

Étude ultramicroscopique des solutions de l'iode. Part 3, discussion des faits observés et conclusions

Autor(en): **Amann, J.**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **47 (1911)**

Heft 172

PDF erstellt am: **22.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-287527>

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.

ÉTUDE ULTRAMICROSCOPIQUE DES SOLUTIONS DE L'IODE

Faite au Laboratoire du Dr J. AMANN

Lausanne, en 1910.

TROISIÈME PARTIE¹

DISCUSSION DES FAITS OBSERVÉS ET CONCLUSIONS

I. Exposé des travaux antérieurs et état actuel de la question.

Le fait que l'iode donne, avec certains dissolvants, des solutions violettes à nuance plus ou moins rougeâtre, et avec d'autres, des solutions brunes plus ou moins jaunâtres, a de tous temps présenté un intérêt spécial pour les physiciens et les chimistes qui se sont efforcés d'élucider la question de savoir à quoi il fallait attribuer cette différence remarquable.

Le nombre des travaux publiés à ce sujet et qui portent sur la constitution et les propriétés physiques, chimiques et physico-chimiques de ces solutions de l'iode, est considérable. Dans les vingt dernières années, spécialement, l'étude des propriétés optiques, surtout celle de l'absorption dans les différentes régions du spectre, y compris l'infrarouge et l'ultraviolet, la détermination du poids molécu-

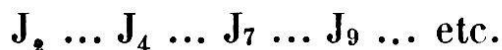
¹ Pour les deux premières parties de cette étude, voyez *Journal Suisse de Chimie et Pharmacie* 18 (1910) et 29 (1910) ainsi que: *Zeitschr. für Kolloid* VI. p. 235 et VII, p. 67 (1910).

laire de l'iode dans ses solutions, faite par différentes méthodes (cryoscopie, ébullioscopie) et les expériences relatives aux variations de la solubilité de l'iode avec la température, à celles du coefficient de partage de l'iode entre les différents dissolvants « violets » et « bruns », etc., ont fait le sujet de nombreuses publications, parmi lesquelles il me suffira de rappeler celles de Beckmann et collaborateurs, de Gautier et Charpy, d'Oddo et Serra, Paterno et Nasini, Wiedemann, M. Lœb, Krüss et Thiele, Nernst, Hertz, Hantzsch et collaborateurs, Strömholm, Lachmann, Arctowski, Rigollot, etc.

Dans un travail récent ¹, Percy Waentig expose fort bien l'état actuel de la question et apporte de nombreux matériaux expérimentaux pour sa solution. Le résumé historique succinct, mais suffisant, que contient ce travail me dispense d'insister ici plus longuement sur la bibliographie du sujet.

En résumé, il résulte de l'ensemble des travaux antérieurs et de celui de Waentig que les théories présentées pour expliquer les différences que l'on constate dans les solutions de l'iode, peuvent être rangées sous deux chefs principaux :

1° Suivant les uns (Gautier et Charpy, Paterno et Nasini, M. Lœb, Oddo et Serra, Wiedemann, etc.), ces différences sont dues à ce que la molécule de l'iode est plus ou moins polymérisée, le degré de polymérisation :



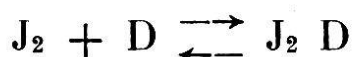
variant suivant les dissolvants.

2° Suivant d'autres (Beckmann et collaborateurs, Krüss et Thiele, Nernst, Hertz, Mc Lauchlan, Hantzsch et collaborateurs, Arctowski, Waentig, etc.), l'iode, dans toutes ses solutions étudiées, présente un poids moléculaire voi-

¹ *Ueber den Zustand des gelösten Iods* (Zeitschr. f. physik. Chemie 68. 513. 1909).

sin de 254, c'est-à-dire correspondant à la molécule biatomique J_2 , et cette molécule, en solution, ne se dissocie ni ne se polymérise. Les différences de coloration et de propriétés des solutions sont dues au fait que l'iode s'y trouve non seulement à l'état libre, mais aussi à l'état de *combinaison d'addition* avec le dissolvant. Les complexes moléculaires ainsi formés présentent des propriétés (couleur, absorption, etc.) différentes suivant la nature du dissolvant et différentes aussi de celle de l'iode dissout à l'état libre (non combiné).

Dans chaque cas particulier, on a à faire à un état d'équilibre de la forme



entre la molécule d'iode et la molécule D du dissolvant.

*
* *
*

Le matériel expérimental considérable et les mesures très nombreuses et faites avec beaucoup de soin qu'apportent les protagonistes de cette dernière théorie, semblent décider la question en leur faveur, quoique la solution du problème ne puisse être considérée, de l'avis même de Waentig, comme complète et définitive.

Les constatations et les faits curieux et passablement inattendus que m'a fournis l'étude ultramicroscopique des solutions de l'iode¹ sont, je crois, de nature à modifier quelque peu et à compléter les conclusions admises actuellement. Ce sont des faits nouveaux qui sont, je crois, propres, sinon à donner la solution cherchée, du moins à y contribuer en nous fournissant l'explication d'un certain nombre d'anomalies apparentes qui avaient été remarquées par les différents expérimentateurs relativement à certains phéno-

¹ *Journal Suisse Chim. et Pharm.* 18. 1910 et 29. 1910. et *Kolloid-Zeitschr.* 6.235 1910 et 7. 67. 1910.

mènes inexplicés que présentent les solutions de l'iode.

* * *

II. Constatations ultramicroscopiques.

Je rappellerai et résumerai brièvement les constatations principales que j'ai faites :

1^o Les solutions de l'iode dans certains dissolvants sont, partiellement au moins, des *fausses solutions* hétérogènes, présentant une phase colloïdale sous la forme de micelles ultramicroscopique plus ou moins abondantes suivant la nature du dissolvant, la concentration et les conditions physiques.

D'autres de ces solutions, sont des solutions vraies, homogènes, sans micelles ultramicroscopiques.

2^o Certaines des solutions et des fausses solutions de l'iode sont plus ou moins sensibles à l'action de la lumière actinique (*photosensibles*). Les modifications principales que peut déterminer l'action photochimique, se manifestent par :

a) un changement de coloration (*phototropisme*);

b) l'apparition d'une nouvelle phase micellaire (*photo-phase*);

c) la fixation sur les corps solides, par voie d'adsorption, des micelles primitives et de celles formées par l'action photochimique et les modifications ultérieures d'aspect et de couleur des micelles fixées.

3^o La réaction photochimique paraît réversible¹ dans certains cas.

¹ J'appelle *réversibles* les réactions photochimiques observées sous l'ultra microscope avec certains dissolvants, sans savoir si elles le sont dans le sens strict qu'attachent à ce terme Luther et Plotnikow (*Zeitschr. f. phys. Chem.* 61. 513. 1908), c'est-à-dire *complètement réversibles*, car certaines de ces réactions sont sans doute *pseudoréversibles*. Il faudrait de même faire la distinction entre le *phototropisme* réversible à l'obscurité et le *chromatropisme* non réversible (Bilz).

D'autres de ces solutions et fausses solutions, par contre, ne subissent pas de modifications apparentes par l'action lumineuse. Ces caractères ultramicroscopiques sont résumés dans le tableau ci-après :

I. SOLUTIONS VIOLETTES OU ROSE-VIOLETTES.

A. Micelles rares ou nulles dans la solution originale :

a) Photosensibilité très faible ou nulle (pas de photophase).

Chloral anhydre.

b) Photosensibilité accusée ou forte (apparition d'une photophase micellaire).

α . La couleur de la solution ne change pas ou presque pas par la lumière.

$\alpha\alpha$. Photophase immédiatement fixée sur le verre.

Tétrachlorure de carbone.

$\beta\beta$. Photophase micellaire libre, puis fixée.

Sulfure de carbone.

Chloroforme.

β . La solution vire au brun par l'action actinique :

Trichlorure de phosphore.

Hydrate de chloral fondu.

Benzène.

Toluène.

Xylène.

Paraffine liquide.

B. Micelles très nombreuses ou abondantes dans la solution originale et photosensibilité forte :

Ether de pétrole.

II. SOLUTIONS VIOLET-BRUNATRE OU VIOLETTES PASSANT TRÈS RAPIDEMENT AU BRUN.

A. Micelles rares. Photosensibilité forte : *Oxychlorure de phosphore.*

B. Micelles abondantes. Photosensibilité faible ou nulle :
Pétrole raffiné.

III. SOLUTIONS JAUNE-SAUMON.

Micelles peu nombreuses. Photosensibilité bien accusée.
Couleur virant au brun : *Hydrate de chloral solution aqueuse.*

IV. SOLUTIONS JAUNES.

Micelles rares ou nulles. Photosensibilité faible ou nulle :

A. Jaune clair : *Eau.*

B. Jaune foncé : *Aniline, Diméthylaniline.*

V. SOLUTIONS BRUNES (BRUN JAUNE, BRUN ROUGE, ETC.).

A. Micelles nulles ou peu nombreuses :

a) Photosensibilité forte : *Peroxyde d'hydrogène solution.*

b) Photosensibilité nulle ou faible :

Trichlorure d'iode.

Phénol.

Acétate d'éthyle.

Alcool propylique.

Alcoolate de chloral.

B. Micelles nombreuses dans la solution originale :

a) Photosensibilité forte : photophase micellaire abondante :

α . Pas de décoloration à la lumière : *Alcool amylique.*

β . Décoloration rapide à la lumière : *Térébène.*

b) Photosensibilité faible ou nulle :

α . Pas de décoloration à la lumière :

Iodures alcalins solutions.

Alcool éthylique.

Alcool méthylique.

Acétone.

Glycérine.

Acétate d'amyle.

Pyridine.

Nitrobenzol.

Essence de menthe.

Aldéhyde acétique.

β . Décoloration rapide à la lumière: *Essence de térébenthine.*

VI. SOLUTIONS INCOLORES :

A. Micelles abondantes, fines : *Propylamine.*

B. Micelles nombreuses, grosses et lourdes : *Acide sulfurique.*

* * *

Il va sans dire que ces constatations ne sont valables que pour les conditions spéciales dans lesquelles les observations ont été faites, c'est-à-dire en observant, sous l'ultramicroscope, les phénomènes qui accompagnent la dissolution d'une paillette d'iode pur solide, en contact, en vase clos et à l'abri de l'air, avec le dissolvant. Dans ces conditions, il se forme, autour de la paillette, une zone de solution bientôt saturée et même sursaturée ; la concentration diminue graduellement à partir de cette zone. L'action de la lumière peut être différente suivant la zone sur laquelle elle agit, c'est-à-dire suivant la concentration et l'épaisseur de la couche.

Toutes choses égales d'ailleurs, cette action est plus forte sur les bords de la préparation qui présentent une épaisseur relativement faible. L'action lumineuse est en général différente sur les parties très minces de la préparation, grâce aux phénomènes d'adsorption par les parois solides. On doit s'attendre, dans ces conditions, à ce que la solubilité de l'iode éventuellement mis en liberté et celle des combinaisons d'additions formées, soit différente dans

les différentes zones, suivant leur concentration originale.

