

De la constitution de quelques dérivés iodés

Objekttyp: **Chapter**

Zeitschrift: **Bulletin de la Société Vaudoise des Sciences Naturelles**

Band (Jahr): **46 (1910)**

Heft 170

PDF erstellt am: **23.07.2024**

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

DEUXIÈME PARTIE

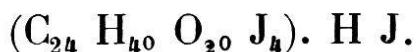
De la constitution de quelques dérivés iodés.

CHAPITRE V

De l'iodure d'amidon.

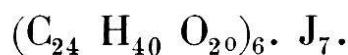
Il n'est pas possible de résumer ici, vu leur grand nombre, tous les travaux traitant de la formule chimique de l'iodure d'amidon. Les recherches les plus importantes dans ce sens sont celles de F. Mylius¹ qui dans son travail décrit les propriétés essentielles du composé bleu obtenu par action de l'iode sur l'amidon. L'iode agissant en solution et en présence d'un iodure alcalin ou d'acide iodhydrique sur l'amidon en solution ou à l'état solide se fixe avec une coloration bleue intense. S'il y a absence totale d'iodures et d'acide iodhydrique, la coloration bleue ne se produit pas. Le composé bleu obtenu en solution précipite facilement sous l'influence d'acides ou de sels qui ne réagissent pas avec l'iode. Mylius emploie l'acide sulfurique pour précipiter l'iodure d'amidon soluble qui présente les caractères d'un composé d'addition ; les propriétés chimiques de l'iode se retrouvent pour l'iodure d'amidon : le chlore, l'acide arsénieux, les alcalis, le chlorure stanneux, l'hydrogène sulfuré et l'hyposulfite de sodium le détruisent ; l'amidon obtenu par réduction de son iodure est en tout identique à l'amidon primitif.

Mylius donne la formule



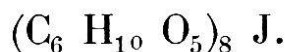
F. Mylius. *Ber.* XX. 688.

au produit obtenu par précipitation de l'iodure d'amidon soluble par l'acide sulfurique. Seifert ¹ admet pour l'amidon la même formule établie ailleurs par Pfeiffer et Tolens ² d'après une méthode différente ; mais il trouve que l'iode se combine à la molécule d'amidon dans des proportions autres et donne la formule



La formule de Mylius est préférable parce qu'elle tient compte du fait expérimental très important que l'acide iodhydrique prend part à la formation du dérivé iodé. Le rapport quantitatif de l'iode à l'amidon indiqué par ces formules varie énormément. Mylius attribue ce fait à des difficultés d'analyse et prend une moyenne pour établir la formule qui indique 18,5 % d'iode.

Bondonneau ³ trouve 14 % d'iode dans l'iodure d'amidon préparé de la même manière et G. Rouvier ⁴ travaillant dans des conditions variables définit plusieurs composés d'iode et d'amidon. Il trouve pour un iodure se formant en présence d'un excès d'amidon la formule



F. Küster ⁵ dont les nombreux travaux sur les solutions solides sont connus, reprend dans ce sens, à la suite des recherches de Mylius, l'étude de l'iodure d'amidon. Ses expériences antérieures à ce travail l'engagent à étudier l'influence de la concentration de l'iode, en solution d'iodure de potassium, sur la composition de l'iodure d'amidon. Peut-on trouver une fonction simple représentant la

¹ Seifert *J. Th.* 1888. 21.

² Pfeiffer u. Tollens. *Liebigs Annalen* 210. 289.

³ Bondonneau. *Compt. rendu.* 85. 671;

⁴ G. Rouvier. *C. R.* 1892. t. 114. p. 749 1336. et
Bull. soc. chim. (3) t. 7. p. 272.

⁵ F. Küster. *Liebigs Annalen der Ch.* Nr. 283. p. 360.

F. Küster. *Zeitsch. f. physikal. Chem.* 12. 508 et 13.445.

loi de partage de l'iode entre la solution et l'amidon ? Pour résoudre cette question F. Küster a fait un travail expérimental qui est un modèle d'exactitude. Si l'interprétation des résultats n'a pas été très facile et si elle peut être modifiée, il est à remarquer que ce travail, grâce à la grande probité scientifique de son auteur, a jeté le jour dans le problème de la constitution du dérivé iodé de l'amidon. Sa grande valeur expérimentale va nous permettre d'établir sans peine les relations entre la formation de l'iodure d'amidon et les phénomènes d'adsorption.

Nous reproduisons ici les séries III et IV du travail de Küster. Elles résument ses recherches et peuvent être facilement interprétées au point de vue de l'adsorption.

5^e Série III. Les conditions de travail sont les suivantes :

100 cm.³ d'une solution filtrée d'amidon de blé laissant à 100 degrés un résidu sec de 1,5854 gr. sont additionnés de solutions de concentrations variables d'iode dans l'iodure de potassium. Le rapport de l'iode à l'iodure de potassium est dans tous les termes de la série comme 127 est à 180. Il en est de même pour la série IV. Pour obtenir le plus facilement une grande variation de la concentration de l'iode entre les termes extrêmes de la série, il est avantageux de faire varier le volume de solution d'iode additionné en sens inverse de sa concentration.

Soit A la quantité totale en gr. d'iode additionnée aux 100 cm.³ de solution d'amidon ; $c v$, l'iode en solution et x , l'iode fixé par l'amidon seront tels que

$$x + c.v = A.$$

Les flacons où s'établit cet équilibre sont agités pendant plusieurs heures, puis la solution d'iode est décantée et la valeur $c v$ déterminée par titration selon les méthodes usuelles en iodométrie.

