

3. Die Iminokörper hemmen nicht nur die Histaminkontraktion, sondern auch die Pituglandol-, Cholin- und Acetyl-cholinkontraktion. Sie nehmen also keine Sonderstellung neben den anderen in der Literatur beschriebenen, Histamin- und Anaphylaxie-hemmenden Stoffen ein.

Ein Teil der Untersuchungen, über die in dieser Arbeit zusammenfassend berichtet wird, wurde schon in einigen früheren Arbeiten publiziert:

*Huber, A.*, Inaugural-Dissertation, Zürich (1942).

*Zumbühl, J.*, Inaugural-Dissertation, Zürich (1943).

*Jadassohn, W., Fierz, H. E. und Vollenweider, H.*, Schw. med. Wschr. **73**, 122 (1943).

*Vollenweider*, Diss. E. T. H. Zürich (1944).

Biochemisches Laboratorium des Technisch-chemischen Instituts  
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

---

**163. Sur la décomposition thermique du sulfate de calcium  
en présence de vapeur d'eau**

par **E. Briner et Ch. Knodel.**

(1 IX 44)

La décomposition thermique du sulfate de calcium en vue de la production du gaz sulfureux présente un grand intérêt technique du fait que ce corps est très répandu dans la nature sous forme de puissants gisement d'anhydrite ( $\text{CaSO}_4$ ) ou de gypse ( $\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ ). Les nombreuses études consacrées à ce problème sont signalées dans les ouvrages et publications de chimie minérale et de chimie technique. A titre d'introduction au sujet traité dans nos recherches, il suffira de rappeler ici quelques points essentiels.

La dissociation du sulfate de calcium livrant du gaz sulfureux, de l'oxygène et de la chaux ne devient nettement appréciable qu'au-dessus de  $1000^\circ$ ; à cette température et au-dessus, les produits, gaz de dissociation, sont formés par le mélange  $\text{SO}_2 + 1/2 \text{O}_2$ , les proportions de  $\text{SO}_3$  étant très faibles. Pour atteindre une décomposition suffisamment rapide, il faut dépasser  $1400^\circ$ ; la transformation s'accélère beaucoup lorsque le sulfate de calcium est à l'état liquide, c'est-à-dire au-dessus de  $1450^\circ$ . Afin d'abaisser la température de décomposition, on a eu recours à divers produits additionnés au sulfate de calcium, notamment à la silice, à l'alumine, à l'oxyde de fer, au kaolin, à l'argile, etc.<sup>1)</sup>. La réaction est alors favorisée par la formation de composés entre l'oxyde de calcium et le produit additionné, par exemple le silicate de calcium si l'on ajoute de la silice.

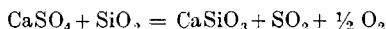
---

<sup>1)</sup> Nous ne parlerons pas ici de l'addition de charbon, qui donne lieu à une réduction de  $\text{CaSO}_4$  en  $\text{CaS}$ .

Du fait de ces additions, la décomposition se produit rapidement déjà aux températures de 1100—1200°. Industriellement, on a trouvé avantage à combiner l'obtention du gaz sulfureux par ce procédé avec la production de ciment, en chauffant le mélange de sulfate de calcium (sous forme d'anhydrite ou de gypse) avec de l'argile; le système renferme bien en effet tous les constituants: CaO (apporté par  $\text{CaSO}_4$ ),  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et un peu de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (apportés par l'argile), propres à la fabrication du ciment.

Mais, le fait qui a spécialement retenu notre attention est l'influence exercée par la vapeur d'eau sur la décomposition du sulfate de calcium. Cette influence a été étudiée spécialement pour le cas de la décomposition thermique en présence de silice dans un travail de *F. v. Bischoff*<sup>1)</sup>. D'autres gaz: le gaz sulfureux, l'oxygène, l'air, l'argon et l'azote ont été également examinés par cet auteur. Mais c'est la vapeur d'eau qui produit l'effet le plus marqué.