Je remarquerai encore que, pour ces expériences, il importe d'avoir de l'iode très pur en paillettes à surface très nette. A l'air humide, la paillette se ternit facilement et présente alors des réactions étrangères dues probablement à la présence d'acide iodhydrique. La présence de matières organiques (poussière, etc.) altère rapidement aussi la pureté de l'iode.

L'étude des phénomènes en question est du reste très délicate et exige des expériences répétées pour la même réaction. En effet, et c'est sans doute le cas général pour tous les colloïdes, les réactions semblent être souvent variables et capricieuses, se produisant ainsi une fois et différemment une autre, dans des conditions en apparence identiques. Il ne faut pas perdre de vue que les conditions qui déterminent les équilibres chimiques très compliqués auxquels on a à faire avec les fausses solutions, sont elles-mêmes très complexes et qu'il suffit d'une variation (qui peut échapper à l'attention de l'observateur) d'une ou plusieurs des conditions physiques (par ex. : température, lumière, etc.), pour que les phénomènes ultramicroscopiques paraissent totalement différents.

Pour les observations faites à plusieurs reprises sur la même préparation, il convient de ne pas oublier, d'une part que le facteur *temps* et *âge* joue un rôle non négligeable dans la constitution des colloïdes et d'autre part que l'*hystérèse* intervient aussi en ce sens que l'action des réactifs physiques à laquelle une fausse solution a été soumise lors d'une première expérience, peut fort bien l'avoir modifiée plus ou moins profondément sans que cette modification soit du reste apparente. Une expérience répétée sur la même préparation peut donner, grâce à cela, un résultat fort différent de celui de la première.

Avant d'entreprendre la discussion des réactions photo-chimiques, il paraît utile d'examiner, au moins sommairement, quelles relations il y a entre l'état micellaire colloïdal de l'iode, constaté dans un certain nombre de dissolvants, et les propriétés physico-chimiques de ces solutions.

III. Relations entre l'état colloïdal de l'iode et les propriétés des solutions.

1. *Etat colloïdal et poids moléculaire apparent.*

Le fait, jusqu'ici ignoré, qu'une partie de l'iode se trouve dans certains dissolvants et dans certaines conditions de l'action lumineuse, à l'état colloïdal, doit nécessairement fausser les déterminations du poids moléculaire par la cryoscopie et les autres méthodes analogues, en donnant des valeurs trop élevées, puisque l'action sur la pression osmotique de l'iode à l'état de fausse solution colloïdale est certainement fort différente de celle de l'iode à l'état de solution vraie.

Il ne paraît pas improbable que les valeurs du p. m. notablement plus élevées que celle qui correspond à $J_2 = 254$, trouvées, pour certains dissolvants, par Beckmann, Oddo et Serra, Gautier et Charpy et par d'autres, dépendaient, dans certains cas et dans une certaine mesure, de la présence de l'iode à l'état colloïdal, soit à l'état de phase originale, soit à l'état de photophase formée par l'action de la lumière sur des solutions photosensibles.

En effet, d'une manière générale, les dissolvants dans lesquels l'iode présente le p. m. apparent le plus élevé sont ceux qui contiennent le plus de micelles ultramicroscopiques. Ainsi, d'après les données de Waentig (l. c.) la pyridine (p. m. $J_2 = 1080$), alcool (300); acétone (400); nitrobenzol (300); alcool méthylique (310), etc.

L'importance de cette cause d'erreur dans la détermina-

tion du p. m. de l'iode en solution, pourra varier avec la nature du dissolvant, la concentration et l'âge de la solution, la température, l'intensité et la durée de l'action lumineuse.

2. *Etat colloïdal et courbes de solubilité de l'iode.*

La présence ou la formation de la phase micellaire dans certaines des solutions de l'iode, paraît de même susceptible d'influencer la courbe de solubilité de l'iode aux différentes températures. Ces courbes étudiées par Arctowski¹ présentent des anomalies qui peuvent dépendre, dans certains cas, de l'état colloïdal partiel de l'iode.

3. *Etat colloïdal et coefficient de partage.*

L'état colloïdal de l'iode, soit comme phase originale, soit comme *photophase*, peut modifier aussi, suivant les cas, le coefficient de partage de l'iode entre les différents dissolvants mélangés. On sait que la mesure de ce coefficient a été utilisée par divers auteurs (Hantzsch et Vagt, Hantzsch et Sebald, Strömholm) pour l'étude de l'iode en solution. Ils ont démontré que le coefficient de partage de l'iode entre deux dissolvants « violet » et « brun » dépendait de la concentration et de la température, ce qui dénoterait l'existence de combinaisons d'addition dans les solutions brunes.

4. *Etat colloïdal et chaleur de dissolution de l'iode.*

L'absorption de chaleur produite par le passage de la même quantité d'iode solide à l'état de solution vraie ou à l'état de fausse solution colloïdale n'est certainement pas la même. Il convient de tenir compte de ce fait pour l'interprétation des résultats obtenus par Waentig (l. c.). Cet

¹ *Zeitschr. f. physik. Chem.* 6. 392. 1894.

auteur a démontré que la chaleur de dissolution de l'iode dans les différents dissolvants était d'autant plus faible que la proportion de combinaison d'addition formée était plus considérable, si l'on admet que ces combinaisons sont plus solubles dans un excès de dissolvant que J libre.

En considérant les chiffres donnés par Waentig : — 21,6 cal. pour CHCl_3 , — 20,7 Cal. pour CS_2 , — 18,4 Cal. pour C_6H_6 (par gramme d'iode dissout), on voit que les solutions violettes qui présentent les valeurs absolues les plus faibles de la chaleur de dissolution, sont aussi les plus photosensibles (C_6H_6 le plus sensible).

Le cas de la pyridine, où la chaleur de dissolution présente une valeur positive de + 17,8 Cal., montre directement que, pour ce dissolvant, nous avons une proportion particulièrement élevée de combinaison d'addition. Le fait que cette solution renferme de très nombreuses micelles colloïdales mérite d'être rapproché de cette constatation.

5. *Etat colloïdal et propriétés optiques.*

a) *Couleur de la solution. Phototropisme.* — La couleur d'une fausse solution contenant l'iode à l'état micellaire est certainement différente de celle d'une solution vraie d'iode libre : tandis que cette dernière présente une coloration violette, les fausses solutions d'iode paraissent avoir des couleurs jaunes ou brunes. On doit s'attendre, par conséquent, à ce que les solutions qui contiennent de l'iode à l'état micellaire à côté d'iode libre dissout, présentent des teintes différentes du violet pur.

La formation, par l'action actinique, d'une phase micellaire dans une solution contenant de l'iode libre, est propre, par conséquent, à déterminer un changement de coloration.

La règle établie par Wæntig que le type « violet » peut être transformé en type « brun », par un procès réversible (abaissement puis élévation de la température), s'applique

aussi à l'action photochimique. J'ai montré en effet qu'un certain nombre de dissolvants du groupe « violet » donnaient des solutions phototropiques, passant du violet au brun par l'action actinique, et que ce phénomène était réversible dans certains cas.

Tandis que Waentig n'a réussi à opérer cette transformation par refroidissement (à -90°) que pour la paraffine liquide, j'ai montré qu'elle a lieu facilement par l'action de la lumière actinique sur les solutions dans le benzène, toluène, et xylène.

La transformation du type « violet » en type « brun » est attribuée, par Waentig, à l'augmentation de la proportion des combinaisons d'addition au dépens de J libre. Pour la transformation analogue par voie photochimique, je ne puis guère admettre cette explication : je considère comme beaucoup plus probable que la fausse solution d'iode (ou de combinaison de l'iode), formée par la réaction photochimique, présente une couleur brune et que, d'autre part, la teinte violette de l'iode libre dissout, diminuant à mesure que J passe à l'état colloïdal, la teinte brune de la combinaison d'addition, présente à l'état de solution vraie dans la phase liquide, devient prépondérante.

Les vues de Waentig que les solutions violettes contiennent, aussi bien que les brunes, des combinaisons d'addition, trouvent leur confirmation dans le cas très probable où le virage phototropique au brun des solutions violettes est dû à la réduction photolytique des combinaisons d'addition.

A propos des phases micellaires, il y a lieu de remarquer que la phase originale est beaucoup plus fréquente dans les solutions brunes que dans les violettes : en effet, la plupart des solutions brunes de l'iode contiennent des micelles, tandis qu'en général celles-ci ne sont qu'accidentelles dans les solutions violettes.

La photophase micellaire, par contre, s'observe surtout

dans les solutions violettes dont la plupart sont photosensibles, tandis que les solutions brunes ne le sont pas, en général.

Je reviendrai plus loin sur ces constatations.

b) *Absorption spectrale*. — Avec la couleur, l'absorption dans les différentes régions du spectre variera suivant la présence ou l'absence, la formation ou la non formation de la phase micellaire colloïdale et suivant les proportions dans lesquelles elle sera présente.

D'une manière générale, il paraît certain que les propriétés optiques dépendent, elles aussi, très directement de l'état d'équilibre qui existe dans les fausses solutions partielles de l'iode, non seulement entre l'iode dissout à l'état libre et celui à l'état de combinaison avec le dissolvant, mais aussi entre l'iode à l'état colloïdal (libre ou combiné) et celui à l'état de solution vraie. Cet état d'équilibre est susceptible d'être modifié par les variations des conditions de concentration, de température et d'action actinique.

c) *Variation de l'absorption avec la température*. — La variation de l'absorption spectrale, constatée par Waentig, pour les solutions de l'iode, est, elle aussi, sous la dépendance directe de l'existence ou de la formation des phases colloïdales. Toutes les influences susceptibles d'agir sur ces phases modifient nécessairement l'absorption spectrale. Nous verrons tout à l'heure quelle est l'influence de la température sur les phases micellaires.

Du fait indiqué par Waentig, que, par l'abaissement de la température, l'absorption spectrale des solutions de l'iode se déplace vers le violet, et au contraire vers le rouge par élévation de la température, on peut déjà conclure qu'il existe un certain rapport entre la température et la photosensibilité, en ce sens que les solutions refroidies doivent être sensibles aux rayons bleus et violets, tandis que les mêmes solutions chauffées deviennent sensibles aux rayons verts et jaunes.

La loi de Eder, que les rayons absorbés sont ceux qui agissent sur les corps photosensibles, nous permet, en effet, de nous rendre compte de l'action des différentes radiations spectrales sur les solutions de l'iode, dont l'absorption a été bien étudiée par Wæntig. Les spectres d'absorption des différentes solutions nous montrent que, suivant les dissolvants, les rayons actifs sont quelque peu différents : ainsi pour les solutions violettes, les rayons absorbés — et par conséquent actifs — du spectre visible, sont ceux compris dans le jaune et le vert ($\lambda = 560$ à $460 \mu\mu$). Pour les solutions brunes, ce sont les radiations du bleu et du violet ($\lambda = 350$ à $500 \mu\mu$).

La sensibilité à la lumière des équilibres chimiques auxquels nous avons à faire avec les différents dissolvants, présente sans doute des différences aussi marquées que la sensibilité aux variations de la température.

La réversibilité des changements apportés par l'action actinique dans les équilibres entre les phases colloïdales dispersée et dispersante, que j'ai constatée dans certains cas, est l'analogue de la réversibilité des changements dans l'absorption spectrale, consécutifs à la variation de la température, constatée par Waentig.

d). *Variation de l'absorption avec la dilution.* — Les mêmes considérations peuvent s'appliquer à la variation de l'absorption avec la dilution, constatée pour les solutions de l'iode par Waentig.