Voici les résultats obtenus par Küster dans ces conditions :

SÉRIE III

CONC. INITIALE	c. v. gr.	x. gr.	$\frac{\sqrt[10]{Kw.}}{Kst.}$
$\frac{n}{2}$	18,8421	0,5718	5,28
$\frac{n}{4}$	5,8564	0,5169	5,41
$\frac{n}{7}$	2,6980	0,4887	5,37
$\frac{n}{16}$	0,8378	0,4369	5,39
$\frac{n}{25}$	0,8705	0,4042	5,59
$\frac{n}{35}$	0,8780	0,3967	5,51
$\frac{n}{50}$	0,8817	0,3930	5,38
$\frac{n}{70}$	0,8869	0,3878	5,27
$\frac{n}{100}$	0,9092	0,3655	5,41
$\frac{n}{125}$	0,9105	0,3642	5,31
$\frac{n}{150}$	0,9143	0,3604	5,27
$\frac{n}{200}$	0,9220	0,3527	5,24

La colonne $\frac{\sqrt[10]{Kw}}{K. st.}$ donne les valeurs calculées par Küster et obtenues en divisant la racine dixième de la concentration de l'iode restant en solution par la concentration de l'iode dans l'amidon. Küster trouve ainsi des valeurs très constantes et en conclut que l'iodure d'amidon est une solution solide.

Dans la série IV, Küster a étudié le phénomène à une

plus grande dilution que précédemment. La solution d'amidon préparée en faisant arriver pendant trois heures un courant de vapeur d'eau dans une suspension d'amidon contient 0,9577 gr. d'amidon sec dans 200 cm.³, quantité utilisée par Küster dans ce cas particulier.

SÉRIE IV.

CONC. INITIALE	c. v. gr.	x gr.	$\frac{\sqrt[10]{Kw}}{Kst.}$	$\frac{\sqrt[5]{Kw}}{Kst.}$
$\frac{n}{55}$	0,3978	0,2328	5,37	—
$\frac{n}{100}$	0,4070	0,2236	5,28	—
$\frac{n}{200}$	0,4195	0,2111	5,25	—
$\frac{n}{400}$	0,4434	0,1872	5,54	—
$\frac{n}{800}$	0,4690	0,1616	6,02	—
$\frac{n}{100}$	0,1111	0,2042	5,44	6,32
$\frac{n}{200}$	0,1288	0,1865	5,86	6,68
$\frac{n}{400}$	0,1482	0,1671	6,03	6,35
$\frac{n}{800}$	0,1661	0,1492	6,30	6,18
$\frac{n}{1600}$	0,1254	0,1254	7,09	6,61

La constance du rapport $\frac{\sqrt[10]{Kw}}{Kst.}$ n'est plus parfaite ici comme dans la série III. Les valeurs *K. st.* c'est-à-dire $\frac{x}{a}$ si nous nous rapportons à l'isotherme d'adsorption sont trop petites pour de fortes concentrations d'iode. C'est le cas

de l'adsorption d'une matière colorante par un charbon dont la charge électrique préalable s'oppose à la teinture. Nous aurons plus loin l'occasion de donner une explication de cette variation de l'indice du radicande. Remarquons encore que des expériences faites avec de l'amidon solide donnent des résultats analogues à ceux obtenus avec la solution d'amidon dans l'eau. C'est ce fait qui engage Küster à conclure en faveur de la solution solide.

Or le phénomène étudié par Küster est ce que l'on définit aujourd'hui par adsorption. L'indice 10 du radical $\sqrt[10]{Kw}$ est le $\frac{1}{m}$ de la formule $\frac{x}{a} = \beta c^m$, d'où $m = 0,1$. L'analyse des résultats de la série III au moyen de la fonction logarithmique comme nous sommes convenus de la faire, donne bien une droite dont l'ordonnée à l'origine permet de calculer $\beta = 3$.

CHAPITRE VI

De la combinaison d'adsorption de l'iode avec l'acétate basique de lanthane.

Un second exemple où l'iode est adsorbé sur un solide très finement divisé en donnant un composé bleu nous est fourni par l'oxyde de lanthane dont le dérivé iodé a été étudié par W. Biltz¹. L'hydrogel obtenu par lavage du précipité résultant de l'addition d'ammoniaque à l'acétate de lanthane est mis en présence de solutions de concentrations variables d'iode dans l'iodure de potassium. L'oxyde de lanthane formé est, en suspension colloïdale, assimilable à la solution d'amidon employée par Küster. La détermination des constantes d'adsorption β et m se fait comme

¹ W. Biltz: *Ber. Dtsch. chem. Gs.* 37: 719-24.

nous l'indiquons plus haut. Les résultats d'une série d'expériences et les valeurs $\log \frac{c}{127}$ et $\log \frac{x}{a \cdot 127}$ du tableau suivant permettent de retrouver de suite $\beta = 31,5$ et $m = 0,978$.

SÉRIE N° 3.

(voir travail de W. Biltz, loc. cit.)

Adsorbant $a = 0,409$ gr. d'oxyde de lanthane.

Volume constant de tous les systèmes adsorbants = $101,8 \text{ cm}^3$.

c. v. mgr.	x mgr.	$\log. \frac{c}{127}$	$\log. \frac{x}{a \cdot 127}$
1620	221	— 0,9019	0,6289
1450	190	— 0,9500	0,5633
1250	174	— 1,0145	0,5250
1070	145	— 1,0820	0,4459
887	120	— 1,1635	0,3637
708	88,5	— 1,2614	0,2314
518	69,2	— 1,3971	0,1246
331	46,2	— 1,5916	— 0,0509
148	20,2	— 1,9411	— 0,4101
56,2	6,7	— 2,3617	— 0,8894

v . est toujours exprimé en cm^3 .

Le même calcul fait pour les trois autres séries d'expériences indiquées dans le travail de Biltz montre que les droites logarithmiques sont parallèles, c'est-à-dire que la valeur $m = 0,978$ est la même dans les quatre cas étudiés. Il n'en est pas de même pour la valeur du coefficient β . Elle change d'une série à l'autre parce que l'adsorbant n'a pas été chaque fois préparé dans des conditions identiques. Les séries 2 et 4 ayant le même adsorbant ont aussi un β égal.

Série I. $\beta = 103$.

Série II et IV. $\beta = 44$.

L'iode se fixe donc sur l'oxyde de lanthane suivant une même loi que sur l'amidon. Cependant l'intensité de la fixation est très faible dans ce cas et il semble qu'une deuxième substance, l'ammoniaque peut-être, utilisée pour préparer l'oxyde à partir de l'acétate, intervient et chasse en partie l'iode de la surface adsorbante. La fixation de l'iode sur les micelles colloïdales peut donc présenter le phénomène d'adsorption et sa faible intensité permet d'observer une très grande variation de la composition du complexe formé en fonction de la concentration dans le milieu extérieur.

