi qu'il en soit, il serait intéressant de savoir pourquoi le chaînon supplémentaire ne figure plus au schéma que M. Warburg propose actuellement pour représenter l'activation de l'oxydation du cytochrome par l'oxygène moléculaire et s'il attribue maintenant cette bande dans le rouge au dérivé cyanhydrique de la forme ferri du ferment transporteur.

M. MEYERHOF. — Le phénomène observé par M. Bigwood s'explique sans doute comme suit : Le cytochrome isolé autoxydable est dans un état différent de celui du cytochrome dans la cellule, car dans les cellules empoisonnées par HCN dont la respiration est inhibée, le cytochrome se maintient sous sa forme réduite; il n'est donc pas oxydé par l'oxygène moléculaire qui est présent.

M. Bertrand. — Parmi les notions contenues dans le rapport si suggestif de M. Warburg se trouve celle, soutenue par ce savant depuis une dizaine d'années, du rôle capital et pour ainsi dire exclusif du fer dans la fixation de l'oxygène libre sur les substances organiques des animaux et des plantes.

En l'absence de M. Warburg, il ne m'est pas possible de discuter la valeur de cette notion, mais je crois devoir mentionner, pour ceux que les préoccupations scientifiques tiennent éloignés des questions de chimie biologique, que de nombreuses recherches conduisent à ranger, depuis longtemps déjà, le manganèse parmi les facteurs qui interviennent dans la fixation de l'oxygène moléculaire sur le contenu des cellules vivantes.

Il s'agit de recherches qui ont eu comme point de départ la constitution et le mode d'action de la laccase, la première oxydase connue, découverte dans le latex de l'arbre à laque.

D'après ces recherches, la laccase, que l'on peut représenter par la formule schématique R Mn, agirait suivant un cycle de réactions dont les trois principales sont les suivantes :

- (1) $RMn + H_2O \rightarrow RH_2 + MnO$,
- $(2) \qquad \operatorname{MnO} + \operatorname{O}_2 \quad \rightarrow \quad \operatorname{MnO}_2 + \operatorname{O}_3$
- $(3) \qquad \qquad RH_2 + MnO_2 \rightarrow RMn + H_2O + O.$

Ce cycle n'étant réalisable qu'en présence de certaines substances de constitution chimique déterminée, notamment les ortho- et surtout les para-diphénols.

Un grand nombre de phénomènes naturels comme la production de la laque, le bleuissement à l'air de divers champignons, le noircissement automnal des feuilles de poiriers, le brunissement de la pomme et d'autres fruits quand on les coupe ou qu'on les écrase, a pu être expliqué de cette manière. Mais ce n'est pas tout. Les produits d'oxydation qui résultent des réactions cidessus sont de caractère quinonique et peuvent, dans certaines conditions, retourner à le forme primitive, phénolique en oxydant des substances qui résisteraient à l'action de l'oxygène, même en présence de laccase. De sorte que l'échelle des oxydations successives s'élève d'un nouveau degré.

Il y a là un type d'utilisation de l'oxygène moléculaire par les cellules vivantes plus avancé que celui étudié jusqu'ici dans le cas du fer.

Les faits et les théories que je viens de mentionner d'une manière très brève n'aboutissent pas seulement à la conclusion que le manganèse et le fer doivent être pris en considération dans l'étude des phénomènes d'oxydation biologique, mais suggèrent la possibilité d'intervention, dans les mêmes phénomènes, d'autres métaux tels que le cuivre, le cobalt, le vanadium, etc., que l'on rencontre dans les cellules et qui sont également susceptibles d'exister à divers degrés d'oxydation. Il est même permis de supposer, en s'appuyant sur des expériences qui appartiennent au domaine de la chimie minérale et de la chimie organique, que l'intervention combinée de plusieurs des métaux énumérés cidessus, dans un même cycle de réactions, peut augmenter soit la vitesse de l'oxydation, soit le degré d'attaque par l'oxygène de la molécule organique.

M. Delépine. — Je voudrais demander à M. Kuhn si le pigment jaune naturel qu'il retire du ferment jaune, dont il ne constitue que le 200^e si l'on admet 80 000 pour le poids moléculaire du ferment, possède à lui seul toute l'activité fixatrice d'oxygène, en dehors de la protéine à laquelle il était naturellement fixé.

L'intérêt de la question est que l'on se trouverait ainsi sur la voie de préparation de principes plus simples que les principes naturels globaux; le beau travail de M. Kuhn laisse, par exemple, l'espoir que d'un ferment brut on puisse retirer une substance qui aurait, sous une forme définie et en plus petite quantité, l'action du ferment initial.

M. Kuhn. — L'activité catalytique (propriétés fermentaires) du ferment jaune et de son groupement prosthétique (lactoflavine ou vitamine B2) ne sont pas comparables; ce dernier est in vitro sans action sur l'acide hexose-monophosphorique, l'alcool ou l'acide malique, etc., ... Mais on peut, par des expériences effectuées sur des animaux, comparer les deux substances au point de vue de leurs propriétés vitaminiques, car le ferment jaune non dialysable agit, lui aussi, comme vitamine B,. Les expériences quantitatives montrent que le ferment jaune et la lactoflavine cristallisée ont, pour une même quantité de matière colorée, la même action sur la croissance des animaux. Si l'on adopte pour le poids moléculaire du ferment la valeur approximative de 80 000, le groupement prosthétique (C17 He0 N4O6, de poids moléculaire 376) est, à poids égal, environ 200 fois plus actif que le ferment. Cette bonne concordance est d'ailleurs facile à comprendre, car le ferment est décomposé par les acides, même très dilués, en une protéine et le groupement prosthétique. Cette décomposition se produira done dans l'estomac.