L'existence et la formation des phases micellaires dépendant en effet des conditions de solubilité, sont sous la dépendance directe de la concentration.

Le fait observé par Waentig que la loi de Beer ne s'applique pas aux solutions diluées de l'iode, et que la constante K du rapport

$$\frac{C_{J_2}}{C_{J_2D}} = K$$

(C_{J_2} concentration de l'iode à l'état moléculaire; C_{J_2D} concentration de la combinaison d'addition)

était variable avec la dilution, peut dépendre, dans certains cas, des variations de proportion d'une phase micellaire. D'autre part, on doit s'attendre à ce que l'action photochimique peut être différente suivant la concentration, grâce à l'absorption différente des rayons photoactifs.

6. *Phases micellaires et température.*

La formation des phases micellaires colloïdales dépend, comme je l'ai déjà dit, directement de leur solubilité dans la phase liquide. Ces phases ne se forment ou ne persistent qu'aussi longtemps qu'elles sont insolubles. Or, toutes autres conditions égales d'ailleurs, cette solubilité augmente avec l'élévation de la température : elle est plus forte à chaud qu'à froid.

Il est facile de voir que la phase micellaire originale de la plupart des fausses solutions partielles de l'iode, disparaît par l'échauffement et réapparaît par le refroidissement. L'équilibre : phase dispersée \rightleftharpoons phase liquide se déplace par élévation de la température au dépens de la phase dispersée. Ici aussi, la dispersion augmente à mesure que la température s'élève et la solubilité augmente avec la dispersion.

D'autre part, les solutions photosensibles de l'iode, — surtout celles dans le xylène, le toluène et POCl_3 — montrent d'une manière très nette, que la formation de la photophase micellaire est, elle aussi, sous la dépendance immédiate de la température : il suffit que la préparation s'échauffe pour que cette formation disparaisse rapidement.

Cette relation entre la réaction photochimique et la température se trouve en concordance avec le fait établi par Kuntze Fechner ¹ pour les sels d'argent que : pour les substances phototropiques, il y a, pour chaque intensité lumineuse, une température bien déterminée pour laquelle la

¹ Rappelé par Luther et Plotnikow, l. c.

réaction photochimique ne se produit plus et la couleur ne change pas ni dans un sens, ni dans l'autre.

La solution d'iode dans le xylène montre, en effet, que la température maxima à laquelle la photophase peut encore se former, dépend de l'intensité lumineuse : elle est d'autant plus élevée que cette dernière est plus considérable.

Nous pouvons donc établir une règle analogue pour la formation de la photophase, en ce sens qu'*il y a, pour chaque intensité lumineuse, une certaine température au-dessus de laquelle la photophase n'apparaît plus ou disparaît si elle s'est formée auparavant.*

Cette température maxima est du reste différente pour les différents dissolvants.

Cette dépendance étroite de la photosensibilité de la température va me fournir une des bases de la théorie de la photosensibilité, que je proposerai plus loin.

IV. Phases micellaires et constitution du dissolvant.

Il ne paraît pas encore possible d'établir une règle générale qui puisse faire prévoir, étant donné la nature et la constitution d'un dissolvant, si la solution d'iode correspondante présentera les caractères d'une fausse solution partielle ou complète, et si elle sera sensible à l'action lumineuse. Ces propriétés dépendent, en effet, de la nature et des propriétés spécifiques des combinaisons d'addition formées par l'iode avec chaque dissolvant.

On remarquera ici les mêmes actions très diverses, tenant à des propriétés constitutives et régissant les conditions d'affinité de l'iode pour la molécule du dissolvant.

La nature de ce dernier influence la photosensibilité qualitativement et quantitativement, comme elle influence les propriétés optiques. La stabilité des combinaisons

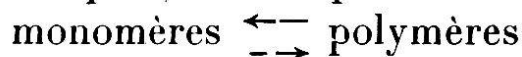
d'addition est, en effet, très différente suivant les dissolvants et les différences se manifestent par l'action diverse de la lumière qui peut être nulle dans certaines conditions, ou bien déterminer des transpositions ou des réductions plus ou moins profondes suivant les cas.

D'autre part, nous savons que la faculté de former des combinaisons d'addition avec l'iode, dépend de l'état d'association du dissolvant : l'affinité de l'iode pour la molécule du dissolvant doit être plus forte que l'affinité de la molécule du dissolvant pour elle-même. Le degré relatif d'affinité de la molécule du dissolvant pour l'iode joue sans doute un rôle considérable pour la photosensibilité : les solutions où cette affinité est très marquée (aniline, etc.) ne soit pas photosensibles. La combinaison de l'iode se fait surtout avec les molécules non associées, tandis que la solution vraie de l'iode peut se faire par les molécules polymérisées. Si nous consultons les facteurs d'association des différents dissolvants, nous remarquons, en effet, un certain parallélisme entre l'élévation de ce facteur et la propriété de former des fausses solutions partielles avec l'iode. Mais, ici encore, les exceptions sont nombreuses et il apparaît que la polymérisation moléculaire du dissolvant n'est pas seule à entrer en jeu.

En ce qui concerne l'action actinique sur les équilibres chimiques auxquels nous avons à faire dans les solutions étudiées, je ferai encore les remarques suivantes.

D'après la théorie mathématique de K. Drucker¹, les liquides doivent être regardés, dans les conditions ordinaires, comme des solutions diluées de molécules monomères (non polymérisées) dans une grande masse de complexes moléculaires polymères.

Il paraît certain que l'état d'équilibre



¹ Karl Drucker. *Grundlagen einer allgemeinen Zustandsgleichung.* Zeitschr. f. phys. Chem. 68, 616, 1909.

peut être modifié par l'action actinique comme par la température.

L'antagonisme entre l'action lumineuse et la température, décelé par la loi de dépendance de la photosensibilité que j'ai indiquée plus haut, tient fort probablement au fait que l'action lumineuse amène un déplacement de l'équilibre au profit des molécules polymères et aux dépens des monomères (l'action condensatrice de la lumière sur les liquides organiques est bien établi), tandis que l'élévation de la température agit en sens contraire.

Or la faculté des différents dissolvants, de former des combinaisons d'addition en plus ou moins forte proportion, dépend, pour chaque dissolvant, de l'état d'équilibre entre molécules monomères et polymères ; ces dernières étant beaucoup moins propres à entrer en réaction, les combinaisons d'addition se forment surtout avec les molécules monomères.

L'action lumineuse, en déterminant la polymérisation des molécules monomères, devra entraîner, par cela même, une diminution des combinaisons d'addition, en même temps qu'elle peut, dans certains cas, agir directement sur ces combinaisons en les réduisant.

V. Nature des phases micellaires.

Ensuite de la constatation que j'ai faite de la nature hétérogène colloïdale de certaines des solutions de l'iode, se posent immédiatement les questions suivantes :

1^o Quelle est la nature de la phase micellaire originale de ces fausses solutions et quels rapports existent entre les propriétés chimiques et physico-chimiques des dissolvants et la formation des pseudo-solutions hétérogènes ?

2^o Quelle est la nature de la photophase micellaire qui prend naissance par l'action de la lumière actinique sur

les solutions de l'iode photosensibles? Quelle est la nature et le mécanisme des réactions photochimiques et quels rapports existent entre les propriétés chimiques et physico-chimiques des dissolvants et la photosensibilité?

Avant d'aborder l'examen de ces questions, il paraît utile de passer en revue quelques-uns des faits révélés par l'étude ultramicroscopique des différentes solutions de l'iode et de les mettre en rapport avec les constatations faites, pour les mêmes solutions, dans d'autres directions, par les différents auteurs. Ce rapprochement paraît propre, en effet, à jeter quelque lumière sur la question de la nature des phases micellaires et de la photosensibilité.

A. Solutions violettes.

a) *Chloral anhydre*. — Il paraît certain que les grandes aiguilles jaunes que l'on voit se former sous le microscope, consistent en une combinaison d'addition entre iode et chloral. J'ai noté, d'une part, la différence de solubilité de cette combinaison avec la température et, d'autre part, son instabilité. Je n'ai pas observé d'action photochimique sensible sur cette combinaison ¹.

b) *Sulfure de carbone*. — Arctowski a déjà ² indiqué la présence probable d'une combinaison d'addition iode — CS₂ grâce à la discontinuité observée dans la courbe de solubilité de J dans ce dissolvant. La constatation que j'ai faite de la photosensibilité de cette solution semble confirmer les indications données par Arctowski et Waentig sur la présence de cette combinaison d'addition.

c) *Chloroforme*. — Waentig a remarqué que la solution de l'iode dans ce dissolvant présentait de notables irrégularités dans l'absorption spectrale. Ces irrégularités qui

¹ Le chloral anhydre est transformé par la lumière solaire en un polymère plus consistant (Lemoine ; Eder Photochemie 331).

² *Zeitschr. f. angew Chem.* 6. 392. 1894.

survenaient parfois immédiatement, parfois au bout d'un certain temps (après quelques semaines ou quelques mois) et qui se manifestaient par le fait que la solution, au lieu de présenter les caractères réguliers des solutions violettes, présentait ceux des solutions brunes, paraissaient être tout à fait indépendantes du degré de pureté de l'iode et du chloroforme employé.

Il paraît légitime d'invoquer comme cause probable de ces anomalies la photosensibilité que j'ai constatée de cette solution et la formation éventuelle plus ou moins rapide, d'une photophase micellaire.

Lors de mes observations, je n'ai pas remarqué de changement de coloration de la solution par l'action de la lumière pendant la durée (relativement courte) de l'expérience. Il se peut que le changement devienne sensible à la longue. Dans tous les cas, on peut admettre *a priori* que la réaction photochimique correspondant à la formation de la photophase micellaire, doit modifier les propriétés optiques de la solution.

A propos du premier groupe des dissolvants violets photosensibles mais non phototropiques, je ferai encore les remarques suivantes.

L'action de la lumière sur la solution d'iode dans CH Cl_3 se manifeste par l'apparition de micelles très fines et très nombreuses, brillantes et scintillantes (probablement en forme de paillettes), qui se fixent bientôt sur la paroi de verre, deviennent immobiles et perdent leur éclat métallique.

Il semble donc qu'après la fixation de ces micelles, elles subissent une transformation qui se traduit par ce changement d'aspect et d'éclat. Cette transformation a lieu probablement grâce à un phénomène d'adsorption à la surface de la micelle.

Avec CCl_4 , le phénomène est quelque peu différent : l'action actinique se manifeste par la formation directe de

taches claires à la surface du verre, sans apparition d'une photophase micellaire libre¹. Ici l'adsorption par la surface solide paraît être simultanée à la formation de la photophase.

Dans CS₂ par contre, la photophase micellaire apparaît sous forme de nuage, composé de myriades de micelles scintillantes très fines. Ces micelles se fixent bientôt en formant, sur le verre, une tache granuleuse brillante.