Puisque ce sont les adsorptions de l'iode qui nous occupent ici, rappelons les travaux de Davis¹ et de Schultz² qui étudient la fixation de l'iode sur le charbon. Ces auteurs montrent que la loi exponentielle est applicable à de tels systèmes dans les conditions les plus variables.

Un corps dispersé, à l'état partiellement dissocié comme l'iodure de potassium ioduré dans l'eau, peut donc se fixer suivant l'isotherme d'adsorption aussi bien sur des solides présentant une grande surface que sur les micelles d'une solution colloïdale.

CHAPITRE VII

De la combinaison d'adsorption de l'iode avec le tannin.

MM. L. Pelet-Jolivet et Gilliéron³ ont remarqué la grande complexité de constitution des dérivés iodés des matières colorantes basiques et la difficulté d'obtenir des produits définis dans cette catégorie de composés. Assimilant la solution aqueuse de tannin à une solution de matières colorantes, M. le prof. L. Pelet m'a proposé de reprendre l'é-

¹ Davis. *Trans. Chem. Soc.* 91. 1666. (1907).

² Bruno Schultz. *Lot. cit.* page 324.

³ L. Pelet-Jolivet et Gilliéron. *J. suisse de Ch. et Ph.* 45, 88; C. 1907, I, 1259.

tude des dérivés iodés de ces composés et d'étudier l'influence de la concentration de la solution d'iodure de potassium ioduré sur leur composition quantitative.

Nous exposons en premier lieu nos résultats obtenus avec des solutions de tannin, cette substance étant celle qui, par ses propriétés physiques, se rapproche le plus des adsorbants de l'iode étudiés jusqu'ici.

La solution aqueuse de tannin présente toutes les propriétés d'une émulsion (solution colloïdale)¹. Le phénomène de Tyndall y est très visible et elle ne dialyse pas. Son poids moléculaire très grand ne correspond à aucune valeur rationnelle; l'abaissement du point de congélation de cette solution est de quelques millièmes de degré seulement.

La propriété du tannin de fixer l'iode est depuis longtemps connue et sert de base à la méthode de dosage du tannin imaginée par F. Jean². Le procédé décrit par cet auteur consiste à ajouter l'iode en solution de KI à une quantité de tannin aussi constante que possible et toujours à la même dilution. Le volume final de la solution titrée est défini par convention, égal à 50 cm³ pour 0,01 gr. de tannin pur. La fin de la titration est contrôlée à la touche sur du papier amidonné. Le dosage se fait ainsi dans des conditions où l'équilibre d'adsorption est constant, si, comme nous allons le voir plus loin, on a soin de travailler avec des solutions d'iode dont les concentrations en iodure de potassium et en iode varient peu. L'exactitude de la méthode est donc très relative et il n'est pas étonnant qu'elle ait donné lieu à de nombreuses critiques. Il faudrait, pour avoir un dosage parfait, prélever une quantité déterminée de tannin (0,010 gr.) dans une solution dont on cherche précisément la teneur en cette matière.

¹ Il est établi que le tannin est un acide faible dont la concentration des ions H. en solution aqueuse a été déterminée avec l'éther éthyldiazoacétique.— A. Wild, *Dissertation*. Lausanne, 1909.

² F. Jean. *Revue des industries et des sciences chimiques et agricoles*. T. I, pages 610 et 683 (1897).

Nous avons cherché à établir la variation de la composition de ce composé du tannin en fonction de la concentration finale de l'iode dans le milieu extérieur. Les solutions d'iode sont telles que le rapport $\frac{KI}{I_2}$ est constant dans les différents termes d'une série d'expériences avant la formation de l'iodure. Les solutions de tannin sont introduites dans des flacons semblables à ceux employés dans les expériences avec le charbon, la solution d'iode est additionnée ensuite et l'équilibre d'adsorption s'établit très rapidement. Les flacons sont placés pendant deux jours dans un thermostat et souvent agités. Au bout de ce temps nous procédons au dosage de l'iode libre avec des solutions soigneusement titrées. Les essais à la touche sur le papier amidonné permettent de suivre la réaction. Comme de graves erreurs pourraient provenir de titres mal établis, nous avons répété toutes nos séries d'expériences en employant des solutions d'iode, d'As²O⁵ et de Na²S²O⁵ titrées indépendamment des premières.

Le tableau suivant donne les résultats obtenus avec une série d'expériences où l'adsorbant est 50 cm³ d'une solution de tannin contenant 11,532 gr. au litre. Le volume final, de 100 cm³, est constant pour tous les termes de cette série.

c. v. mgr.	x mgr.	log. $\frac{c}{127}$	log. $\frac{x}{a. 127}$
1,3	90,7	— 4,0020	0,0928
2,5	112,4	— 3,7014	0,1861
3,8	134,0	— 3,5185	0,2626
10,1	150,8	— 3,0995	0,3137
20,2	163,7	— 2,7984	0,3494
43,0	186,9	— 2,4707	0,4069
84,6	202,7	— 2,1763	0,4422
166,7	235,5	— 1,8817	0,5073

L'iode fixé x varie donc beaucoup avec la concentration finale de la phase dispersée dans le milieu extérieur. Les valeurs $\log \frac{c}{127}$ et $\log \frac{x}{a \cdot 127}$ permettent de trouver :

$$\beta = 6,0 \text{ et } m = 0,15.$$

Comme dans les expériences faites par Küster sur l'iodure d'amidon, les termes à concentrations très faibles (les trois premiers) dévient sensiblement de la ligne droite obtenue en reportant les valeurs $\log \frac{c}{127}$ et $\log \frac{x}{a \cdot 127}$ en un système de coordonnées rectangulaires.