Dans ses recherches, *F. v. Bischoff* fait circuler le gaz sur le mélange  $\text{CaSO}_4 - \text{SiO}_2$  contenu dans une nacelle de platine placée dans un four à résistance de platine. La proportion de  $\text{CaSO}_4$  décomposé est donnée par la perte de poids du mélange, la réaction s'accomplissant selon l'équation:



c'est-à-dire avec formation de métasilicate de calcium. On appréciera l'intensité de l'action de la vapeur d'eau en notant dans ce mémoire que, dans un essai d'une durée de 4 heures, à la température de 1100°, le gaz circulant au débit de 4 litres/heure, le degré de décomposition (rendement) de  $\text{CaSO}_4$  a dépassé 90% pour la vapeur d'eau, alors que, pour les autres gaz, il atteint à peine 30%, l'oxygène et surtout le gaz sulfureux étant les moins actifs.

*F. v. Bischoff* n'a consacré que quelques essais à l'action de la vapeur d'eau sur  $\text{CaSO}_4$  seul, en la comparant à celle de l'air. Les deux gaz circulant au débit de 2 litres/heure durant 4 heures sur le sulfate de calcium, les degrés de décomposition ont été respectivement, pour l'air et pour la vapeur d'eau: 0,09% et 0,94% à 1150°, 0,61% et 4,27% à 1200°. Les faibles proportions de  $\text{CaSO}_4$  décomposé constatées dans ces mesures ont conduit *F. v. Bischoff* à attribuer à la vapeur d'eau seule un rôle peu important par rapport à celui joué par la silice.

Cependant l'accroissement de la décomposition de  $\text{CaSO}_4$  chauffé seul dans un courant gazeux, lorsqu'on passe de l'air à la vapeur d'eau, nous a paru suffisamment marqué pour motiver une étude plus approfondie de l'effet produit par la vapeur d'eau à haute température sur le sulfate de calcium; cette action peut être rapprochée, selon nous, du pouvoir hydrolysant de l'eau accru par l'élévation de la température, tel que ce pouvoir a été constaté dans d'autres cas dont il sera question plus loin.

Nos essais, qui seront exposés dans la partie expérimentale, ont montré qu'avec la vapeur d'eau on pouvait atteindre des rendements de décomposition du sulfate de calcium de plus de 80% aux tempé-

<sup>1)</sup> Über den Einfluss von Fremdgasen auf die thermische Zersetzung von Calcium-sulfat in Gegenwart von Kieselsäure. Z. anorg. Ch. 250, 10 (1942).

ratures de 1280 à 1300°, alors que dans des conditions à peu près semblables, mais en présence de l'air, ces rendements tombent à 16 %.

Dans d'autres séries d'essais, voulant nous rapprocher davantage d'une application possible, nous avons étudié, au lieu du sulfate de calcium pur, un produit naturel, une anhydrite contenant près de 98 % de CaSO<sub>4</sub>. Dans le courant de vapeur d'eau, les rendements de décomposition du sulfate de calcium, pour une durée de chauffe de 4 heures, ont dépassé 90 % aux températures de 1300° environ. La décomposition rapide du sulfate de calcium seul nécessitant des températures de 1450° et plus, c'est donc un abaissement de 150° au moins que procure l'intervention de la vapeur d'eau.

Pour la discussion des résultats, nous sommes partis de la constatation qu'il s'agit d'une vitesse de réaction: celle de la décomposition du sulfate de calcium; mais cette vitesse est déterminée par la tension de dissociation de ce corps, c'est-à-dire par un état d'équilibre. L'enlèvement, par le courant gazeux, des produits gazeux de la dissociation déplace en effet constamment l'équilibre dans le sens de la dissociation du sulfate de calcium. Ainsi, les rendements de la décomposition s'élèveront avec la tension de dissociation, c'est-à-dire avec l'accroissement de la température.