Quant aux particules microscopiques (et partiellement ultramicroscopiques) brillantes et scintillantes que l'on observe toujours en quantité relativement peu importante dans les solutions très concentrées d'iode dans CCl₄, CS₂ et CHCl₃, et qui ne constituent pas une phase micellaire proprement dite, elles représentent certainement des paillettes d'iode. J'ai vu très distinctement et à plusieurs reprises un cristal rhombique régulier d'iode se former à partir d'une de ces particules qui jouent ainsi le rôle de *germes de cristallisation*.

La solution de l'iode dans PCl₃ offre, comme je l'ai dit, des phénomènes remarquables. Les gouttelettes jaunes qui se forment autour de la paillette d'iode, représentent sans doute une combinaison d'addition (P Cl₃ J₂ ?). Celle-ci est, comme nous l'avons vu, très sensible à l'action actinique : la photophase micellaire très fine et très abondante se forme instantanément, même à la lumière jaune. Le fait qu'à la lumière rouge, les micelles de cette photophase se fixent sur le verre en se résolvant en gouttelettes liquides brunes, indiquerait qu'elles sont constituées peut-être par une combinaison d'addition ou mieux d'adsorption. La photoréaction peut consister, ici aussi, ce qui est proba-

Je dois rectifier à ce propos la position du CCl₄ dans la classification donnée n° 29, p. 444 du *Journal Suisse de Chimie et Pharmacie* et vol. 7, p. 69 du *Kolloid Zeitschr.*, en ce que la solution d'iode dans ce dissolvant présente une photosensibilité accusée, mais sans formation d'une photophase micellaire libre, comme c'est le cas pour le 2^e groupe.

ble, en une réduction de la combinaison d'addition primitive, avec mise en liberté d'iode libre à l'état colloïdal. La fixation de cette photophase serait accompagnée d'une nouvelle formation de combinaison d'adsorption, probablement très riche en J, qui se fixe à l'état liquide.

Par hydratation du dissolvant à l'air humide, l'iode libre dissout disparaît en se combinant et il y a transposition des combinaisons d'addition en une nouvelle combinaison chimique incolore soluble (probablement $H\text{JO}_3$).

A propos des solutions rouges-violettes de l'iode dans le benzène, toluène et xylène, qui, avec celle dans $P\text{Cl}_3$ forme le groupe des solutions à la fois photosensibles et phototropiques, je relèverai l'observation que j'ai faite que la photophase se fixe bientôt sous la forme de gouttelettes brunes adhérentes au verre et au milieu desquelles se forme souvent un cristal d'iode. Il semble qu'ici la photophase fixée consiste en une solution sursaturée d'iode.

Le phototropisme de ces solutions est un phénomène analogue et parallèle à la variabilité de leurs propriétés optiques d'absorption spectrale avec la température, constatée par Wæntig, qui a montré qu'un abaissement de la température amenait, pour ces solutions, un changement de leurs spectres d'absorption correspondant au passage partiel du violet au brun. Ce changement correspond, selon Wæntig, à une augmentation de la proportion de la combinaison d'addition $J_2 D$ aux dépens de l'iode libre dissout, auquel est dû le spectre caractéristique des dissolvants violets (couleur de l'iode à l'état gazeux).

Il est assez remarquable de voir que l'énergie lumineuse paraît agir, dans ce cas aussi, à l'inverse de l'énergie thermique. Il est fort probable qu'au fond le phénomène qui est à la base de la phototropie n'est pas le même dans les deux cas et qu'en réalité ce passage du violet au brun, causé d'une part par l'action actinique et d'autre part par

le refroidissement, répond à des réactions tout à fait dissemblables. Dans le cas de l'action lumineuse, nous avons affaire probablement à la séparation, à l'état colloïdal micellaire, d'iode libre ou d'une combinaison d'adsorption insoluble.

Cette séparation peut du reste se faire soit aux dépens de l'iode libre dissout (par polymérisation), soit par la réduction photolytique totale ou partielle de la combinaison d'addition primitive présente en solution.

Dans la première hypothèse, le virage du violet au brun qui accompagne la réaction photochimique sera dû au passage à l'état micellaire colloïdal de l'iode libre dissout : la couleur brune de la fausse solution ainsi formée renforcera celle de la combinaison d'addition.

Dans la deuxième hypothèse, au contraire, il semble que la couleur devrait beaucoup moins changer, la proportion d'iode libre dissout n'étant pas diminuée et la réduction de la combinaison d'addition primitivement brune, en fausse solution de même couleur, devant peu altérer celle-ci.

Le phototropisme des solutions de ce groupe paraît ainsi établir une forte présomption que la réaction photochimique intéresse en premier lieu l'iode libre dissout et amène une diminution de la proportion de celui-ci au profit d'une combinaison ou d'une phase micellaire de couleur brune.

J'ai déjà relevé le fait que les solutions d'iode dans le benzène, xylène et toluène montrent très nettement le rapport qui existe entre la photosensibilité et la température. L'action de celle-ci se manifeste déjà en ceci qu'à la température ordinaire (15° environ), la photophase apparaît sous la forme de taches blanches à la surface du verre (par fixation instantanée de la photophase micellaire), tandis que, lorsque la température s'élève quelque peu (25° environ), la photophase est constituée par des micelles libres qui ne se fixent que peu à peu.

La quantité de micelles paraît dépendre directement de l'intensité lumineuse et diminuer rapidement avec cette dernière. Dans le xylène, les micelles de la photophase ont une existence très courte : au bout de quelques minutes, elles disparaissent brusquement, comme des bulles gazeuses qui crèvent, et sont remplacées au fur et à mesure par celles qui se forment tout aussi brusquement et d'une façon pour ainsi dire explosive.

La solution d'iode dans la *paraffine liquide* (ol. paraffini album) est la seule solution violette que Wæntig ait pû transformer en brune par le refroidissement (à -90°), avec retour au violet par élévation de la température. On remarquera, en consultant les données de Wæntig, que pour ce dissolvant, l'influence de la température sur l'absorption spectrale est très considérable. Alors qu'à 18° , le spectre d'absorption comprend deux bandes : l'une dans le vert bleu ($\lambda = 550$ à $460 \mu\mu$ environ) et l'autre dans l'ultraviolet ($\lambda = 370$ à $280 \mu\mu$ environ), à -90° l'absorption se résout en une seule bande vert-violet de $\lambda = 590$ à $370 \mu\mu$.

Il est possible que cette *thermotropie* remarquable corresponde à la formation, par abaissement de la température, de combinaison d'addition de plus en plus complexes (poids moléculaires de plus en plus élevés). L'absorption dans la partie du spectre à courte longueur d'onde, paraît être d'autant plus forte que la complexité de la combinaison d'addition augmente, cette complexité étant susceptible de diminuer à mesure que la température s'élève, avec retour graduel au violet et déplacement de l'absorption du côté de la région du spectre à λ plus fortes.

Il paraît certain que la photosensibilité très prononcée de cette solution est en relation avec l'instabilité de la combinaison d'addition. La photophase très abondante se fixe bientôt en formant des taches brunes qui ne m'ont jamais montré de cristallisation. Il se peut qu'ici la photophase

consiste non pas en iode libre réduit, mais en une combinaison d'adsorption riche en iode et moins soluble que la combinaison d'addition originale préexistante.

B Solutions brun-violet. — Nous avons vu que la solution d'iode dans *l'oxychlorure de phosphore* (POCl_3) constitue une transition très remarquable entre les solutions violettes et les brunes, en ce sens que, violette à l'origine, elle passe presque instantanément au brun violacé. La formation de la combinaison d'addition paraît ici ne pas se faire immédiatement, c'est-à-dire en même temps que la dissolution de l'iode, comme c'est le cas pour les autres solutions, mais être précédée d'un temps mort pendant lequel tout l'iode dissout reste à l'état libre.

La sensibilité de cette solution aux rayons ultraviolets a déjà été remarquée par Wæntig qui a vu la solution brune devenir violette après dix secondes d'exposition. Cet auteur admet ici la formation d'une combinaison d'addition qui serait transformée par la lumière ultraviolette (comme par la chaleur) en une autre combinaison moins stable, se décomposant partiellement en J libre et dissolvant à la température ordinaire déjà.

Il me paraît probable que la photophasse micellaire que j'ai vue se former par l'action de la lumière blanche sur cette solution, résulte, elle aussi, de la réduction photolytique de la combinaison d'addition. Les micelles très fines, très brillantes et très scintillantes consistent soit en iode libre, soit en une combinaison d'adsorption riche en iode.

La facilité avec laquelle la photophasse apparaît et disparaît avec les variations de la température, pour une intensité lumineuse donnée, montre très nettement, comme je l'ai déjà indiqué, l'influence de la température sur la photoréaction.

L'effet de la lumière ultraviolette, observé par Wæntig, différerait donc de celui de la lumière blanche, que j'ai dé-

crit, en ceci que l'iode libre mis en liberté par la transposition et la dissociation de la combinaison d'addition, resterait en solution grâce à l'ultraviolet, tandis qu'il se séparerait à l'état micellaire (polymérisé ou à l'état de combinaison d'adsorbtion) à la lumière blanche.

Il paraît fort probable du reste que cette action transpositrice de la lumière sur les combinaisons d'adsorbtion se retrouve encore pour d'autres dissolvants.

Il est intéressant de remarquer que, pour la solution dans PO Cl_3 , l'influence de la température sur l'absorption spectrale est très considérable : à 18° , la bande d'absorption s'étend dans le vert-bleu de $\lambda = 570 \mu\mu$; à $+ 190^\circ$, dans le bleu, de $\lambda = 500$ à $440 \mu\mu$ (Wæntig).

La phase micellaire colloïdale très abondante qui se forme immédiatement lorsqu'on met l'iode en présence de *pétrole raffiné* est constituée, je crois, par une combinaison d'adsorbtion peu soluble, riche en iode. La couleur brun violacé de cette pseudosolution indique d'autre part qu'elle contient une partie de l'iode à l'état libre dissout. On a peut-être à faire ici à un phénomène analogue à celui observé avec PO Cl_3 , c'est-à-dire une dissolution d'iode libre, suivie presque immédiatement de la formation des combinaisons d'addition et d'adsorbtion. A un moment donné, on voit, en effet, la solution dans le pétrole présenter, autour de la paillette d'iode, des zones violettes et brunes distinctes.

La lumière n'agit sur cette fausse solution qu'en activant la fixation des micelles sur le verre ¹.

C. *Solutions jaunes et brunes.* — Les particules et les grosses micelles brillantes, scintillantes, lourdes que contient en faible quantité la solution d'iode dans l'*hydrate de chloral* aqueux (saturé) sont certainement de l'iode métallique finement divisé. Les longues aiguilles cristallines,

¹ Je remarquerai à ce propos que cette action favorisante de la lumière sur (la fixation des micelles a déjà, d'autre part, été remarquée par Siedentopf Lichtreactionen im Ultramikroskop. *Koll. Zeitschr.* 6. 3 (1910).

jaunes, qui se forment par le refroidissement de la solution chaude, représentent sans doute une combinaison cristallisable du chloral avec l'iode.

Quant à la photophasse micellaire qui se fixe rapidement par adsorption sur le verre, sa nature reste indéterminée. C'est peut-être de l'iode libre à l'état micellaire colloïdal ou bien une combinaison d'adsorption riche en iode et peu soluble ¹.