L'équation

$$\frac{x}{a} = 6,0 c^{0,15}$$

n'est pas satisfaite par les premiers termes de la série. Ceux-ci indiquent pour m et β des valeurs supérieures à 0.15 et 6.0. Les infractions à la loi exponentielle observées dans le travail de Küster ne sont donc pas caractéristiques pour l'iodure d'amidon, mais se retrouvent pour le dérivé iodé du tannin et pour les périodures des bases organiques, comme nous allons le voir. Toutes les expériences faites avec des solutions de tannin et pour de grandes différences entre les concentrations finales des systèmes adsorbants, nous ont donné des résultats accusant un phénomène d'adsorption influencé par une réaction secondaire que nous avons cherché à définir.

Dans sa méthode de dosage du tannin, F. Jean recommande d'ajouter 2 cm³ d'une solution saturée de bicarbonate de soude à la solution à doser. Nos essais faits dans ces conditions accusent le phénomène d'adsorption comme précédemment. La série d'expériences que nous reproduisons ici en est un exemple. La différence de concentration entre le premier et le dernier terme de la série est suffisamment petite pour que le phénomène d'adsorption seul puisse être constaté. Les valeurs logarithmiques indiquées en unités

arbitraires donnent une droite aux erreurs d'expériences près.

c. v. mgr.	x mgr.	log. x	log. c. v.
0,3	4,3	0,6361	— 0,4921
0,8	6,2	0,7923	— 0,1109
1,2	8,1	0,9069	0,0885
2,5	9,1	0,9592	0,4009
3,5	10,4	1,0195	0,5423
4,3	11,9	1,0771	0,6360
5,6	13,0	1,1131	0,7494
8,1	15,2	1,1810	0,9069

CHAPITRE VIII

Periodures des bases organiques.

La littérature de ce sujet est extrêmement grande et l'on a donné des renseignements sur les propriétés et la formation de ces produits en même temps que l'on définissait une nouvelle base organique. Les travaux traitant des periodures et publiés jusqu'en 1887 sont mentionnés par Geuther¹. Dans un travail plus récent de M. A. Linarix², le lecteur trouvera les formules chimiques de la plupart des periodures des bases organiques et l'étude de plusieurs composés semblables définis par l'auteur.

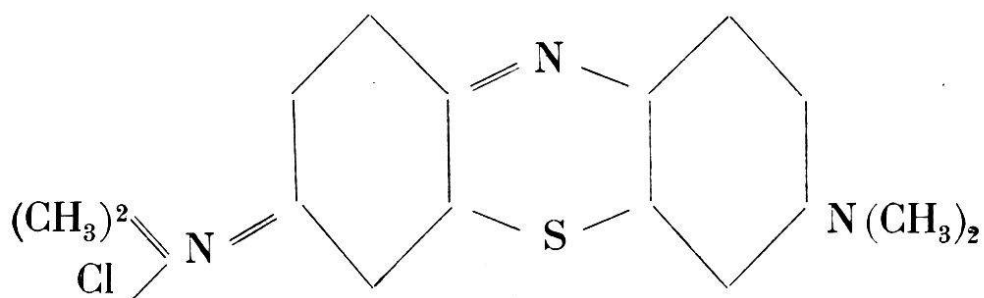
Nos premières études sur la constitution des periodures des bases organiques ont eu pour sujets des periodures des matières colorantes basiques et les résultats en ont été publiés³.

¹ Geuther. *Liebig's Ann. Chem.* 240, 66 (1887).

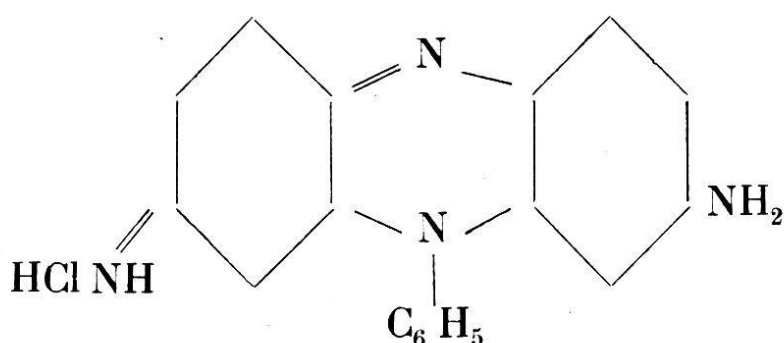
² A. Linarix. Thèse, Université de Paris. (Ecole de Pharmacie).

L. Pelet-Jolivet et H. Siégrist. *Bull. Soc. chim.* (4) 5. 626-28.

Le bleu de méthylène



et la safranine



donnent avec la solution aqueuse d'iodure de potassium ioduré des periodures insolubles, précipités bruns foncés d'aspect cristallin. Il était intéressant de voir si des composés se formant sans aucun doute par réaction chimique de deux substances l'une sur l'autre, les deux étant à l'état moléculaire partiellement dissociées, accusent encore une variation de composition en fonction de la concentration de l'une dans les eaux mères du produit obtenu. Nous avons pour cela répété avec quelques bases organiques les expériences faites dans les recherches précédentes sur le dérivé iodé du tannin. Les periodures obtenus étant pratiquement insolubles, il est convenable de filtrer le contenu des flacons où l'équilibre d'adsorption s'est établi. Cette opération présente les mêmes difficultés que la séparation du charbon des matières colorantes comme nous l'avons indiqué dans la première partie. Les mêmes précautions sont à prendre, la concentration du filtrat ne doit pas changer ; il est donc nécessaire d'employer des filtres très petits (entonnoir cône en porcelaine vernie avec un

filtre de 2 à 3 centimètres de diamètre) et d'éliminer les premiers centimètres cubes filtrés. La titration iodométrique se fait ensuite avec une grande précision en employant des solutions d'« hyposulfite de sodium » $\frac{n}{10}$

à $\frac{n}{50}$. Les série d'expériences ci-dessous sont un exemple des résultats obtenus dans un grand nombre de cas. Le précipité de periodure de la base qui se forme dans les différents flacons de la série n'a pas toujours le même aspect; dans les solutions très diluées, il paraît être moins cristallin que dans les plus concentrées.

Ces essais sont faits à 17° et l'équilibre d'adsorption est établi au bout de deux jours.