RESPIRATION DES MUSCLES DANS SES RAPPORTS

AVEC LE MÉTABOLISME DES SCISSIONS

PAR M. O. MEYERHOF (1).

Je me propose de traiter, dans ce rapport, non pas de l'oxydation dans les muscles en général, mais bien de ses rapports avec les réactions de scissions anaérobiques, parce que le processus d'oxydation lui-même, malgré certaines particularités, est fondamentalement le même dans les muscles que dans les autres cellules et tissus, et qu'il peut être ramené au mécanisme catalytique découvert par O. Warburg.

Ce qu'il y a de particulier dans les oxydations du muscle, c'est qu'elles constituent la source d'énergie nécessaire au travail mécanique. Mais cette énergie ne se transforme pas directement en travail mécanique. Elle se transforme d'abord en énergie chimique correspondant aux réactions de dédoublement, qui assurent de leur côté, d'une manière encore inconnue aujourd'hui, les changements de tension et de longueur du muscle au cours de la contraction.

Considérons d'abord la respiration du muscle. Nous savons, depuis 25 ans déjà, que du tissu musculaire broyé et lavé à l'eau perd sa faculté de consommer l'oxygène, tandis que si on lui restitue l'extrait aqueux, ou mieux, une décoction de muscle,

⁽¹⁾ Aperçu général, voir O. Meyernor: Die chemischen vorgänge im Muskel (Springer; Berlin, 1930). Traduit en français: Chimie de la contraction musculaire (Delmas, Bordeaux, 1932).

il récupère en grande partie la faculté respiratoire qu'il avait perdue. Les premières observations dans ce sens datent de Batelli et Stern (1).

On a pu montrer que sous l'effet de ce traitement, le muscle perd d'une part du matériel nutritif et d'autre part un coferment dialysable, résistant à la température de l'ébullition, nécessaire à la respiration (2). Un coferment analogue avait déjà été découvert auparavant par Harden dans la fermentation alcoolique (3) (désigné du nom de cozymase par Von Euler). On a fait aussi cette observation remarquable que la décoction de muscle contient un corps qui est capable de remplacer le coferment de la fermentation alcoolique (4). Il fut reconnu plus tard que le constituant du muscle, capable de jouer le rôle de coferment de la fermentation alcoolique, joue essentiellement le rôle de coferment dans la genèse de l'acide lactique du muscle (5) et que son influence sur la respiration est en partie indirecte, notamment par le fait qu'il favorise la formation d'acide lactique. En effet, la respiration du muscle augmente considérablement en présence d'acide lactique, ce qui fait que tous les facteurs qui favorisent la formation d'acide lactique agissent aussi comme activateurs d'oxydation. En outre, le coferment découvert, puis ultérieurement isolé ici (acide adénylpyrophosphorique, voir plus loin), prend aussi directement part à l'oxydation du sucre. En effet, la vitesse de consommation de l'oxygène dans un milieu contenant des hexoses. ou leurs esters et du muscle lavé ou bien un extrait dialysé de levure, est augmentée considérablement par l'addition de ce coferment (adénylpyrophosphate) (6). Cette décoction contient d'ailleurs d'autres substances agissant sur l'oxydation, et dont la nature n'est pas encore connue.

La dépendance déjà mentionnée dans laquelle se trouve la respiration à l'égard de la formation simultanée d'acide lactique,

F. Battelli et L. Stenn, Abderhaldens Hdb. d. biochem. Arbeitsmethoden, III, 4, 1910, p. 468.

⁽²⁾ O. MEYERHOF, Pflüg. Arch., 170, 1918, p. 367 et 428.

⁽³⁾ A. HARDEN et W. Young, Proc. Roy. Soc., B, (2), 78, 1906, p. 369.

⁽⁴⁾ O. MEYERHOF, Zeitschr. Physiol. Chem., 101, 1918, p. 165; 102, p. 1.

⁽⁵⁾ O. MEYERHOF, Pflüg. Arch., 188, 1921, p. 114.

⁽⁶⁾ O. MEVERHOF, Expériences non publiées.

doit être rendue responsable d'une nouvelle particularité de la respiration du muscle. Tandis que dans le cas de la plupart des tissus, l'intensité respiratoire semble être indépendante du fait que le morceau de tissu conserve ses rapports physiologiques avec l'organe dont il provient ou bien qu'il soit isolé, en suspension à l'état de tranche de tissus dans une solution (méthode des coupes de Warburg), dans le muscle au contraire la respiration atteint une intensité dix et quinze fois plus grande lorsqu'on découpe grossièrement les fibres musculaires; mais la formation d'acide lactique croît encore davantage en absence d'oxygène sous l'effet de ce traitement. L'addition de fluorure n/100 prouve que cette augmentation de l'acide lactique est responsable en grande partie de l'accroissement de la respiration. En effet, le fluorure entrave immédiatement la formation d'acide lactique et indirectement seulement la respiration. Celle-ci est réduite à moins de 50 pour 100 de sa valeur sous l'action du fluorure, mais elle est ramenée à son intensité primitive par addition de lactate, tandis que cette addition n'influence pas la respiration du tissu musculaire non empoisonné (1).

On constate de même une influence nette de l'addition de lactate sur la respiration du muscle intact, au repos, qui d'emblée ne contient pas ou guère d'acide lactique en présence d'oxygène. Si on le suspend dans une solution de lactate, l'intensité de sa respiration est doublée et même triplée, en même temps que le lactate disparaît; seul l'acide lactique droit naturel est actif (acide sarcolactique). Certes, le lactate stimule aussi la respiration de quelques autres tissus, mais ce que ce processus a de particulier dans le muscle réside dans le fait qu'une partie seulement de l'acide lactique est oxydée par l'accroissement de la respiration, tandis qu'il s'engage au contraire principalement dans la synthèse du glycogène. Ceci ressort de ce que le surplus de l'oxygène permet d'oxyder 1/5° seulement de l'acide lactique en acide carbonique et le restant du lactate qui ne s'oxyde pas, mais qui disparaît cependant, se convertit en glycogène.