Les solutions jaunes de l'iode dans l'*aniline* et la *diméthylaniline* représentent certainement des solutions vraies (moléculaires) de combinaisons d'addition relativement très stables et non susceptibles d'être décomposées par l'action lumineuse. Cette stabilité est due sans doute à l'affinité considérable de la molécule de ces dissolvants pour l'iode.

Il se forme, lors de la dissolution de l'iode dans la diméthylaniline, des paillettes et de fines aiguilles très brillantes, scintillantes, lourdes, qui se dissolvent du reste au bout d'un certain temps et qui représentent sans doute, ici aussi, de l'iode finement divisé.

Avec l'*eau distillée* et la *glycérine*, il semble y avoir simplement une division de l'iode en particules très fines qui forment plutôt une suspension qu'une fausse solution. Ces particules sont très nombreuses avec la glycérine. L'observation que j'ai faite de la formation de cristaux rhombiques d'iode au dépens de ces particules, ne laisse aucun doute sur leur nature. Hantzsch et Vagt (l. c.) ont du reste déjà établi que cette solution d'iode dans la glycérine contient de l'iode libre à côté d'iodure de glycérine. Ce dernier représente une combinaison stable qui, non plus que l'hydrate d'iode contenu dans la solution aqueuse², n'est réductible par la lumière.

Les phénomènes que présente la solution d'iode dans

¹ Je n'ai pas obtenu la solution rouge d'iode dans l'hydrate de chloral aqueux saturé, mentionné par Mauch (Dissert. Strassbourg 1898).

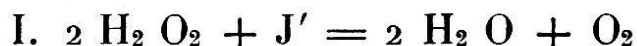
² D'après Mc Lauchlan (*Zeitschr. f. phys. Chem.* 44, 631), l'eau dissout 0,279 grammes iode par litre à 25°.

l'eau oxygénée sont plus compliqués et plus intéressants. En outre de la division de l'iode en particules du reste peu nombreuses, il y a formation d'une solution vraie dans laquelle l'action actinique fait apparaître, à côté de bulles gazeuses, une photophasse en nuage, à micelles très fines et très abondantes; en même temps, la solution, jaune d'abord, se décolore.

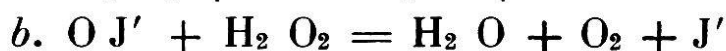
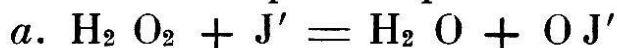
L'action de l'iode sur $H_2 O_2$ a été bien étudiée par divers auteurs¹. L'iode agit, à la lumière, comme un catalyseur énergique qui décompose, à froid déjà, $H_2 O_2$ en $H_2 O + O$.²

Il est remarquable de voir que l'iode, catalyseur positif de $H_2 O_2$ à la lumière, agit comme un poison (catalyseur négatif) capable de paralyser l'action du platine colloïdal et empêchant la catalyse de $H_2 O_2$ par ce dernier (Bredig et Reda l. c.).

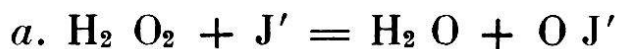
Selon Brode (l. c.), la réaction de J sur $H_2 O_2$ répondrait aux équations suivantes :



En outre la réaction I peut se passer suivant :



Et la réaction II suivant :



D'après cet auteur, nous aurions donc, d'une part, décomposition catalytique du peroxyde par l'ion J' en $H_2 O$

¹ Par exemple: Bredig: Ueber anorgan Fermente (*Zeitschr. f. phys. Chem.* 68. 1. 1901); Bredig et Walton (*Zeitschr. f. Electrochem.* 9. 114); Walton jr. (*Zeitschr. f. phys. Chem.* 47, 185); Brode (*Zeitschr. f. phys. Chem.* 49, 208).

² Cette oxydation de l'iode par $H_2 O_2$ a lieu, fort probablement, pour d'autres solutions aqueuses, grâce à la formation de $H_2 O_2$ au dépens de $H_2 O$ que l'on observe généralement sous l'action des rayons actiniques (Thiele et Kernbaum).

+ O, et d'autre part, décomposition de $H_2 O_2$ par les ions H et J', avec formation de $H_2 O$ et de J_2 moléculaire. Ces réactions se passeraient avec formation intermédiaire d'hypoiodite par oxydation de l'ion J'.

Si nous rapprochons de cette théorie nos observations ultramicroscopiques, il ne saurait paraître douteux que la photophase micellaire est constituée par de l'iode moléculaire mis en liberté. La solubilité de J moindre dans $H_2 O$ que dans $H_2 O_2$, doit favoriser ce passage de l'iode à l'état colloïdal. Il est probable, en outre, que la molécule J_2 se polymérise en complexes moléculaires plus gros.

Cette réduction photolytique est suivie probablement de la formation d'acide iodique par action de l'O naissant sur J, et peut-être de H J par combinaison de l'iode avec H mis en liberté. Ces réactions secondaires se traduisent par la décoloration finale du liquide.

Des solutions brunes qui ne montrent que très peu de micelles et ne sont pas photosensibles ($J Cl_3$, phénol, éther acétique, etc.) il y a peu de chose à dire ici : les combinaisons d'addition qu'elles renferment à l'état de solution vraie ou de pseudosolution amicroscopique, ne paraissent pas être modifiées par la lumière dans les conditions de l'expérience; tout au moins, cette action ne détermine pas la formation d'une photophase micellaire ni ne produit de changement de coloration appréciable.

Les expériences de Wæntig ont montré que certaines de ces combinaisons d'addition sont décomposées par l'élévation de la température. C'est ainsi que la solution brune de l'iode dans $C_2 H_4 O_2$, chauffée à 190^0 , devient violette comme celle dans $CH Cl_3$ à la température ordinaire. Ici aussi, l'affinité de l'iode pour la molécule du dissolvant est assez forte pour que la combinaison formée ne puisse être détruite par l'action actinique.

Parmi les solutions brunes de l'iode qui présentent une phase micellaire originale, mais pas de photophase, les

solutions dans les *iodures alcalins* forment sans doute un groupe à part.

Ces solutions ont fait l'objet d'un certain nombre de travaux qui ont eu pour but d'établir les conditions des équilibres chimiques entre les différentes combinaisons KJ... KJ₃... KJ₅... KJ₇... etc. présentes, suivant les auteurs ¹.

La tendance que présentent les micelles présentes dans ces solutions en proportion relativement considérable, à former des agrégats affectant des formes subcristallines et à se fixer sur les parois solides, établit une certaine présomption que ces micelles consistent, ici encore, en iode libre. Il est certain, du reste, que l'adsorption des électrolytes présents à la surface de séparation entre phase dispersée et milieu liquide, intervient ici aussi.

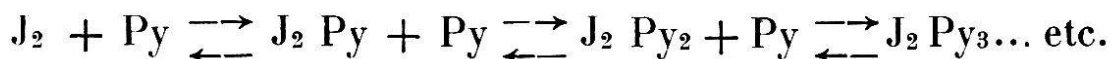
La dissolution de l'iode dans la *pyridine* n'offre, au point de vue ultramicroscopique, rien de particulier. Les micelles originales sont assez nombreuses et très fines. La phase liquide représente une solution vraie de couleur brun jaune. Il se peut qu'ici la phase micellaire soit constituée par une combinaison d'addition ou d'adsorption peu soluble. Wæntig a trouvé, pour le poids moléculaire apparent de l'iode dans ce dissolvant, la valeur très considérable 1080 au lieu de 254 correspondant à J₂. En outre, la dissolution de l'iode a lieu avec dégagement de chaleur (+ 17,8 cal. par gr. d'iode) alors qu'en général, dans les autres dissolvants, la chaleur de dissolution est négative. Il y a ainsi formation d'une combinaison exothermique.

Au point de vue optique, cette solution présente, de même, des particularités assez remarquables : alors que pour les autres solutions de l'iode, l'absorption relative

¹ Par exemple : Burgess et Chapman (*J. Chem. Soc.* 75, 1305). Noyes et Seidensticker (*J. f. physik. Chem.* 27 339). Ces auteurs admettent la présence de K J₃ dans les solutions de J dans K J.

(rapportée à l'unité de masse d'iode en solution) pour l'ultraviolet, augmente par la dilution, cette absorption diminue pour la solution dans la pyridine. Wæntig admet qu'il se forme premièrement la combinaison équimoléculaire $C_5H_5NJ_2$ qui peut du reste être précipitée par addition d'eau et qui, par la dessiccation, se décompose facilement avec séparation d'iode libre.

Ensuite, toujours selon Wæntig, le système Pyridine-Iode peut varier à l'infini et répondre à des états successifs d'équilibres complexes :



Il me semble fort probable que nous pouvons avoir ici, en ce qui concerne la phase colloïdale dispersée, à des combinaisons d'adsorption contenant des proportions plus fortes d'iode que celle qui correspond à J_2 .

Le poids moléculaire de ces combinaisons peut devenir rapidement assez considérable ($J_2 Py = 333$, $J_2 Py_2 = 412$, $J_2 Py_3 = 491$) pour rendre possible le passage à l'état colloïdal.

Les équilibres chimiques très complexes entre ces différentes combinaisons, représentant des états labiles, doivent être déplacés par l'action actinique aussi bien que par la température, mais cette action ne va pas jusqu'à la réduction complète en iode libre et dissolvant, vu, sans doute, la forte affinité de l'iode pour le pyridine.

Il est fort probable que, pour d'autres dissolvants encore, nous avons à faire à des états d'équilibre chimique complexes analogues.

La nature de la phase micellaire de la solution d'iode dans la pyridine reste donc indéterminée : ce peut-être de l'iode libre à l'état polymérisé, ou bien une combinaison d'adsorption riche en iode. L'hypothèse d'une combinaison chimique de la forme $J_2 Py_n$ à l'état colloïdal doit être, je crois, écartée *a priori*, car il est fort peu probable que la solubilité de ces combinaisons dans un excès du dissolvant

diminue à mesure qu'elles contiennent plus de pyridine.

Avec l'*aldéhyde acétique* et le *nitrobenzol*, nous n'avons à faire qu'à des micelles peu abondantes qui se forment dans la zone saturée et sursaturée qui entoure immédiatement la paillette d'iode. Ces micelles consistent certainement en iode libre à l'état de particules microscopiques et de micelles ultramicroscopiques.

Alcool éthylique. — Ici aussi, nous avons une combinaison d'addition « iodure d'alcool » (Mc Lauchlan *Zeitschr. f. physik. Chem.* 44, 631). Cette combinaison peut du reste, être séparée par refroidissement (Wæntig).

La nature de la phase micellaire assez abondante que l'on obtient en dissolvant l'iode dans l'alcool, est indéterminée. Ce peut être de l'iode libre ou bien une combinaison d'adsorption riche en iode ¹.

Le groupe des solutions brunes à photosensibilité accrue, se trahissant par la formation d'une photophase micellaire en nébuleuse, comprend les solutions dans l'*alcool amylique* et le *térébène*. La première contient plus de micelles originales, et elle est très sensible à la lumière actinique qui détermine immédiatement l'apparition d'une poussière de photomicelles très fines, très égales et très abondantes. Après douze heures à l'obscurité, ces micelles ont complètement disparu et ne se reforment plus par une nouvelle exposition à la lumière.