SÉRIE 1.

Iodoiodhydrate de bleu de méthylène.

Adsorbant $a = 0,0452$ g. Bleu de méthylène.

Volume constant = 100 cm³.

c. v. mgr.	x mgr.	log. $\frac{c}{127}$	log. $\frac{x}{127 \cdot a}$
1,26	56,2	— 4,0034	0,9903
1,9	61,3	— 3,8250	1,0281
3,1	65,8	— 3,6110	1,0588
5,05	75,4	— 3,4006	1,1180
17,7	85,8	— 2,8564	1,1738
26,5	88,4	— 2,6802	1,1871
45,5	92,4	— 2,4461	1,2065
129,0	101,0	— 1,9932	1,2449
351,1	108,6	— 1,5583	1,2764

$$\beta = 26 \quad m = 0,084.$$

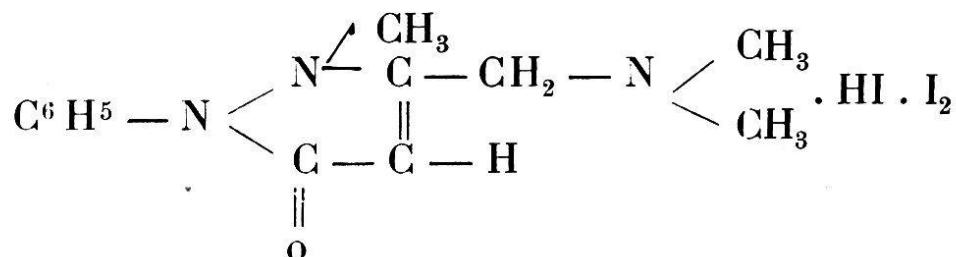
SÉRIE 2.

*Iodoiodhydrate de safranine.*Adsorbant $a = 0,0432$ gr. safranine.Volume constant = 100 cm^3 .

c. v. mgr.	x mgr.	log. $\frac{c}{127}$	log. $\frac{x}{127 \cdot a}$
9,46	42,25	— 3,1279	0,8863
13,9	43,57	— 2,9611	0,8997
23,3	45,59	— 2,7372	0,9194
31,5	48,98	— 2,6059	0,9505
40,4	52,68	— 2,4972	0,9822
59,4	55,5	— 2,3298	1,0048
101,7	59,2	— 2,0164	1,0328
123,1	60,8	— 2,0135	1,0444
167,4	62,5	— 1,8802	1,0564
280,7	63,1	— 1,6541	1,0608
393,8	65,9	— 1,5085	1,0795

$$\beta = 17. m = 0,1.$$

Des recherches semblables sur l'iodoiodhydrate de pyramidon (diméthylaminophényldiméthylpyrazolon¹).



et sur l'iodure d'iodoiodhydrate de benzidine².



nous ont donné des résultats qui satisfont une équation

¹ Nardelli et Paolinie. *Chem. Zeit.* n° 9. Supplément 1907.

² H. Cousin. *Journ. de Pharm. et Chim.* [6] XXIX, p. 49 (1909).

exponentielle dans les mêmes limites que les séries précédentes.

SÉRIE 3.

Iodoiodhydrate de pyramidon.

Adsorbant $a = 0,0462$ gr. pyramidon.

Volume constant = 100 cm^3 .

c. v. mgr.	x mgr.	$\log. \frac{c}{127}$	$\log. \frac{x}{a \cdot 127}$
—	19,8	—	0,5294
1,9	47,7	— 3,8115	0,9097
9,8	89,4	— 3,1108	1,1829
67,8	130,7	— 2,2726	1,3476
322,5	173,6	— 1,5952	1,4711

$$\beta = 66. \quad m = 0,2.$$

Le rapport de la quantité d'iodure de potassium en grammes à la quantité d'iode en grammes dans les solutions initiales est constant dans chaque système adsorbant et égal à 1,31.

SÉRIE 4.

*Iodoiodhydrate de benzidine.*¹

Adsorbant $a = 0,0202$ gr. benzidine.

Volume constant = 100 cm^3 .

c. v. mgr.	x mgr.	$\log. \frac{c}{127}$	$\log. \frac{x}{a \cdot 127}$
4,4	51,5	— 3,4564	1,3027
36,9	75,0	— 2,5368	1,4659
137,6	86,2	— 1,9652	1,5263
448,5	111,0	— 1,4520	1,6361

$$\beta = 71 \quad m = 0,16$$

Les droites obtenues en reportant les valeurs de $\log \frac{c}{127}$ et $\log \frac{x}{a \cdot 127}$ de ces quatre séries en coordonnées rectangulaires sont toujours plus ou moins incurvées du côté de l'axe des $\log c$. Les valeurs x trouvées satisfont toujours dans de grandes limites de concentrations une équation telle que $\frac{x}{a} = \beta c^m$ et les valeurs indiquées au bas des tableaux donnent le m et le β pour ces résultats. Cependant les infractions à l'isotherme d'adsorption si régulièrement observées ne sont pas dues à des erreurs d'expériences.

En répétant les séries d'adsorptions ci-dessus avec des solutions d'iodure de potassium ioduré où la proportion initiale de l'iode à l'iodure de potassium avait changé, nous n'obtenions plus les mêmes valeurs de β et de m .

Nous avons donc cherché la cause des infractions à la loi exponentielle dans l'influence de la concentration de l'iodure de potassium sur l'équilibre d'adsorption. Les résultats suivants montrent l'importance de ce facteur. Nous avons établi plusieurs systèmes adsorbants où la concentration de KI seule varie.

Adsorbant = 0,0462 g. pyramidon.

Volume constant = 100 cm³.

x mgr.	c. v. mgr.	KI mgr.
92,6	15,5	140
83,1	25,0	640
79,6	28,5	1140
77,2	30,9	2140
70,0	38,1	5140

La concentration de KI influe donc beaucoup sur les équilibres étudiés. Mais cette concentration de KI est-elle le seul facteur qui fausse l'équilibre d'adsorption? Détermi-

nous la loi de fixation de l'iode pour des concentrations constantes en KI. Les résultats ci-dessous prouvent qu'elle est encore aussi complexe que précédemment. Toutes les séries d'expériences faites dans ces conditions (conc. KI = constant) avec les différents adsorbants donnent des résultats semblables à ceux de cet exemple :

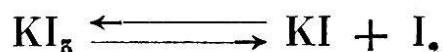
Adsorbant $a = 0,0202$ gr. benzidine.