Ce qui résulte ici de l'addition de lactate n'est rien d'autre qu'une phase du métabolisme du muscle, qui se produit physio-

⁽¹⁾ F. Lipmann, Biochem. Zeitsch., 196, 1938, p. 3.

logiquement au cours du travail musculaire. Le muscle au repos ne contient que très peu d'acide lactique. Mais au cours de la contraction, sa réserve glycogénique diminue et il se forme de l'acide lactique; celui-ci disparaît en présence d'oxygène de la même façon que celui qu'on ajoute de l'extérieur; en d'autres termes, la formation d'acide lactique provoque un accroissement de la respiration et ceci entraîne à son tour une consommation d'acide lactique dont les 4/5° environ sont transformés de nouveau en glycogène, tandis que 1/5° ou son équivalent glucidique est brûlé (¹).

Du point de vue économique, la signification de cette réaction pour le métabolisme du muscle au travail est évidente : La dissociation du glycogène en acide lactique constitue la source d'énergie pour le travail musculaire; elle comporte un dégagement de chaleur de 200 calories par gramme d'acide lactique formé, v compris la chaleur de neutralisation. Si l'acide lactique était totalement brûlé, alors 5 pour 100 seulement des 3800 calories environ dégagées par la combustion du sucre seraient utilisées sous forme de travail mécanique. Mais comme, sur 5 ou 6 molécules d'acide lactique, une seulement est oxydée et les autres resynthétisées, 25 à 30 pour 100 de la chaleur de combustion peuvent être utilisées pour les besoins du travail, par l'intermédiaire de l'énergie de clivage. Nous calculons toujours en quantités de chaleur, car nous ne connaissons pas exactement la valeur de l'énergie libre. Mais des calculs approximatifs montrent que celle-ci est aussi grande ou un peu plus grande que les quantités de chaleur pour les réactions et concentrations envisagées.

Le métabolisme des hydrates de carbone dans le muscle décrit donc un cycle fermé. Dans la phase anaérobie il y a désintégration du glycogène en acide lactique; dans la phase aérobie qui suit, et qu'on peut aussi appeler phase de restitution si l'on considère la fonction musculaire, il y a reformation de glycogène à partir de l'acide lactique, par oxydation d'une certaine partie de celui-ci. Ce qui est brûlé ne doit pas nécessairement être un hydrate de carbone, mais lorsqu'un tel corps est présent, le muscle

⁽¹⁾ O. MEYERHOF, Pflüg. Arch., 182, 1920, p. 284; 185, p. 11; O. MEYERHOF et K. LOHMANN, Biochem, Zeitsch., 171, 1926, p. 421.

l'oxyde de préférence à d'autres et la resynthèse de l'acide lactique se poursuit aussi plus régulièrement que dans le cas d'un autre matériel nutritif. En ce qui concerne cette relation entre l'oxydation et la resynthèse, on peut dire qu'il s'agit d'un couplage énergétique, car l'énergie libre dégagée par l'oxydation sert à provoquer une réaction de synthèse non spontanée. Il ne s'agit pas là d'un simple couple de réactions induites dans un système homogène; il n'y a pas de relations strictement stœchiométriques entre les réactions fournissant et consommant l'énergie, mais simplement un rapport approximativement constant, un « quotient d'oxydation » de l'acide lactique :

totalité des moles d'acide lactique disparaissant équivalents de l'acide oxydés

De plus, le numérateur et le dénominateur de ce rapport ne sont pas rigoureusement spécifiques. Ceci a déjà été mentionné à propos des oxydations.

En ce qui concerne la réversibilité du métabolisme de dédoublement, je dirai de suite qu'il y a encore d'autres réactions de clivage qui subissent la réversibilité à l'occasion de l'oxydation. Finalement — ceci me paraît le fait essentiel — ce couplage n'est possible qu'en cas de structure intacte du tissu musculaire. La structure macroscopique du muscle peut être abîmée, celle que l'on produit en découpant du muscle; cela ne produit pas d'entrave au couplage; mais celui-ci ne se décèle plus quand on détruit la microstructure du tissu.

L'interdépendance entre les oxydations et le métabolisme des scissions ne se vérifie pas exclusivement dans le muscle. O. Warburg (¹) a découvert que toutes les cellules et tissus maintenus en anaérobiose forment de l'acide lactique en faibles quantités dans des organes au repos, en quantités élevées dans des tissus actifs, surtout ceux en voie de croissance. Dans tous ces cas, l'oxygène supprime ces réactions de clivage complètement ou partiellement, et l'on observe là où le processus de dédoublement anaérobie est suffisamment important, par rapport à celui de la respiration, le même rapport de proportionnalité

⁽¹⁾ O. Warburg, Stoffwechsel der Tumoren, Springer, 1926.

entre les produits du métabolisme de scission qui disparaissent et les équivalents de l'acide lactique oxydés, que celui qu'on observe dans le muscle. Cette propriété de la respiration d'arrêter les dédoublements dépend toujours de l'intégrité de la structure, aussi je pense qu'elle s'explique le plus facilement par analogie avec les observations concernant l'évolution des glucides dans le muscle. Je me représente qu'en présence d'oxygène, la quantité d'acide lactique qui se forme est du même ordre de grandeur que celle observée en anaérobiose, mais qu'en aérobiose cette formation cesse d'être apparente parce que l'acide retourne alors à l'état glucidique avec la même vitesse avec laquelle il s'est d'abord formé, grâce à l'énergie libérée par les oxydations.