On peut interpréter ces observations comme suit :

1^o Dissolution de l'iode sous forme de solution moléculaire vraie ou peut-être de pseudosolution amicroscopique.

2^o Formation simultanée d'une combinaison d'addition iode-alcool amylique soluble (en solution moléculaire).

3^o Réduction photolytique de cette combinaison par ac-

¹ L'altération de la teinture d'iode officinale, avec formation d'un composé caustique (H J probablement), qui a été observée et signalée à mainte reprise, doit être attribuée, probablement, à une réaction photochimique.

tion catalysante de l'iode libre, et séparation d'iode à l'état colloïdal, accompagnée, peut-être, d'une polymérisation de la molécule d'iode et probablement de la formation d'une combinaison d'adsorption insoluble.

4° A l'obscurité, recombinaison de l'iode libre avec le dissolvant, avec formation d'une nouvelle combinaison soluble plus stable et non réductible par la lumière.

Ici encore, nous avons un exemple de procès chimiques et photochimiques sans doute compliqués.

Avec le *térébène*, nous avons les phases suivantes :

1° Liquéfaction de l'iode solide et formation d'une combinaison d'addition en gouttelettes incolores.

2° Décomposition très rapide et très facile de ces gouttelettes qui se remplissent de micelles très fines et très denses puis éclatent. Les micelles, mises ainsi en liberté, forment un sable lourd.

3° Transformation, après quelques minutes, de ces micelles en gouttelettes qui grossissent peu à peu, puis éclatent brusquement lorsqu'elles ont atteint un certain volume, pour former une solution amicroscopique.

4° Décomposition photolytique de cette solution, sous l'action actinique, avec nouvelle apparition de nuages micellaires.

La solution, brune au commencement de la réaction, se décolore peu à peu et finit par devenir incolore.

Nous pouvons, je crois, interpréter ces faits très curieux de la manière suivante.

La première combinaison d'addition formée en gouttelettes liquides est très instable et se décompose facilement, à la température ordinaire déjà, avec mise en liberté d'iode libre à l'état micellaire.

Il se forme ensuite une deuxième combinaison moins instable et plus soluble dans un excès du dissolvant.

Cette dernière combinaison est réduite par la lumière,

avec formation d'une photophase micellaire de nature indéterminée.

Il est probable que cette deuxième phase micellaire consiste, non pas en iode pur, mais en un produit d'oxydation de l'iode : peut-être le corps $J_4 O_9$ (iodate neutre de l'iode trivalent que Fichter ¹) a obtenu en précipité amorphe blanc jaunâtre, en oxydant J dissout dans $CHCl_3$ par l'ozone. Quoiqu'il en soit, j'ai constaté que l'aspect des micelles de cette deuxième phase, d'un blanc jaunâtre terne, non scintillantes, est bien différent de celui des micelles de la première phase micellaire, beaucoup plus brillantes, scintillantes et plus lourdes.

Ce même produit d'oxydation se forme probablement aussi dans la solution de l'iode dans *l'essence de térébenthine* (ozonisée). La paillette d'iode se désagrège rapidement dans ce dissolvant, à la lumière rouge, en amas granuleux qui se divisent immédiatement en un sable de micelles fines et égales, jaunâtres, brillantes, scintillantes, lourdes, qui consistent fort probablement en iode libre à l'état micellaire.

Par l'action de la lumière actinique, ces paillettes pâlisent, deviennent blanchâtres et perdent leur éclat en même temps que la pseudosolution, brune à l'origine, se décolore et devient jaune pâle. Les micelles blanchâtres représentent, ici aussi, très probablement, un produit d'oxydation de l'iode ².

Pour terminer cette revue, il nous reste les deux dissolvants *propylamine* et *acide sulfurique*, qui donnent, avec l'iode, des pseudosolutions ou solutions incolores.

¹ Fichter : *Comptes-rendus des Travaux Soc. helv. sc. nat. Session de Lausanne 1909, page 38.*

² Le changement d'aspect des micelles d'or, sous l'influence de la lumière actinique, a été décrit par Siedentopf : *Lichtreaktionen im Ultramikroskop Kolloid Zeitschr. 6. 4)*. Cet auteur admet qu'il y a oxydation de l'or par formation de H_2O_2 à la lumière. Nous aurions avec l'iode, un procès analogue.

Avec la propylamine, il y a liquéfaction rapide de l'iode en gouttelettes brun rouge qui représentent certainement une combinaison d'addition. Puis ces gouttelettes se dissolvent et forment une pseudosolution incolore à micelles ultramicroscopiques très nombreuses, gris d'acier, à scintillement très fort, qui constituent probablement une combinaison d'adsorption à l'état colloïdal. Cette combinaison n'est pas réduite par la lumière.

Avec l'acide sulfurique (à chaud), l'iode se désagrège en particules lourdes et très brillantes qui représentent sans doute une suspension d'iode libre très divisé. Certaines de ces particules forment du reste des agrégats de forme subcristalline (aiguilles courtes).

VI. Récapitulation et discussion.

Essayons maintenant de récapituler ces observations et d'en tirer des conclusions générales.

Comme je l'ai déjà remarqué, il existe, sous le rapport des propriétés ultramicroscopiques, une différence marquée entre les solutions violettes et les brunes. Alors que les premières ne contiennent que rarement des micelles ultramicroscopiques, mais plutôt (et cela seulement dans les solutions saturées) des particules en suspension, du reste relativement peu abondantes et d'ordre de grosseur microscopique, les solutions brunes, pour la plupart, présentent une phase micellaire ultramicroscopique plus ou moins abondante.

Sous le rapport de la photosensibilité, les deux catégories violettes et jaunes-brunes se comportent de même fort différemment. Les solutions violettes sont presque toutes photosensibles, tandis que cette propriété n'est présentée que par un très petit nombre des solutions brunes.

Phase micellaire originale. — La nature de la phase dispersée que l'on observe dans les solutions violettes ne

saurait, je crois, faire de doute : elle consiste certainement en iode libre fortement divisé¹. La formation de ces particules a du reste un caractère accidentel.

Par contre, les micelles nombreuses présentes dans la solution dans l'éther de pétrole consistent probablement en une combinaison d'addition riche en iode par adsorption.

Il en est très probablement de même pour la phase micellaire très abondante qui se forme immédiatement lors de la dissolution de l'iode dans le pétrole raffiné. La couleur brun-violet de cette solution la différencie du reste nettement des solutions violettes proprement dites.

Les solutions brunes renferment, en général, de nombreuses micelles originales. Il est naturel d'admettre que la nature de cette phase micellaire originale est différente suivant les cas. On peut faire, à ce sujet, un certain nombre d'hypothèse dont les deux principales sont les suivantes. La phase micellaire originale peut consister :

A. en *iodo libre* formé :

1^o par la division directe et immédiate de l'iode solide en particules microscopiques, puis en micelles ultramicroscopiques (dispersion volontaire).

2^o par la polymérisation de la molécule d'iode libre, suivant immédiatement sa dissolution à l'état moléculaire. Cet iode libre polymérisé² peut être entouré d'une ou plu-

¹ Il se peut que nous ayons à faire ici à un phénomène assimilable à la *dispersion volontaire* (analogue à l'*émulsion volontaire* des acides gras dans les solutions de savons) Wo. Ostwald: *Grundriss* 130.

Nous avons dans cette division de l'iode que l'on peut observer directement à l'ultramicroscope, un exemple de transformation de l'énergie superficielle libre de 2^e espèce (Wo. Ostwald l. c.).

Cette dispersion spontanée de l'iode par l'action de la lumière paraît du reste se rattacher à un phénomène d'ordre général, d'où dépend par exemple aussi la dispersion de certains métaux et la formation de pseudosolutions par les rayons ultraviolets, décrites par The Svedberg (*Zeitschr. f. Kolloid.* VI. 129).

² A l'état colloïdal, l'iode libre ou en combinaison d'addition, peut fort bien être polymérisé et se trouver comme J₄, J₆ etc., alors qu'en solution vraie, il se trouve, selon Beckmann et son école, toujours à l'état de J₂.

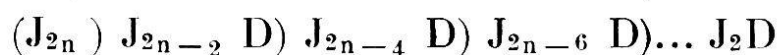
sieurs couches adsorbées des constituants de la phase liquide : combinaisons de l'iode avec le dissolvant et électrolytes éventuellement présents.

B. En une *combinaison d'addition* (en proportions définies) entre iode et dissolvant, combinaison susceptible de passer à l'état colloïdal dispersé grâce à sa faible solubilité dans la phase liquide, dans les conditions de concentration et de température de l'expérience.

Ce noyau de combinaison d'addition $J_n D_m$ peut être polymérisé et fixer par adsorption une proportion d'iode plus ou moins forte.

La combinaison d'addition formée entre m molécules du dissolvant et n molécules d'iode peut fort bien être insoluble dans un excès du dissolvant déjà saturé de J_2 et de la combinaison $J_2 D$.

Dans la première hypothèse (A), on peut supposer que, grâce à l'adsorption, la transition entre le noyau micellaire d'iode pur et la combinaison d'addition $J_2 D$ présente dans la phase liquide à l'état de solution moléculaire, a lieu graduellement, par l'intermédiaire de couches de moins en moins riches en iode à mesure qu'elles sont plus éloignées du noyau :

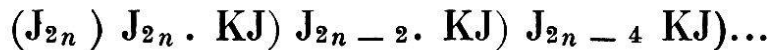


Pour les solutions de l'iode dans les iodures alcalins, nous pouvons avoir en présence dans la phase liquide, ex. :

- 1° les ions K et J' , J_3' ,
- 2° l'iode moléculaire J_2 ,
- 3° la molécule KJ,
- 4° les combinaisons d'addition KJ. J_2 , KJ. J_4 , KJ. J_6 , etc., etc.

On peut concevoir que la phase micellaire présente dans ces solutions, est formée par un noyau d'iode pur polymérisé, fixant, par adsorption micellaire, les combinaisons d'addition dont la richesse en iode va en diminuant

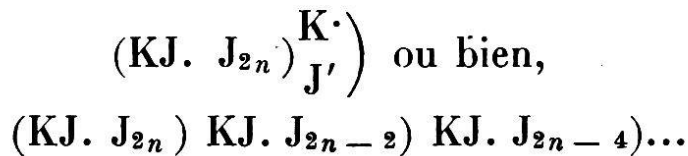
jusqu'à celle de la combinaison présente à l'état de solution moléculaire dans la phase liquide :



Dans cette hypothèse, il faudrait admettre une polymérisation de l'iode primitivement dissout à l'état moléculaire, entraînant le passage à l'état colloïdal, ou bien une *dispersion volontaire* de l'iode avec formation spontanée des micelles colloïdales, grâce à l'adsorbition.

Dans l'hypothèse B, par contre, le noyau micellaire consisterait en une combinaison d'addition riche en iode, avec adsorbition des électrolytes présents dans la phase liquide.

Pour les iodures alcalins, nous aurions par exemple :



Le poids moléculaire des combinaisons d'addition peut facilement être assez élevé pour permettre l'état micellaire ($KJ_3 = 293$, $KJ_5 = 430$, $KJ_7 = 547$, $KJ_9 = 674$, etc.). D'autre part, il est licite d'admettre que la solubilité de ces combinaisons doit diminuer à mesure que leur richesse en iode augmente.