Comment interpréter l'effet spécifique de la vapeur d'eau, qui est de beaucoup plus marqué que celui des autres gaz? *F. v. Bischoff* parle, sans s'expliquer autrement sur la signification de ces termes, « d'une action extractive due à l'affinité chimique »<sup>1)</sup>. Il ajoute que la formation de combinaisons avec l'eau étant impossible à ces températures élevées, l'action de la vapeur d'eau doit être considérée comme celle d'un catalyseur.

Nous pensons que c'est bien dans cette voie qu'il faut chercher l'explication du phénomène en précisant toutefois, comme nous le ferons plus loin, que la vapeur d'eau est capable, à haute température, d'hydrolyser des sels très stables tels que NaCl par exemple. L'équilibre d'hydrolyse, qui vient se superposer à l'équilibre de dissociation, est déplacé avec l'élévation de la température vers les produits d'hydrolyse eux-mêmes, pour ainsi dire, entièrement dissociés aux températures supérieures à 1000°, auxquelles on opère.

### Partie expérimentale.

#### Produits traités.

Ayant envisagé tout d'abord la question au point de vue industriel, nous avons étudié en premier lieu le traitement d'une «anhydrite», c'est-à-dire d'un sulfate de calcium naturel. Cette anhydrite provenait des carrières de Bex<sup>2)</sup>. Ce corps a été broyé

<sup>1)</sup> „Eine Saugwirkung durch chemische Affinität“.

<sup>2)</sup> Nous remercions la Société Gypse-Union de Bex d'avoir bien voulu mettre ce produit à notre disposition.

soigneusement, tamisé et séché. Son analyse, faite selon les méthodes usuelles, a donné la composition suivante:

$\text{SiO}_2$	1,0%	$\text{MgO}$	0,4%
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,8%	$\text{CaO}$	39,7%
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0,5%	$\text{SO}_3$	57,5%
Total: oxydes	2,3%	anhydrite	97,6%

Le sulfate de calcium pur est un produit fourni par le Magasin central de l'École de Chimie.

#### Appareils.

Le four électrique utilisé est un modèle construit par les laboratoires de *La Fonte Electrique*, de Bex<sup>1)</sup>. Son corps de chauffe est constitué par des baguettes de carborandum. Ce four permet d'opérer à des températures allant jusqu'à 1350—1400°. Mais nous avons dû lui apporter quelques modifications pour l'adapter aux exigences de nos déterminations.

Le four électrique sert à chauffer un tube de quartz, dans lequel est placée la nacelle de platine contenant le produit à étudier. Le tube de quartz est fermé à ses deux extrémités par des bouchons de liège protégés contre l'élévation de température par des rondelles d'amiante silicatée. Les deux extrémités du tube sont refroidies par des serpentins parcourus par de l'eau froide. Les bouchons de liège doivent être changés après chaque essai.

La température est donnée par un pyromètre thermo-électrique, dont le couple platine-platine rhodium est placé au-dessus du tube de quartz. Par des opérations préliminaires, en disposant le couple à l'intérieur et à l'extérieur du tube, nous avons établi que la température à l'extérieur était de 50° plus élevée que celle de l'intérieur, correction dont il a été tenu compte dans nos mesures. Le pyromètre et son galvanomètre ont fait l'objet d'un étalonnage au *Bureau fédéral des Poids et Mesures*, à Berne. Tenant compte des diverses causes d'erreur, nous estimons que nos mesures de température sont exactes à  $\pm 15^{\circ}$ .