Revenons maintenant à ce qui concerne le muscle. Il y a 25 ans déjà que A. V. Hill (1) a montré qu'au cours de la contraction musculaire en aérobiose, la chaleur se dégage en deux phases distinctes : une moitié au cours de la contraction, l'autre moitié pendant une période de quelques minutes suivant le relâchement musculaire. Dans une atmosphère d'azote, la contraction s'effectue sans entrave et la chaleur dégagée au cours de cette phase d'activité physiologique du muscle n'est pas modifiée (chaleur dite initiale); tandis que l'énergie dépensée ensuite. celle qui se dégage plus tard au cours de la phase de repos, se réduit à une faible proportion de ce qu'elle était en aérobiose. De ce qui a déjà été exposé plus haut, il résulte que la chaleur dégagée au cours de la contraction provient du processus des clivages moléculaires anaérobiques; celle qui se dégage tardivement en aérobiose, au cours de la phase de repos, provient des oxydations et couvre les dépenses que comportent les réactions endothermiques de resynthèse à partir des produits libérés par les dédoublements anaérobiques. En fait, il se dégage en movenne 370 calories dans le muscle, par gramme d'acide lactique formé. La chaleur de combustion d'un gramme d'hydrate de glycogène s'élève à 3800 calories. Si, de 5g d'acide lactique apparaissant au cours de la phase anaérobique de la contraction, 1g est

A. V. Hill, Ergbn. d. Physiol., 15, 1916, p. 340.

brûlé au cours de la phase d'oxydation qui suit, tandis que le reste se convertit de nouveau en glycogène, il se dégage alors 370 × 5 = 1850 calories au cours de la phase de contraction, et 3800 — 1850 = 1950 calories au cours de la phase d'oxydation. Ces deux quantités de chaleur sont à peu près égales.

Cependant, les 370 calories de la phase de contraction ne proviennent que partiellement de la décomposition du glycogène, car celui-ci ne libère que 200 calories à peine par gramme (1800 parmolécule-gramme). De plus, la réaction entre l'acide lactique et la matière protéique élève le chiffre à 270 calories tout au plus. Or il y a quelques années, on a découvert un autre processus de scission anaérobie libérant une quantité de chaleur susceptible de couvrir la plus grande partie des 100 calories dont l'origine était inexpliquée jusqu'alors, réaction de dédoublement se produisant en même temps que celle de la formation d'acide lactique au cours de la phase anaérobique de la contraction musculaire et susceptible aussi de se produire en sens inverse, en présence d'oxygène : Il s'agit de la désintégration en ses constituants de l'acide créatine-phosphorique découvert par Eggleton et Fiske (1),(2), Ici il se libère 12 000 calories par mole décomposée, soit 120 calories libérées par gramme d'acide phosphorique (3). Quoi qu'il en soit, le rapport entre la formation d'acide lactique et le clivage de l'acide créatine-phosphorique n'est pas constant. Si ce rapport vaut 1:1 dans les conditions décrites à l'occasion du bilan énergétique mentionné plus haut, on s'explique alors d'une façon satisfaisante l'origine de la partie de chaleur dégagée pendant la contraction qui restait indéterminée; mais on constate au contraire dans une série de contractions anaérobiques que la décomposition de l'acide créatine-phosphorique prédomine au début, tandis que la formation d'acide lactique l'emporte à la fin. Ces observations indiquent déjà qu'il ne peut pas s'agir de deux mécanismes de clivage coordonnés. D'ailleurs, ceci fut démontré par la découverte que fit Einar Lundsgaard de la contraction

⁽¹⁾ P. Eggleton et G. P. Eggleton, Biochem. Journ., 21, 1927, p. 190.

⁽²⁾ C. H. Fiske et Y. Subbarow, Journ. of biol. Chem., 81, 1929, p. 629.

^(*) O. MEYERHOF et K. LOHMANN, Biochem. Zeitsch., 196, 1928, p. 49.

sans libération d'acide lactique (contraction « alactacide ») (1). Lundsgaard a établi qu'un muscle empoisonné par l'acide iodacétique peut effectuer un travail mécanique anaérobiquement sans formation d'acide lactique et qu'il décompose alors une plus grande quantité d'acide créatine-phosphorique. D'accord avec ce fait, il se trouva qu'un muscle normal, non empoisonné, décompose, au moment de la contraction, environ autant d'acide créatine-phosphorique qu'un muscle empoisonné par l'acide iodacétique, mais que, dans ce muscle normal, l'acide créatinephosphorique reparaît déjà anaérobiquement quelques secondes après que la contraction a cessé, et qu'il est donc synthétisé à nouveau à partir de ses produits de dédoublement; cette resynthèse se faisant aux dépens de l'énergie dégagée par la libération simultanée d'acide lactique (2). Dans le muscle empoisonné par l'acide iodacétique, la formation d'acide lactique et donc aussi la resynthèse de l'acide créatine-phosphorique font défaut.

L'acide créatine-phosphorique représente aussi, comme le glycogène une réserve d'énergie, mais moins abondante. Dans des cas exceptionnels, par diffusion de l'acide lactique formé vers l'extérieur, le muscle peut consommer anaérobiquement toute sa réserve de glycogène, et retirer ainsi à raison de 10^{mg} de glycogène par gramme de muscle jusqu'à 2,0 calories et les transformer en travail; lorsqu'il n'y a pas de diffusion d'acide lactique hors du muscle, celui-ci utilise tout au plus la moitié de sa réserve glycogénique, car dans ce cas la réaction est auto-inhibée. La scission de la totalité de l'acide créatine-phosphorique ne libère que 0,25 calorie environ de sorte que la capacité de travail d'un muscle empoisonné par un acide acétique halogéné n'est que le quart environ de celle d'un muscle normal dans l'azote.