Cette dernière hypothèse (B) me paraît plus probable que la première. Le fait que la phase micellaire originale est surtout abondante dans les solutions brunes, riches en combinaisons d'addition, alors qu'elle est rare ou nulle dans les solutions violettes qui contiennent surtout de l'iode pur en solution moléculaire, puis la diversité d'aspect et d'abondance de la phase micellaire originale que l'on observe dans les différentes solutions brunes, établissent de fortes présomptions en faveur de l'hypothèse que cette phase consiste, non point en iode libre, mais bien en combinaisons d'addition et d'adsorbition.

Cependant on ne peut se dissimuler qu'en se basant uni-

quement sur les constatations ultramicroscopiques, il n'est guère possible de faire au sujet de la nature de la phase micellaire originale, plus que des suppositions plus ou moins plausibles.

La photophase micellaire. — Abordant maintenant l'examen de la photoréaction qui entraîne la formation de la photophase micellaire, je ferai les remarques suivantes.

Les conditions que présentent les solutions d'iode photosensibles paraissent être les suivantes :

1° Présence d'iode à l'état libre soit à l'état de dispersion moléculaire (solution), soit peut-être à l'état de dispersion micellaire amicroscopique.

2° Présence d'une combinaison d'addition entre iode et dissolvant, présentant certaines conditions d'instabilité à la température de l'expérience.

Il est certain que toutes les solutions violettes photosensibles contiennent de l'iode libre à l'état de solution vraie, ce qui est prouvé par les expériences de Beckmann et de ses élèves.

D'autre part, nous savons, d'après les travaux de Wæntig et d'autres, que ces solutions contiennent toutes aussi, en proportion variable, des combinaisons d'addition entre iode et dissolvant. Les solutions rouges (benzène, etc.) en contiennent une plus forte proportion que les violettes.

La combinaison d'addition avec le chloral anhydre (cristallisable !) paraît avoir une stabilité telle qu'elle n'est pas réductible par photolyse. Il en est de même pour l'éther de pétrole où la combinaison d'addition se trouve probablement à l'état colloïdal.

Des deux solutions violettes-brunes dans PO Cl_3 et le pétrole, la première, qui contient certainement J libre et J_2D , est photosensible. Dans la solution dans le pétrole, par contre, la combinaison d'addition paraît se trouver à l'état colloïdal, grâce à son peu de solubilité ; elle n'est

pas photolysable et la solution en question n'est pas non plus photosensible à la température ordinaire.

Parmi les solutions jaunes et brunes photosensibles, nous pouvons distinguer immédiatement deux groupes nettement différenciés. Le premier groupe comprend la solution dans l'alcool amylique et le chloral aqueux qui contiennent très probablement de l'iode libre à côté d'une combinaison $J_2 D$ photolysable.

Le deuxième groupe comprend les solutions dans $H_2 O_2$ et le térébène. Ici, nous avons à faire, non plus seulement à une réduction photolytique, mais à des réactions photochimiques spéciales : oxydation de l'iode par O naissant dû à la décomposition de $H_2 O_2$, ou bien par l'ozone dans le cas du térébène et de l'essence de térébenthine.

Les autres solutions brunes ne sont pas photosensibles probablement par défaut de la présence d'iode libre, ces solutions contenant, à la température ordinaire, seulement des combinaisons d'addition.

Etant donné ce que nous savons des réactions photochimiques en général, les principales hypothèses que l'on peut faire relativement à la photoréaction, à la formation et à la nature de la photophase micellaire dans les solutions d'iode, sont les deux suivantes :

1^o La photoréaction consiste essentiellement en une *polymérisation* soit de l'iode libre contenu à l'état de solution moléculaire, soit de la combinaison d'addition iode-dissolvant. Cette polymérisation déterminerait la formation de complexes moléculaires assez considérables pour passer à l'état micellaire colloïdal.

Dans cette hypothèse, la photophase micellaire consisterait soit en iode libre polymérisé J_{2n} , soit en combinaison d'addition polymérisée $(J_2 D)_n$.

2^o La photoréaction consiste essentiellement en une *réduction* de la combinaison d'addition $J_2 D$ primitivement présente à l'état de solution moléculaire dans la phase liquide.

Dans cette dernière hypothèse, la photolyse de la combinaison d'addition originale donnerait naissance à une photophase consistant en iode libre susceptible du reste de se polymériser.

La première de ces deux hypothèses paraît, à l'examen, considérablement moins probable que la deuxième. En effet, nous connaissons bien un certain nombre d'exemples de photopolymérisations, dont la plus connue et la mieux étudiée est la transformation par la lumière de l'anthracène en dianthracène, mais cette photopolymérisation semble se produire surtout sur des composés organiques.

Par contre, tout ce que nous connaissons de l'action de la lumière sur les combinaisons de l'iode, nous montre que, dans la très grande majorité des cas, cette action consiste en une réduction photolytique de ces combinaisons ¹.

D'autre part, nous savons que les combinaisons de l'iode avec les bases organiques sont en général très instables, et que les combinaisons d'addition entre iode et dissolvant sont facilement décomposées par élévation de la température (Wæntig). Il paraît ainsi fort probable qu'elles peuvent l'être de même, dans certains cas, par l'énergie lumineuse.

La constatation que j'ai faite de la formation de cristaux d'iode au milieu de la photophase fixée, pour les solutions rouges du groupe du benzène, vient encore renforcer la supposition que la photophase micellaire consiste en iode libre ².

¹ Je rappellerai ici par exemple la photolyse de HJ sec en $H + J$; la décomposition par la lumière des iodures alcalins acidulés, avec mise en liberté de J , etc. (Voyez Eder *Photochemie*).

² Nous savons que la force d'attachement de l'iode à l'état ionique J pour l'électricité — est très faible (Cl 1,31; Br 0,94; J 0,52). (Walden *Zeitschr f. physik Chemie* 44. 415). Les ions J' doivent avoir une tendance marquée à perdre leur charge et à se transformer en molécules neutres (formation du gel et fixation des micelles). Il paraît certain que cette réduction est favorisée par l'action lumineuse.

Pour que l'iode mis en liberté par la photolyse de la combinaison d'addition, passe à l'état colloïdal, il faut que l'iode ne soit pas soluble dans la phase liquide dans les conditions de concentration et de température de l'expérience. Ici aussi, la micelle colloïdale se forme sans doute grâce à l'adsorption des électrolytes présents dans la phase liquide. Il se peut aussi qu'une polymérisation de la molécule d'iode intervienne pour former un complexe moléculaire assez considérable pour passer à l'état colloïdal. Il convient de rappeler à ce propos la constatation faite par Beckmann et Gabel ¹ d'un commencement de polymérisation de l'iode dans certains dissolvants (C Cl₄ et CH Cl₃).

VII. Essai d'une théorie de la photosensibilité des solutions d'iode.

En tenant compte des faits observés et en faisant abstraction des réactions photochimiques spéciales (par oxydation) auxquelles nous avons à faire dans le cas de H² O² et du térébène, je crois que les conditions nécessaires que doit remplir une solution d'iode pour être *photosensible*, c'est-à-dire pour qu'elle présente le phénomène du *phototropisme*,² ou celui de la formation de la *photophase micellaire*, sont les suivantes :

1^o Présence d'iode libre à l'état de solution moléculaire ou ionique, ou peut-être aussi à l'état de pseudosolution amicroscopique.

2^o Présence d'une combinaison d'addition de l'iode avec le dissolvant, possédant des qualités de labilité spéciales.

Il paraît certain que l'iode libre joue ici le rôle d'un

¹ *Zeitschr. f. physik. Chemie* 58. 543.

² J'emploie ce terme dans un sens plus général que Markwald (*Zeitschr. f. physik. Chem.* 30, p. 140 1899), qui désigne par cela un changement de couleur réversible à l'obscurité.

catalysateur positif et que cette action catalysante est nécessaire pour que la photoréaction puisse avoir lieu.

Ce rôle catalysateur de l'iode apparaît comme tout à fait analogue à celui qu'il joue pour la photolyse de l'iodure d'argent : la présence d'une petite quantité d'iode libre est nécessaire pour que le procès de la modification mécanique de Ag J par la lumière, puisse se produire ¹.

Ce rôle catalysateur de l'iode est du reste d'autre part, démontré par le fait de l'accélération que ce corps communique par sa présence, à un certain nombre de réactions photochimiques ².

A l'exception de la solution dans l'alcool amylique, les solutions brunes de l'iode ne paraissent pas contenir d'iode libre à la température ordinaire, ce qui explique qu'elles ne sont, en général, pas photosensibles, tandis que les solutions violettes et violettes-brunes le sont en général.

Quant à la deuxième condition nécessaire de la photosensibilité : présence d'une combinaison d'addition, il y a lieu de remarquer que, probablement, toutes les solutions violettes (à l'exception peut-être de celle dans C Cl₄) contiennent à la température ordinaire, dans des proportions variables, des combinaisons d'addition entre l'iode et le dissolvant. Si certaines de ces solutions ne sont pas photosensibles, c'est sans doute que, dans ce cas, ces combinaisons ne présentent pas, à la température où j'ai fait l'expérience (+ 20° environ) les conditions de labilité nécessaires pour permettre la photolyse.

D'après le tableau que j'ai donné ³, on voit que toutes

¹ Scholl. *Archiv für wiss. Photographie* 1. 241 (Cité d'après Lüppo-Cramer *Kolloid Chemie und Photographie: Koll. Zeitschr.* 6, 9 et 7. 42, 1910. Voir aussi Schultz-Sellack d'après Eder *Photochemie* 122.

² La photophase micellaire paraît jouer ici le rôle des *germes de réaction*. (Reaktionskerne) de Weigert *Ueber chemische Lichtwirkungen*. II. *Annalen der Physik* 24, 1907).

³ *Journal Suisse de Chimie et Pharmacie* 29 (1910) et *Koll. Zeitschr.* 7. 69.

les solutions violettes étudiées, à l'exception de celles dans le chloral anhydre et C Cl_4 sont photolysées.

En revanche, le fait que les solutions brunes et jaunes ne sont pas photosensibles, est dû, comme je l'ai déjà dit, au fait qu'à la température de l'expérience, ces solutions ne contiennent pas d'iode libre. Il leur manque ainsi l'un des éléments de la photosensibilité à savoir la présence de l'iode catalysateur.

Il se peut aussi, du reste, que les combinaisons d'addition présentes dans certaines de ces solutions, n'offrent pas les propriétés de labilité spéciale qui les rend propres à être photolysées. Les expériences que j'ai faites avec la solution alcoolique d'iode chauffé à $+ 60^\circ$ ont donné un résultat négatif au point de vue de la photosensibilité, lors même que, d'après les observations de Wæntig (l. c.) les combinaisons des solutions brunes paraissent se dissocier en partie par élévation de la température.

Par contre, les solutions violettes-brunes (PO Cl_3 et pétrole) qui contiennent certainement à la fois J libre et J combiné au dissolvant, sont très photosensibles.

Rôle de la température. — Il convient d'insister ici sur le rôle que joue la température pour la photoréaction.