Volume constant = 110 cm^3 . Iodure de potassium constant = 1 gr.

C. V. mgr.	X mgr.	log. $\frac{c}{127}$	log. $\frac{x}{a \cdot 127}$
19,14	33,8	— 2,8634	1,1193
49,2	56,6	— 2,4532	1,3438
144,9	66,7	— 1,9841	1,4152
452,4	76,6	— 1,4897	1,4750

L'iode fixé varie encore avec sa concentration dans le bain. La fonction logarithmique a une allure semblable à celle observée pour les termes à faibles concentrations d'iode dans les séries précédentes; la droite logarithmique s'incurve encore davantage contre l'axe des $\log c$, dans ce cas où KI est en concentrations constantes que dans les autres.

Or, dans les conditions où nous travaillons, la solution d'iode dans l'iodure de potassium est un mélange de KI et de KI_3 . Le composé KI_3 qui doit être présent d'après la loi des masses, est en quantités si minimes que l'on ne fait aucune erreur en le négligeant. De même, la solubilité de I est minime en présence d'autres composés comme KI et KI_3 et sa concentration ne varie guère. Pour nos solutions d'iode nous avons l'équilibre¹.



¹ Le Blanc et Noyes. *Zeitschr. f. physik. Chem.* 6. 401.

d'où

$$\frac{C_{KI} \cdot C_{I_2}}{C_{KI_3}} = K. = \text{constant dans les conditions de ce travail.}$$

C_{I_2} variant très peu, nous pouvons écrire approximativement

$$\frac{C_{KI}}{C_{KI_3}} = K' \cdot 1)$$

Si nous admettons que l'iode est fixé sur la base organique sous forme de KI_3 , ce qui semble conforme à la réalité, nous pouvons calculer la constante K' dans quelques cas. Les résultats que donne la série III où le rapport $\frac{KI \text{ gr.}}{I \text{ gr.}}$ dans les solutions primitives est égal à 1,31 sont résumés dans le tableau suivant :

KI total mgr.	KI fixé sous forme de KI_3	KI en solution sous forme de KI_3	KI libre en solution ?	KI_3 en solution	$\frac{KI}{KI_3}$ en solut. finale
26,0	12,9	—	13,1	—	(∞)
65,0	31,2	1,24	32,6	3,14	10,37
130,0	58,4	6,4	65,2	16,2	4,02
260	85,4	44,3	140,3	112,1	1,25
650	113,4	253	283,6	575,5	0,492

Nous pouvons dire que l'intensité avec laquelle l'iode est retenu en solution varie dans le même sens que $\frac{KI}{KI_3}$.

Elle diminue donc depuis le terme le plus dilué au plus concentré. Si ce raisonnement est juste, le rapport $\frac{KI}{KI_3}$ doit varier dans de plus grandes limites pour la série où KI est constant (page 381) puisque la droite logarithmique s'incurve beaucoup dans ce cas. Le calcul donne :

¹ Jakowkin. *Zeitschr. f. physik. Chem.* 20. 19.

KI total mgr.	KI fixé sous forme de KI ₃	KI en solution sous forme de KI ₃	KI libre en solution ?	KI ₃ en solution	$\frac{\text{KI}}{\text{KI}_3}$ en solution
1000	22,1	12,5	965,4	31,64	30,7
1000	37,0	32,2	930,8	81,4	11,42
1000	43,6	94,7	861,7	239,6	3,59
1000	50,1	296	653,9	748,4	0,876

La force avec laquelle l'iode est attiré dans la solution est donc très grande pour le premier terme de cette série. C'est aussi pour ce point que la fonction logarithmique diverge beaucoup de la droite. Plus $\frac{\text{KI}}{\text{KI}_3}$ est petit et moins il y a d'écart de la loi exponentielle. Nous pouvons dire maintenant :

Lorsque dans une série de systèmes adsorbants les rapports des concentrations finales d'iodure de potassium aux concentrations finales de KI₃ tendent à devenir constants, tout se passe comme si l'iode était adsorbé par les substances étudiées selon la loi exponentielle :

$$\frac{x}{a} = \beta c^m.$$

Ces conditions sont difficilement réalisables au point de vue expérimental. Malgré cela la loi d'adsorption est satisfaite dans de grandes limites et l'on se demande ce que devient alors l'influence du facteur $\frac{C_{\text{KI}}}{C_{\text{KI}_3}}$ qui varie toujours.

La force qui retient l'iode en solution devient nulle si $\frac{C_{\text{KI}}}{C_{\text{KI}_3}}$ est inférieur à la valeur définie par la solubilité de l'iode dans des solutions d'iodure de potassium. Or, cette limite n'est jamais atteinte dans nos expériences puisque $\frac{C_{\text{KI}}}{C_{\text{KI}_3}}$ dans la solution est toujours plus grand après qu'avant l'adsorption. La continuité de l'action sur les équilibres

bres étudiés, résultant de la variation de K , n'est donc pas à mettre en doute. Pour certaines concentrations et pour une masse suffisamment grande des periodures formés, la force considérée est faible et les expériences ne l'accusent plus. Il semble alors que l'adsorption de l'iode par les bases organiques est seule fonction de la concentration de KI_3 dans un milieu extérieur tel que la solution de l'iodure de potassium dans l'eau.