Les rapports qu'il y a entre ces deux réactions de clivage sont encore plus compliqués. Bien que la formation d'acide lactique fasse rétrograder la plus grande partie de la décomposition de l'acide créatine-phosphorique résultant du travail musculaire, il en subsiste cependant une partie qui ne se resynthétise pas.

⁽¹⁾ E. Lundsgaard, Biochem. Zeitsch., 217, 1930, p. 162; 227, p. 51.

⁽²⁾ O. MEYERHOF et K. LOHMANN, Naturev., 15, 1927, p. 32; O. MEYERHOF et W. Schulz, Biochem. Zeitsch., 236, 1931, p. 54.

Ce résidu qui reste dissocié augmente avec la fatigue, quoique progressivement plus lentement. Aussi, dans le muscle normal, l'acide créatine-phosphorique se décompose graduellement lors de la phase de travail anaérobique, tout d'abord rapidement, plus lentement ensuite. Ce n'est que dans la phase de restitution, en présence d'oxygène, que l'acide créatine-phosphorique se resynthétise à partir de ses constituants.

Le rapport suivant peut également être établi pour cette réaction de synthèse en aérobiose :

moles d'acide créatine-phosphorique synthétisé moles d'oxygène consommé

Dans des conditions expérimentales où très peu d'acide lactique disparaît à la fois (oo, temps d'expérimentation court), on trouve que environ 5 moles d'acide créatine-phosphorique sont resynthétisées pour une consommation de 1 mole d'oxygène, ce qui représente une consommation de 50 pour 100 de l'énergie d'oxydation (1). Que cette synthèse est directement couplée aux oxydations et non pas par le détour de la formation d'acide lactique, est démontré le plus clairement par le fait qu'elle se produit encore dans un muscle imprégné d'acide iodacétique dans lequel la formation d'acide lactique est complètement supprimée; d'ailleurs un tel muscle qui, en anaérobiose ne dispose que de la petite réserve d'énergie de l'acide créatine-phosphorique, peut cependant fournir en aérobiose un travail qui correspond à plus de dix fois cette réserve (2). Si l'on compare la consommation d'oxygène au travail effectué, on constate qu'ici encore le rapport entre l'énergie libérée par les oxydations et celle qui est convertie en travail est le même que celui qu'on observe dans un muscle normal, bien que dans ce dernier cas, de l'hydrate de carbone en même temps que de l'acide créatine-phosphorique soient resynthétisés à l'occasion de la consommation d'oxygène pendant la phase de réparation, tandis que dans le muscle empoisonné c'est l'acide créatine-phosphorique seulement qui

1933, p. 371.

O. MEYERHOF et D. NACHMANSOHN, Biochem. Zeitsch., 222, 1930, p. 1.
 O. MEYERHOF, Ch. L. GEMMILL et G. BENETATO, Biochem. Zeitsch., 258,

l'est, mais en proportions plus importantes. Ceci montre déjà ce que les mesures directes confirment, à savoir que l'énergie libérée par la formation d'acide lactique entraîne la synthèse d'acide créatine-phosphorique dans une très forte mesure; 90 pour 100 de l'énergie que le calcul prévoit d'après l'énergie de désintégration, peuvent servir à la synthèse de l'acide créatinephosphorique. La synthèse de l'acide créatine-phosphorique est donc liée aussi à l'accroissement de la respiration du muscle, comme la synthèse du glycogène à partir de l'acide lactique. Alors qu'il a déjà été signalé plus haut, page 338, que l'augmentation de la respiration dans un muscle découpé est attribuable en partie à une augmentation de la formation d'acide lactique, nous pouvons ajouter maintenant qu'elle dépend en partie aussi d'une augmentation de la décomposition de l'acide créatine-phosphorique. Quelque chose d'analogue s'observe encore dans d'autres manifestations du muscle (par exemple pour les substances contracturantes).

La formation d'acide lactique qui va de pair avec la resynthèse de l'acide créatine-phosphorique commence déjà pendant une longue contraction, mais elle se maintient encore pendant plusieurs secondes après celle-ci. Cette formation tardive d'acide lactique avait déjà été observée par Embden il y a plusieurs années (1), mais sa signification était restée obscure. La partie de l'énergie qui se libère par cette formation, qui est en excès de celle qui couvre les frais de la resynthèse de l'acide créatine-phosphorique dédoublée, apparaît comme chaleur « retardée » en anaérobiose. Mais elle correspond en réalité à 10 à 20 pour 100 de la chaleur « retardée » des oxydations.

Alors que le couplage entre les oxydations et les synthèses dépend de la structure morphologique du muscle, le couplage entre les scissions moléculaires anaérobiques en est au contraire indépendant et c'est pourquoi la synthèse de l'acide créatinephosphorique se produit encore, en même temps que la formation d'acide lactique, dans un extrait enzymatique de muscle.