Les expériences de Wæntig (l. c.) ont démontré que l'équilibre chimique entre iode libre et combinaison d'addition était déplacé, pour la plupart des dissolvants, avec la température. Il se peut que certaines des solutions brunes, non photosensibles à la température ordinaire par défaut d'iode libre, le deviennent à une température plus élevée ensuite de la dissociation partielle de la combinaison d'addition ¹.

Le fait que la photophase ne peut se former qu'au-

¹ Nous aurions, dans ce cas, l'analogie de celui qu'ont remarqué Fischer et Brieger *Ultramikroskop. Beobachtungen über die Hydrolyse des Sublimates*. Kolloid. Zeitschr. VII, p. 197 (1910) c'est-à-dire la formation d'une photophase micellaire par élévation de la température.

dessous d'une certaine température, combiné à celui que la combinaison d'addition ne se dissocie en J libre et dissolvant qu'à une certaine température aussi, peut expliquer le fait que certaines solutions sont photosensibles et d'autres pas, si l'on admet que l'iode libre est nécessaire comme catalysateur pour que la réaction photochimique puisse se produire. Les solutions brunes qui, à la température ordinaire ne contiennent que des combinaisons d'addition de l'iode, ne deviendront photosensibles que lorsque la température limite à laquelle la combinaison d'addition se dissocie, n'est pas assez élevée pour empêcher la formation de la photophase. La formation de celle-ci dépend donc du rapport qu'il y a entre la température de dissociation de la combinaison d'addition et la température maximum à laquelle la photophase peut exister.

Or ces températures limites sont certainement variables suivant les dissolvants.

Les solutions violettes, où nous avons toujours de l'iode libre présent en solution, sont photosensibles lorsqu'elles contiennent, en même temps, des combinaisons d'addition, ce qui, d'après les expériences de Wæntig sur la variabilité de l'absorption spectrale avec la température, semble toujours être le cas. Il faut du reste remarquer que, lors même que les combinaisons d'addition n'existent pas dans certains cas, peut-être, à la température ordinaire, elles peuvent se former par le refroidissement. Les solutions en question pourront donc devenir photosensibles par abaissement de la température.

Au point de vue énergétique, il y a lieu de faire la remarque suivante :

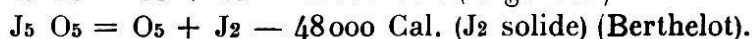
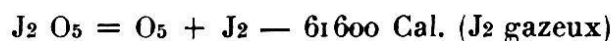
La réaction photochimique qui donne naissance à la photophase micellaire, produit une diminution de surface. En effet, cette photophase se forme au dépens d'un système dispersé moléculaire. L'action de la lumière a donc pour effet de diminuer la surface active; à cette diminution de

la surface, doit correspondre une augmentation de l'énergie superficielle libre, soit sous la forme de chaleur (réaction exothermique) ¹ ou bien, plus probablement, sous la forme de tension superficielle.

L'énergie lumineuse agit par conséquent en sens contraire de l'énergie thermique, ce qui explique l'antagonisme apparent entre les actions lumineuse et thermique et l'état d'équilibre instable résultant de ces deux actions.

Action photochimique et adsorption. — L'adsorption étant due à une variation de l'énergie libre à la surface limite entre deux phases, on doit s'attendre à ce que toutes les causes susceptibles de produire cette variation, agissent sur l'adsorption. L'action lumineuse paraît éminemment propre à produire ce résultat. Il est probable que l'énergie lumineuse agit sur l'adsorption comme l'énergie électrique. D'après le théorème de Gibbs, toutes les causes capables d'abaisser la différence de potentiel existant entre deux phases, déterminent une adsorption positive. Or, nous savons que la lumière actinique a précisément pour effet de favoriser la neutralisation des charges électriques de signe contraire, il faut donc s'attendre à ce que cette action favorisera l'adsorption. Il est probable, en effet, que beaucoup de réactions photochimiques sont produites précisément grâce à l'augmentation de concentration des corps réagissants, due à l'adsorption ².

¹ La décomposition photolytique de $J_2 O_5$ et de HJO_3 est une réaction endothermique



Par contre, les photopolymérisations sont exothermiques (le produit formé est plus stable) Eder *Photochemie* p. 60.

² On voit que cette théorie se rapproche fort de celle de Weigert (l. c.) qui admet que, par l'action de la lumière, il se forme un certain nombre de nouveaux complexes moléculaires qui agissent comme des « noyaux de réaction » c'est-à-dire qui possèdent la propriété d'accélérer par catalyse certaines réactions chimiques ensuite de l'adsorption et de la condensation à leur surface, des corps susceptibles d'entrer en réaction.

Dans ce sens, l'effet lumineux sur l'adsorption, doit être opposé à celui de *l'adsorption mécanique*¹ qui entraîne une diminution de l'énergie libre du système sous forme de tension superficielle. En effet, l'abaissement de la différence de potentiel électrique, due à l'action actinique, doit amener, au contraire, une élévation de la tension superficielle qui, dans certains cas, pourra entraîner des réactions chimiques et physico-chimiques capables de ramener le système à l'état antérieur de différence de potentiel énergétique, dès que l'action lumineuse a cessé. Ceci paraît être la condition de la réversibilité des réactions photochimiques.

Phototropisme des solutions d'iode. — La variation de couleur des solutions d'iode, sous l'influence de l'action lumineuse, que j'ai observée pour certaines solutions violettes et rouges, paraît être sous la dépendance des mêmes facteurs que la formation de la photophase micellaire, puisque, dans la règle, elle accompagne celle-ci.

Le virage du violet au brun des solutions rouges (benzène et homologues) par l'action lumineuse, doit provenir de la diminution de la proportion d'iode libre dissout à l'état moléculaire, soit qu'il passe à l'état de combinaison d'addition brune ou jaune, soit qu'il passe à l'état micellaire colloïdal (pseudosolution brune).

La première de ces deux alternatives n'est guère admissible, car, dans ce cas, l'action photochimique produirait à la fois une réduction de la combinaison d'addition (photophase micellaire) et la synthèse de celle-ci.

Dans le but d'élucider cette question, j'ai fait quelques expériences sur l'influence de la lumière sur le spectre d'absorption des solutions phototropiques. La position des bandes d'absorption fournies par une couche mince de solution, était mesurée exactement au microspectroscope,

¹ Wo. Ostwald *Gründriss* p. 435.

avec un éclairage relativement faible. Puis la solution était soumise pendant un temps variable (15 à 30' environ) à l'action de la lumière très intense fournie par l'arc électrique et condensée par l'appareil optique (avec intercalation d'une cuve d'eau pour éliminer les rayons calorifiques), et les mesures faites à nouveau. Les résultats obtenus sont contenus dans le tableau ci-après :

	Position des bandes en $\mu\mu$ <i>avant</i> l'éclairage.	Position des bandes <i>après</i> l'éclairage.
<i>Chloroforme</i>	551—(506)—472 et à partir de 412.	550—(486)—447 et à partir de 404.
<i>Toluène . . .</i>	559—(511)—479 et à partir de 418.	566—(496)—453 et à partir de 406.

(Les chiffres entre parenthèses correspondent au *centre de gravité* des bandes d'absorbtion.)

On voit que, par l'éclairage prolongé, l'absorbtion est déplacée, dans le spectre, du côté des longueurs d'ondes plus grandes (côté du rouge), ce qui semble indiquer nettement une diminution des combinaisons d'addition. Les différences sont minimes, probablement parce que le passage d'une partie de l'iode à l'état de fausse solution atténue le changement de coloration.

Il faut donc, pour qu'une solution d'iode présente le phénomène du phototropisme, la réunion des conditions suivantes :

1^o Présence d'une combinaison d'addition dissociable à la température de l'expérience ;

2^o Présence d'iode libre.

La combinaison d'addition pouvant, dans certains cas, se former par abaissement de la température (Wæntig) et se dissocier par élévation de la température, avec mise en liberté d'iode libre, on peut prévoir des cas de phototropisme par élévation et par abaissement de la température.

VIII. Résumé et conclusions générales.

En résumé, il résulte de ce travail et des observations que j'ai publiées antérieurement, que, dans certains dissolvants et dans certaines conditions de concentration, de température et d'action lumineuse, l'iode peut se trouver dans les états suivants :

1° *Iode ionisé* (J' ou J'_3), provenant de la dissociation électrolytique de la combinaison d'addition. Cet état est admis par Wæntig pour les solutions diluées qui présentent une certaine conductivité. On doit de même admettre la présence de l'ion JO résultant de l'hydrolyse de combinaisons iodées en solutions aqueuses.

2° *Iode libre*, à l'état de J_2 , en solution moléculaire (solution vraie).

3° *Iode libre*, à l'état micellaire colloïdal ultramicroscopique et peut être aussi amicroscopique. Les micelles représentent probablement des complexes moléculaires polymérisés et fixant à leur surface, par adsorption, les électrolytes présents dans la phase liquide.

4° *Iode libre* à l'état de suspension de particules d'ordre microscopique.

5° *Iode combiné* au dissolvant : la combinaison d'addition (en proportion définie) se trouvant à l'état de solution moléculaire, répondant à la formule J_2D .

6° *Iode combiné* ; la combinaison d'addition pouvant, dans certaines conditions, être polymérisée, se trouve à l'état micellaire colloïdal.

7° *Iode à l'état de combinaison d'adsorption micellaire*, de composition variable suivant les conditions de concentration, de température et d'action lumineuse.

Il est certain que les équilibres très compliqués existant entre ces différentes formes, sont susceptibles d'être

modifiés, d'une manière générale, par toutes les variations de l'énergie libre que renferme le système.

En me basant sur les observations ultramicroscopiques que j'ai faites et m'appuyant sur les constatations physicochimiques et chimiques des auteurs qui ont, avant moi, étudié les solutions de l'iode, j'ai essayé d'élucider la question de la nature de la *phase micellaire originale* présente dans certaines de ces solutions, et admis que cette phase pouvait consister, suivant les cas : 1° en iode libre résultant d'une division spontanée de l'iode solide ou bien d'une polymérisation de l'iode dissout, et 2° en combinaisons d'addition iode + dissolvant, modifiées par l'adsorption.

J'ai ensuite tenté de donner une théorie de la *photosensibilité* des solutions de l'iode, de leur *phototropisme* et de la formation d'une *photophase micellaire*, en admettant que la réaction photochimique (lorsqu'elle ne consiste pas en une oxydation) consiste en une *réduction photolytique* de la combinaison d'addition, qu'elle a lieu grâce à l'*action catalysante positive* de l'iode libre et grâce aux propriétés spéciales des combinaisons d'addition dans les différents dissolvants et dans les différentes conditions de concentration et de température.

Selon cette théorie, il faut, pour qu'une solution d'iode soit *photosensible*, qu'elle contienne à la fois J libre et une combinaison d'addition.

Elle sera *phototropique* lorsque la combinaison d'addition est susceptible d'être dissociée par l'action lumineuse, à la température de l'expérience.

Pour que la *photophase micellaire* puisse se former, il faut que la combinaison d'addition soit susceptible d'être dissociée par l'action lumineuse et que l'une au moins des phases résultant de la photoréaction, soit insoluble dans la phase liquide à la température de l'expérience.

Lausanne, en novembre 1910.