Si nous considérons l'adsorbant, nous pouvons interpréter les phénomènes observés comme suit :

L'adsorbé est toujours sollicité à passer dans la solution sous l'influence d'une force dépendant de sa concentration dans le milieu extérieur et de ce milieu même qui dans ces cas particuliers est une solution d'iodure de potassium dont la concentration n'est pas la même dans les différents termes d'une série d'adsorption. Cette force sera naturellement d'autant plus grande que l'iodure de potassium qui en est cause est en concentration plus forte par rapport à celle de KI_3 dans le milieu extérieur ; nos expériences le prouvent. Si l'intensité avec laquelle KI et avec lui KI_3 sont retenus dans la solution, est beaucoup plus petite

que celle de la fixation de l'iode sur l'adsorbant $\left(\frac{I}{m}\right)$, les infractions à la loi simple (quantité d'iode fixée = fonction de la concentration de KI_3 seul dans le milieu extérieur) seront très faibles. Nos expériences indiquent les limites de concentrations dans lesquelles elles ne peuvent plus être observées.

Nous désirons, en terminant ce chapitre, attirer l'attention du lecteur sur les faits suivants :

Le rapport $\frac{C_{KI}}{C_{KI_3}}$ n'est jamais constant dans les expériences des chapitres V, VI, VII et VIII. Pour toutes les séries les valeurs obtenues satisfont l'équation d'adsorption dans de grandes limites de concentration, et les infrac-

tions à cette loi ne s'observent que pour de grandes valeurs du rapport $\frac{C_{KI}}{C_{KI_3}}$ dans les solutions finales.

Les valeurs de l'exposant m de l'isotherme d'adsorption étant toujours assez petites dans les cas de fixation de l'iode par les bases organiques, il est compréhensible que l'on ait attribué à leurs periodures des compositions chimiques définies correspondant à « l'adsorption totale ». Il n'en pouvait pas être autrement car tous les composés définis ont été préparés en additionnant les quantités théoriques, préalablement calculées, des réactifs dont le mélange devait donner le composé étudié. Les différents auteurs avaient soin d'ajouter : « Il n'y a pas avantage à faire des cristallisations répétées, car les periodures perdent de l'iode à chaque cristallisation. »

CHAPITRE IX

Adsorption et combinaison chimique.

Nos expériences peuvent donner quelques renseignements de plus sur la nature des phénomènes d'adsorption. Jusqu'ici les explications les plus diverses ont cours et il n'est d'aucun intérêt de les rappeler toutes dans cet exposé. H. Freundlich les rassemble dans son beau traité de « Kapillarchemie » et en montre les avantages et les défauts.

La théorie qui assimile l'adsorption à une solution solide a reçu dernièrement une nouvelle modification et nous ne reprendrons ici que les points essentiels d'un travail de W. Mc. Bain¹. Comme Davis² l'avait fait avec le charbon et l'iode, Mc. Bain observe deux phénomènes lors de l'adsorption de l'hydrogène par le charbon. Le premier, l'ad-

¹ W. Mc. Bain, loc. cit. page 335.

² Davis, loc. cit. page 334.

sorption proprement dite, serait une réaction instantanée, condensation de l'adsorbé à la surface considérée; le second, une solution solide de l'adsorbé dans l'adsorbant qui se fait en fonction du temps et que l'auteur appelle « sorption ». Les faits avancés par W. Mc. Bain en faveur de son hypothèse sont :

1° La grande différence de vitesse entre le premier et le second phénomène. D'après Lagergren¹, un adsorbant d'un système solide-liquide semble au contraire fixer une phase dispersée quelconque selon une fonction continue du temps.

2° Mc. Bain établit les expériences suivantes : Une quantité déterminée de charbon après avoir été saturée d'hydrogène, puis placée dans le vide afin d'en éliminer aussi bien que possible ce gaz, est refroidie à la température de l'air liquide. Dans ces conditions l'auteur soumet ce charbon pendant quelques minutes à une pression d'hydrogène déterminée, puis diminue cette pression de telle manière que la concentration de l'hydrogène entourant le charbon varie brusquement.

Si l'on suit à partir de ce moment, à l'aide d'un manomètre, les variations de la pression de l'hydrogène sans changer les conditions extérieures du système, on remarque :

une augmentation de pression pendant les premières minutes, puis une diminution jusqu'à ce que l'équilibre soit établi.

Est-ce que la solution solide de l'adsorbé dans l'adsorbant est le seul phénomène correspondant à ces faits ? Mc. Bain rejette l'hypothèse de la porosité du grain de charbon tandis qu'elle nous paraît justifiée par les résultats de ses expériences. N'oublions pas que les recherches de Mc. Bain sont faites à la température de l'air liquide, que toutes les réactions sont plus lentes dans ces conditions, l'énergie libre des corps considérés étant faible et la molé-

¹ Lagergren, loc. cit. page 326.

cule d'hydrogène n'échappe pas à cette loi. Nous pouvons considérer les parois internes des pores du charbon comme faisant partie de la surface adsorbante puisqu'elles sont en communication avec le milieu extérieur. Les molécules d'hydrogène éprouvent naturellement quelques difficultés à entrer dans ces canaux très minces et la vitesse de l'établissement de l'équilibre est fonction du temps. Les expériences de Mc. Bain montrent alors qu'une première et forte pression a pour résultat une charge rapide et grande sur la surface extérieure du grain de charbon. Au bout de 4 minutes, temps pendant lequel agit la pression primitive, l'hydrogène a déjà vaincu en partie la résistance résultant du frottement des molécules contre les parois des pores du charbon. L'adsorbant est chargé d'hydrogène jusqu'à une certaine profondeur de sa masse. Le frottement qui s'oppose à la fixation instantanée et complète de l'adsorbé pendant l'adsorption, se manifeste aussi pendant la désadsorption. Si nous diminuons la pression extérieure, l'hydrogène inclus dans la masse du charbon et qui se trouve sous l'ancienne pression tend à diffuser à la fois dans le centre du grain de charbon et dans le milieu extérieur, endroits qui sont tous deux sous une moindre pression. Seule, la diffusion dans le milieu extérieur est sensible au manomètre. Mais elle se fait rapidement et lorsque l'équilibre est établi de ce côté, c'est le passage de l'adsorbé dans l'adsorbant qui se manifeste par une diminution de la pression dans le milieu extérieur. Le caractère dualiste du phénomène d'adsorption n'est donc pas encore très bien établi et des preuves meilleures sont nécessaires.