La vapeur d'eau circulant dans le tube de quartz est produite par la vaporisation d'une provision d'eau contenue dans un ballon chauffé au bec *Bunsen*; le ballon reçoit, pendant l'opération, de l'eau tombant d'un entonnoir à robinet. Le courant de vapeur d'eau débouche dans le tube de quartz par un petit tube également en quartz, entouré d'une ficelle d'amiante et chauffé aussi par un bec *Bunsen*, ceci pour éviter toute condensation. L'ébullition étant maintenue régulière, la quantité de vapeur d'eau introduite est donnée par la pesée du ballon. A la sortie du tube, le courant de vapeur d'eau avec le mélange  $\text{SO}_2$  et  $\text{O}_2$  circule dans un réfrigérant, puis dans un premier flacon, et enfin dans un barboteur, à plaque frittée. Le flacon et le barboteur contiennent des solutions de soude caustique additionnées d'eau oxygénée, ce dernier corps pour la transformation du sulfite en sulfate. Le sulfate a été analysé par précipitation par le chlorure de baryum, selon le procédé usuel. On obtient ainsi la quantité de  $\text{CaSO}_4$  décomposé; comme contrôle on a analysé le produit restant dans la nacelle après l'opération au point de vue de sa teneur en  $\text{CaSO}_4$ , en le traitant d'une façon appropriée par de l'acide chlorhydrique concentré, l'acide sulfurique étant analysé ensuite comme indiqué plus haut. Les sommes  $\text{CaSO}_4$  décomposé et  $\text{CaSO}_4$  résiduel donnent des chiffres voisins de 100%.

Dans les opérations avec l'air sec, le débit de ce gaz est mesuré par un compteur.

#### RESULTATS.

Nous groupons les résultats en tableaux, dans lesquels les abréviations ont les significations suivantes: N° numéro d'ordre de l'essai; P poids du produit placé dans

<sup>1)</sup> Cet appareil a été gracieusement offert au laboratoire par la Société *La Fonte Electrique*, à laquelle nous exprimons toute notre reconnaissance.

la nacelle;  $P_{SO_3}$  équivalent de ce poids en  $SO_3$ ;  $P_{H_2O}$  poids de l'eau ayant circulé;  $D_{H_2O}$  débit de la vapeur d'eau en litre à  $100^\circ$  et 1 atm.<sup>1)</sup>; t température moyenne durant l'opération; dur. durée de l'opération;  $P'_{SO_3}$  équivalent en  $SO_3$  du sulfate décomposé; Rdt rendement de l'opération donné par les proportions procentuelles

$$\frac{P'_{SO_3} \times 100}{P_{SO_3}}$$

du sulfate décomposé.

### *Décomposition de l'anhydrite.*

Tableau I.

Influence de la température.

N°	P	$P_{SO_3}$	$P_{H_2O}$	$D_{H_2O}$	t	dur.	$P'_{SO_3}$	Rdt
6	2 gr.	1,15 gr.	400 gr.	145	1050°	5 h.	0,048 gr.	0,04%
5	2 gr.	1,15 gr.	430 gr.	156	1100°	5 h.	0,232 gr.	20,0%
4	3 gr.	1,725 gr.	360 gr.	109	1200°	6 h.	0,850 gr.	49,5%
3	3 gr.	1,725 gr.	400 gr.	145	1300°	5 h.	1,64 gr.	95,0%
2	2 gr.	1,15 gr.	600 gr.	217	1390°	5 h.	1,11 gr.	96,5%

Les conditions de durée, de quantités de produits mises en œuvre et de débit de vapeur d'eau ne sont pas tout à fait semblables dans les différents essais, mais il ressort de ces résultats qu'il faut atteindre des températures supérieures à  $1200^\circ$  pour avoir des rendements de décomposition dépassant 50% à la durée de 5 heures. Les rendements s'accroissent beaucoup jusqu'à  $1300^\circ$ , où ils s'élèvent à 95%, toujours pour la durée de 5 heures; mais on ne réalise pas de gain notable en augmentant encore la température, la courbe tracée sur les rendements en fonction de la température est en effet caractérisée par un palier à partir de  $1300^\circ$ .

Tableau II.

Influence de la durée de réaction à la température  $1300^\circ$ .