L'étude de l'extrait enzymatique du muscle dans ses rapports

⁽¹⁾ G. Embden, H. Hirsch-Kauffmann, E. Lehnartz et H. J. Deuticke, Zeitsch. physiol. Chem., 151, 1926, p. 209.

avec le comportement chimique du muscle lui-même au travail, nous a fait encore connaître un nouvel enchaînement de réactions pour lesquelles des relations stœchiométriques se vérifient, de sorte qu'il s'agit cette fois de réactions couplées proprement dites. De plus, cette nouvelle réaction révèle un autre aspect encore du rôle du système cofermentaire dont j'ai déjà parlé au début. Le Dr Lohmann a établi il y a quelques années dans notre institut la nature chimique du complexe « coferment » de la formation d'acide lactique (¹). Il montra qu'il est formé de deux constituants distincts. L'un n'est rien d'autre que le magnésium, l'autre une combinaison organique, l'acide adénylpyrophosphorique (ou acide adénosine-triphosphorique) dont la constitution est probablement la suivante :

Ce corps est formé de l'acide adénylique qui fut précédemment découvert dans le muscle par Embden et d'un groupement pyrophosphorique. Il se décompose facilement en acide adénylique libre et en deux molécules d'acide phosphorique. L'acide adénylique libéré abandonne facilement de l'ammoniaque sous l'influence d'un ferment et se transforme ainsi en acide inosique. Tandis que la signification de la séparation de l'ammoniaque reste actuellement encore douteuse, cette réaction est en tout cas irréversible dans la solution contenant l'enzyme. Quoiqu'il en soit, il est bien établi que dans un extrait musculaire contenant l'enzyme, l'acide adénylpyrophosphorique peut non seulement se diviser en acide adénylique et en 2 molécules d'acide phosphorique, mais la réaction inverse de synthèse est aussi capable de s'y produire dans d'autres conditions. Cette scission est également fortement exothermique et dégage 25 000 calories par mole (2). L'acide adénylpyrophosphorique ne constitue

⁽¹⁾ K. Lohmann, Biochem. Zeitsch., 233, 1931, p. 460; 237, 1931, p. 445.

⁽²⁾ O. MEYERHOF et K. LOHMANN, Biochem. Zeitsch., 253, 1932, p. 431.

pas seulement le coferment de la formation d'acide lactique, mais aussi celui du clivage de l'acide créatine-phosphorique ainsi que le Dr Lohmann l'a récemment montré (1). Plus exactement, l'acide créatine-phosphorique ne peut pas se dédoubler en créatine et acide phosphorique exclusivement sous l'influence de l'enzyme musculaire, mais bien lorsque la synthèse de l'acide adénylpyrophosphorique se produit simultanément. L'acide adénylique se forme par contre par dissociation spontanée de l'acide adényl-pyrophosphorique. Nous avons donc les réactions suivantes :

- (1) ac, adénylpyrophosph. = ac. adénylique + 2 ac, phosph. + 25000 cal. (2) ac. adénylique + 2 ac, créat.-phosph. = ac, adénylpyrophosph. + 2 créat.
 - (3) 2 ac. créatine-phosph. = 2 créatines + 2 ac. phosph. + 24000 cal.

La réaction entre l'acide créatine-phosphorique et l'acide adénylique doit se produire à peu près sans variation de chaleur, car la chaleur de clivage d'une molécule d'adénylpyrophosphate est environ la même que celle du clivage de 2 molécules d'acide créatine-phosphorique. La dernière relation — 3 — n'est cependant qu'une donnée du bilan, tandis que le processus chimique qui a réellement lieu est indiqué par les relations — 1 — et — 2 —.

Rapportons ces données au muscle vivant : étant donné que le muscle au repos ne contient pas d'acide adénylique libre, mais seulement de l'acide adénylpyrophosphorique, il s'ensuit que le dédoublement de l'acide créatine-phosphorique au cours de la contraction doit être précédé de la dissociation de l'acide adénylpyrophosphorique en acide adénylique et en acide phosphorique. Aussitôt que l'acide adénylique est formé, la réaction couplée s'amorce; elle fournit de la créatine libre et assure la synthèse de l'acide adénylpyrophosphorique à partir d'acide adénylique et d'acide phosphorique. Cette réaction se poursuit à peu près sans variation d'énergie et ne peut donc pas être la source immédiate d'énergie pour la contraction. La quantité d'acide adénylpyrophosphorique préformée constitue aussi une réserve d'énergie pour le muscle, plus petite encore que celle de l'acide créatine-phosphorique : Au cours de sa désintégration, il se libère à peine o,1 calorie à partir de la totalité du corps

⁽¹⁾ K. LOHMANN, Nature, 22, 1934, p. 409.

préformé, c'est-à-dire environ 1/3 de ce qui correspond à la réserve énergétique de l'acide créatine-phosphorique. Cette réserve d'énergie de l'acide adénylpyrophosphorique est néanmoins complètement restituée anaérobiquement.

Ces divers mécanismes cycliques et couplages nous ont écarté des réactions d'oxydation proprement dites. Ils nous ont révélé cependant l'existence d'un mode de réaction important des cellules vivantes, car c'est au moyen de telles réactions par cycles que les cellules maintiennent leur état stationnaire et qu'elles libèrent l'extraénergie nécessaire à l'accomplissement de leur travail, grâce à leur déclenchement momentané et approprié. Il est démontré en outre, pour le travail mécanique du muscle, et il en est probablement de même aussi des autres cellules au travail, que les oxydations n'interviennent qu'indirectement, en garantissant le processus de la phase de réparation. Les mécanismes livrant l'énergie immédiate sont les réactions de scissions qui ne sont pas tributaires de la présence d'oxygène. L'énergie libérée par les oxydations est mise au service de la prestation de travail par le fait qu'elle sert à renverser le sens des réactions de clivage, par couplage avec des réactions de synthèse. L'utilité de ce transport d'énergie dépend d'une part de la relation qu'il y a entre les oxydations et les synthèses qui en résultent, et d'autre part aussi des couplages qui s'établissent entre les divers cycles de réactions qui ont été décrites; enfin, elle sert naturellement aussi aux transformations chimiques inconnues encore qui sont à la base des changements d'état physique du muscle.

DISCUSSION DU RAPPORT DE M. MEYERHOF.