La deuxième théorie de l'adsorption que nous désirons rappeler ici, la théorie chimique, est beaucoup discutée aujourd'hui. Van Bemmelen¹, Vaubel², Arrhenius³, Ro-

¹ Van Bemmelen, loc. cit., page 326.

² Vaubel. *Journ. f. prakt. Chem.* (2) 74, 232 (1906)

³ Arrhenius. *Immunschemie.*

bertson¹, Moore², Reychler³, l'ont défendue. Il est évident que cette théorie ne cherche pas dans le phénomène d'adsorption une réaction chimique définie ; il faudrait pour cela qu'un adsorbant quelconque fixe un corps dispersé en quantités constantes indépendamment de sa concentration dans le milieu extérieur. L'argument principal contre la théorie chimique est généralement formulé comme suit :

Si une combinaison chimique peut se former entre un adsorbant et un adsorbé dispersé dans le milieu extérieur, la concentration de l'adsorbé dans ce milieu doit rester constante depuis le moment où une de ses molécules s'est combinée à une molécule de l'adsorbant et jusqu'à ce que toute la masse de celui-ci soit transformée en la même combinaison chimique.

Et l'on donne comme exemple la combinaison de la diphénylamine avec l'acide picrique dans une solution aqueuse à 40°, étudiée par Appleyard et Walker⁴. Pour une concentration de 0,057 mol. gr. d'acide picrique dans l'eau, la diphénylamine est encore incolore. Aucune combinaison ne se forme. Pour 0,060 mol. gr. d'acide picrique au litre, la transformation en picrate brun se fait et pour une variation minime de 0,0594 mol. gr. à 0,0607 mol. gr. au litre, il se fixe 0,0702 mol. gr. d'acide picrique sur la diphénylamine. La constance relative de la concentration de l'acide picrique dans l'eau pour laquelle se forme ce picrate est le caractère de la combinaison chimique.

Or une combinaison analogue d'acide picrique et de β naphthol en présence d'un acide minéral, étudiée par MM. L. Pelet-Jolivet et Th. Henny⁵, se forme dans des

¹ Robertson. *Zeitschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloïd*, 3, 49 (1908).

² B. Moore et Roaf. *Proc Roy. Soc.*, 23, 382 (1904) ; 77, 86 (1906).

³ A. Reychler. *Journ. Chimie-Physique*, Tome VII, p. 497 (1909).

⁴ Appleyard et Walker. *Journ. Chem. Soc.*, 69, 1334 (1896).

⁵ L. Pelet-Jolivet et Th. Henny. *Bull. Soc. chimiq. de France*, 4^e série, t. V, p. 623 (1909).

conditions semblables, mais est beaucoup plus fonction de la concentration de l'acide picrique et en général des ions H^+ dans l'eau. Les quantités d'acide picrique fixées sur 0,4 gr. de β naphthol, variant entre 0,132 gr. à 0,334 gr., par exemple, sont équilibrées par des concentrations de 0,268 gr. à 0,666 gr. d'acide dans 100 cm^3 d'eau. Le milieu extérieur est $\frac{n}{50}$ en H^2SO^4 .

Les composés obtenus dans ces deux réactions sont semblables et seule l'*intensité* avec laquelle l'acide picrique se fixe sur le β naphthol et la diphénylamine varie. Elle est beaucoup plus forte avec la diphénylamine que dans le cas du β naphthol. Si nous appelons le picrate de β naphthol « combinaison d'adsorption », le picrate de diphénylamine est une « combinaison d'adsorption » plus *intense*.

Ces deux exemples ne sont pas directement comparables aux phénomènes étudiés dans notre travail. En effet, les deux picrates ne se forment qu'à partir d'une certaine concentration de l'acide picrique dans l'eau, au-dessous de laquelle les deux substances, β naphthol et diphénylamine, ne se colorent même pas. L'acide picrique est donc retenu plus intensément, avec plus d'affinité, par l'eau que par les composés étudiés. Afin de nous ramener à la notion simple d'adsorption, considérons la fixation exclusive de l'acide picrique par l'eau pour les faibles concentrations comme une adsorption totale. L'eau étant l'adsorbant, l'exposant m de l'isotherme d'adsorption est très petit pour le système acide picrique-diphénylamine, tandis qu'il prend une valeur de 0,5 environ pour l'acide picrique et le β naphthol.

Nous sommes maintenant en milieu connu et pouvons rappeler les résultats de nos expériences.

L'adsorption d'une matière colorante par le charbon se fait selon la loi exponentielle tant que l'affinité du milieu extérieur pour la matière colorante ne change pas dans de

grandes limites. C'est le cas d'un mordantage favorable où l'on a toujours formation d'un sel inorganique dont la présence dans la solution du colorant change peu l'affinité de celui-ci pour le dissolvant, l'eau. L'inverse a été observé pour un charbon positif et le bleu de méthylène ou pour un charbon négatif et le ponceau cristallisé. L'acide et la base libre qui passent toujours un peu dans la solution pour une charge assez forte et pour une température élevée, changent fortement l'affinité de la matière colorante pour le bain et troublent ainsi le phénomène d'adsorption simple.

Les adsorptions de l'iode ont donné des résultats semblables. Nous pouvons changer à volonté le milieu extérieur en y introduisant plus ou moins d'iodure de potassium. Tant que le rapport $\frac{C_{KI}}{C_{KI}^3}$ dans les solutions restantes est petit et peu variable, les résultats obtenus satisfont l'équation exponentielle. Le rapport $\frac{C_{KI}}{C_{KI}^3}$ mesure l'intensité ou l'affinité avec laquelle l'iode est retenu en solution.

L'équation

$$\frac{x}{a} = \beta c^m$$

exprime donc la loi suivant laquelle l'iode et les matières colorantes se fixent sur les substances étudiées lorsque l'affinité du milieu extérieur pour l'adsorbé est indépendante des variations de c . L'iode est ainsi adsorbé par des substances à l'état solide, colloïdal et moléculaire. Les résultats de nos expériences mettent donc en évidence la continuité et la similitude existant entre les combinaisons chimiques d'addition et les combinaisons d'adsorption qui suivent une loi exponentielle.