M. Wurmser. — La remarque de M. Meyerhof, qu'il n'y a pas de relation strictement stœchiométrique entre les processus d'oxydation et ceux de reconstitution, pose la question du mécanisme de transfert d'énergie entre ces deux processus. Il semblerait, à première vue, que le transfert de l'un à l'autre des deux systèmes réagissant ne se fait pas par échange de matière, mais par chocs désactivant certaines molécules du système s'oxydant au profit d'un nombre variable de molécules de l'autre système. On aurait, par exemple, la réaction

(1)
$$A + O_2 \rightarrow AO_2^*$$
.

Le produit activé AO₂ devrait transférer son énergie à un nombre variable de molécules X d'un système

$$(u)$$
 $X \rightarrow X'$

incapable de réagir spontanément.

On retrouve ici les difficultés auxquelles on se heurte quand on applique aux réactions diastasiques la théorie des réactions en chaîne de Haber et Willstätter: on rend alors difficilement compte de la spécificité. Il semble plus simple d'admettre que le transfert élémentaire se fait toujours stœchiométriquement par échange d'atomes ou de molécules.

M. Меукиног. — Je suis d'accord avec M. Wurmser, que probablement certaines parties du processus des réactions d'oxydation couplées se déroulent stœchiométriquement; mais à la suite de détériorations de la structure, par exemple à la suite d'adsorptions étendues aux surfaces, ou d'autres phénomènes semblables, il se produit une perturbation dans la coordination de certaines parties du processus, de sorte que l'on observe un couplage énergétique sans proportion stœchiométrique.

M. GÉRARD. - Il est certain que, dans ses grandes lignes, le

système si clairement développé par M. Meyerhof, dans le cas des muscles, est également valable pour d'autres tissus. Mais par certains détails et même en ce qui concerne certaines de ses parties plus étendues, ce système n'est pas généralisable. La conclusion que la cellule au repos maintient en équilibre le même cycle des réactions chimiques qui se produisent au cours de la phase d'activité cellulaire ne paraît surtout pas valable dans le cas des nerfs; car, dans ce tissu au repos, le cycle comprenant la formation d'acide lactique et la scission des composés phosphorés se déroule comme dans les muscles; et cependant les accroissements d'échanges, liés à l'activité, ne comprennent pas un corps formé d'acide lactique. Un autre point, de moindre importance, concerne les scissions successives des adénylpyrophosphates et des créatine-(ou arginine)-phosphates. Dans les nerfs du crabe, nous avons constaté que la réaction de décomposition partielle de l'acide arginine-phosphorique résultant de la dissection est réversible pendant le repos dans l'oxygène. Le pyrophosphate se décompose pendant que l'acide arginine-phosphorique se reconstitue; ceci révèle un couplage inverse de celui du muscle.

La régularisation de la respiration dans les nerfs ne dépend pas non plus de l'acide lactique. Cet acide ne s'accumule pas à l'occasion du travail cellulaire, pas plus que l'addition de lactate n'augmente la consommation d'oxygène. L'accroissement du simple au double de la respiration du nerf, qui résulte de son activité, dépend d'autres facteurs, peut-être de la libération de phosphates inorganiques qui déterminent également une augmentation de la consommation d'oxygène dans le nerf. Peut-être une telle libération se produit-elle à la suite d'une élimination du calcium.

Finalement, il convient de rappeler l'observation de Holmes, à savoir que, dans le cerveau, la disparition de 4 à 5 molécules d'acide lactique, par molécule d'acide oxydé, ne s'accompagne pas d'une augmentation concomitante du glycogène ou d'un autre hydrate de carbone. Leur destinée est actuellement encore inconnue.

M. Мечевног. — Il ne faut pas oublier que la réserve importante du muscle en glycogène, en acide créatine-phosphorique et en acide adénylpyrophosphorique est en rapport avec son travail mécanique, et il en est de même de l'agencement particulier du processus cyclique dans cet organe; mais cela n'empêche qu'en général un processus cyclique a toujours lieu dans n'importe quelle cellule vivante. Le nerf, par exemple, ne fournit qu'un travail minime, de sorte que les réactions liées à la production du travail sont tout à fait réduites.

M. Bodenstein. — Je voudrais poser une question peut-être mal à propos, mais se rapportant cependant au sujet : M. Meyerhof nous a montré en quoi consiste le charbon ou l'huile qui brûle dans le moteur musculaire; mais peut-on dire approximativement en quoi consiste le moteur lui-même? Comment, à partir des réactions chimiques, la contraction du muscle se déclenche-t-elle?

M. Меуевног. — La transformation de l'énergie chimique en énergie mécanique s'accompagne, du moins en ce qui concerne les fibres musculaires striées, d'une modification de la striation des fibres. Une altération de forme des micelles protéiques semble en être le résultat en dernière analyse. Cependant, nous ne connaissons rien de précis en ce qui concerne le mécanisme par lequel ce processus se produit.

M. Swarts. — Pourrais-je demander à M. Meyerhof s'il est possible d'expliquer le fait que chez certains animaux, dont les contractions musculaires peuvent se répéter au taux de plusieurs milliers par seconde, les réactions de reconstitution se fassent avec une vitesse suffisante pour maintenir la possibilité d'un travail continu ?

M. ΜΕΥΕRHOF. — Il est certain qu'une oxydation se produit trop lentement pour pouvoir coïncider avec le rythme d'une contraction qui se répète à une vitesse pouvant atteindre environ 10σ (= 1/100° de seconde), à 20° C. En ce qui concerne la formation d'acide lactique, ainsi que la respiration, nous savons également qu'elles ne coïncident pas exactement avec la contraction. Je ne sais pourtant pas si l'hydrolyse des composés phosphorés dont j'ai parlé ne pourrait pas se dérouler à la même vitesse

que la contraction. Il y a assurément aussi cette autre possibilité à envisager, que cette hydrolyse ne serait qu'indirectement liée à la contraction et que celle-ci se déclencherait à la manière d'un ressort qui se détend.

M. A. MAYER. — Les cycles que M. Meyerhof a mis en évidence ne sont certainement pas les seuls qu'on puisse déceler dans les tissus. Ce ne sont même probablement pas les seuls que l'on puisse rencontrer dans le tissu musculaire. Par exemple, les muscles homéothermes paraissent avoir leur réaction propre. Des travaux de MM. Cahn et Houget dans notre Institut, il résulte que leur comportement n'est pas identique à celui que M. Meyerhof a décrit comme étant celui des muscles des poïkilothermes. En particulier, l'acide lactique ne s'y accumule pas; et d'ailleurs les glucides n'y sont sans doute pas les seuls corps en jeu.

D'autre part il est bien certain que le lien entre ces dégradations des réserves et la contraction musculaire n'est pas élucidé. En effet, lorsque le tissu musculaire des mammifères fonctionne pour fournir de la chaleur au cours de l'hyperthermie par exemple, on constate les mêmes dégradations des réserves qu'au cours du travail mécanique, et cela sans qu'il se produise de contraction.

M. MEYERHOF. — Certaines spécialisations existent certainement, par exemple l'acide arginine-phosphorique au lieu de l'acide créatine-phosphorique chez les invertébrés. J'admets aussi que les mêmes phénomènes chimiques se déroulent dans le muscle au repos et dans le muscle au travail, mais à des vitesses tout à fait différentes dans les deux cas. Malgré cela, le chimisme de l'activité du muscle est en principe le même dans toutes les espèces animales et l'accumulation particulière des « substances d'activité » dans les muscles plaide en faveur de sa signification dans l'activité du muscle.

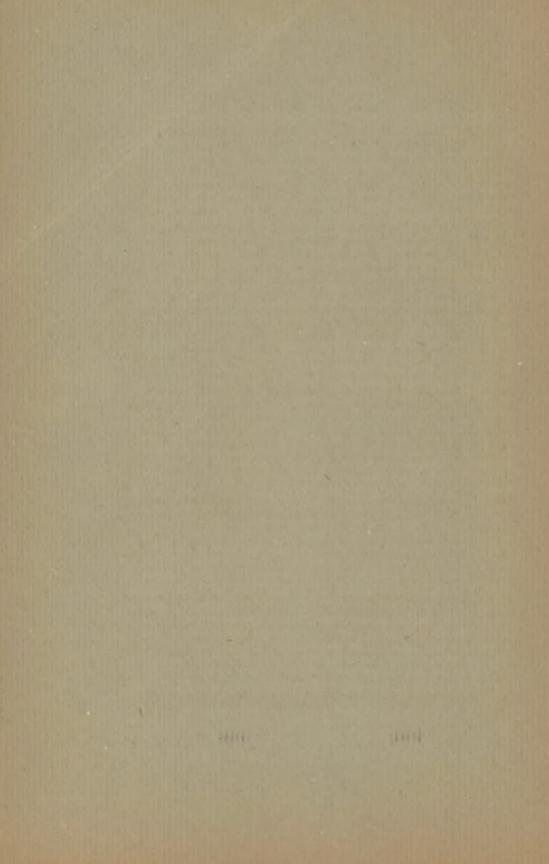
M. GÉRARD. — Remarquons à ce sujet que si l'on ramène à l'unité de protoplasme, les nerfs contiennent l'acide créatine-phosphorique à la même concentration que les muscles.



TABLE DES MATIÈRES.

		Pages
	Statuts de l'Institut international de Chimie Solvay	1-XI
2+	Composition des Comités de l'Institut :	
	a. Comité Scientifique	X-XI
	b. Commission administrative	XI
3.	Liste des participants au Cinquième Conseil de Chimie 1934	XIII-XIV
4.	Allocution du Président Sir William Pope	XV-XVI
	L'OXYGÈNE	
	LOATGENE	
	SES RÉACTIONS CHIMIQUES ET MOLOGIQUES	
1.	Rapport de M. Max Bodenstein : Les réactions de l'oxygène au point	
	de vue physico-chimique	1- 30
2.	Discussion du rapport de M. Bodenstein	31- 42
3.	Rapport de M. J. A. Christiansen : Oxydations photochimiques	43- 54
4.	Discussion du rapport de M. J. A. Christiansen	55- 66
	Rapport de M. H. Wieland : L'oxydation par l'oxygène moléculaire	67- 77
6.	Discussion du rapport de M. H. Wieland	78- 88
	Rapport de M. W. P. Jorissen : Les oxydations lentes	89-106
	Discussion du rapport de M. W. P. Jorissen	107-117
	Rapport de M. W. A. Bone : Les combustions en phase gazeuse	119-172
	Discussion du rapport de M. W. A. Bone	173-204
	Rapport de M. Charles Dufraisse : L'absorption chimique réversible	
	de l'oxygène libre par les corps organiques	205-230
2.	Discussion du rapport de M. Dufraisse	231-254
	Rapport de M. René Wurmser : Les oxydoréductions	255-200
	Discussion du rapport de M. Wurmser	201-302
	Rapport de M. O. Warburg : Les formules transporteurs d'oxygène	303-320
	Discussion du rapport de M. Warburg	321-336
	Rapport de M. O. Meyerhof : De la respiration des muscles dans	001-000
	ses rapports avec le métabolisme des scissions	337-349
18	Discussion du rannort de M. O. Meyerhof	350-363

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS 99199 Quai des Grands-Augustins, 55.



LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS

55, QUAI DES GRANDS-AUGUSTINS, PARIS (6*)

Envoi dans toute la France et l'Union postale coutre mandat-poste ou valeur sur Paris Frais de port en sus : France et France d'Outre-Mer, 5 */e; Etranger, 10 */e.