N°	P	$P_{SO_3}$	$P_{H_2O}$	$D_{H_2O}$	t	dur.	$P'_{SO_3}$	Rdt
8	3 gr.	1,725 gr.	240 gr.	430	1300°	1 h.	0,725 gr.	42 %
7	3 gr.	1,725 gr.	340 gr.	308	1300°	2 h.	1,432 gr.	83 %
1	3 gr.	1,725 gr.	470 gr.	213	1300°	4 h.	1,615 gr.	93,5%
3	3 gr.	1,725 gr.	400 gr.	145	1300°	5 h.	1,640 gr.	95 %

Les rendements s'élèvent fortement et à peu près linéairement dans les premières heures (après 2 heures 83%); en augmentant la durée, les accroissements de rendement deviennent beaucoup plus faibles.

Ces données relatives à la décomposition de l'anhydrite en présence de vapeur d'eau peuvent être utiles au cas où une étude d'un caractère plus technique serait entreprise.

<sup>1)</sup> Cette indication n'a qu'une valeur de comparaison car, dans le tube se trouvant à la température de l'essai, le gaz circule à un débit beaucoup plus élevé en rapport avec cette température.

*Décomposition du sulfate de calcium pur.*

Tableau III.

Mesures aux températures de 1280—1300°.

N°	P	$P_{SO_3}$	$P_{H_2O}$	$D_{H_2O}$	t	dur.	$P'_{SO_3}$	Rdt
10	2 gr.	1,174 gr.	340 gr.	307	1300°	2 h.	0,863 gr.	73,5%
9	2 gr.	1,174 gr.	420 gr.	190	1300°	4 h.	0,99 gr.	84 %
11	2 gr.	1,174 gr.	780 gr.	235	1280°	6 h.	1,09 gr.	93,5%
12	2 gr.	1,174 gr.	air sec	39*	1300°	4 h.	0,195 gr.	16,6%

\* Débit d'air en l/h. à p = 730 mm Hg et 20°.

Les rendements s'élèvent avec la durée de la même façon que pour l'anhydrite; ils sont cependant un peu inférieurs puisque, à 1300°, après 2 heures, on a trouvé 84% alors que, avec l'anhydrite, le rendement est de 93%. Ces différences sont dues à la présence, dans l'anhydrite, d'un peu de silice et d'autres corps qui, en présence de vapeur d'eau, favorisent la décomposition, comme on le sait d'une façon générale et comme *F. v. Bischoff* l'a relevé aussi dans ses essais sur l'action de la vapeur d'eau.

Mais ce qui nous paraît important, c'est l'effet dû à la vapeur d'eau lorsque celle-ci est substituée à l'air comme gaz entraînant les produits de décomposition du sulfate de calcium. Le rendement passe en effet, à 1300, de 16% (air) à 84% (vapeur d'eau).

Il y a lieu de noter ici que *F. v. Bischoff*, dans les quelques essais qu'il a consacrés à l'action de l'air et de la vapeur d'eau sur le sulfate de calcium pur, a trouvé des accroissements du même ordre; à 1200°, rendement de 0,61% en présence d'air et de 4,27% en présence de vapeur d'eau. Ce dernier rendement, relativement faible, s'élève dans les expériences de *F. v. Bischoff* à 90% si l'on ajoute de la silice au sulfate de calcium.

Il faut remarquer cependant que, dans nos essais portant sur l'anhydrite, on a trouvé, à 1200°, un rendement de 49,5% (tableau I, n° 4). Il est vrai que la durée était de 6 heures et que — ce qui favorise beaucoup le dégagement du gaz sulfureux — le débit de la vapeur d'eau était notablement plus élevé.

*Interprétation des résultats.*

Comme base d'une interprétation, il y a lieu de considérer que la réaction de décomposition du sulfate de calcium, telle qu'on la réalise à haute température en vue de l'obtention du gaz sulfureux, est un phénomène de vitesse de réaction combiné avec un équilibre, celui de la dissociation du sulfate de calcium. En effet, du fait que le produit gazeux de la décomposition au-dessus de 1000°, constitué par le mélange  $SO_2 + 1/2 O_2^1$ ), est constamment évacué, la réaction se poursuit plus ou moins vite selon que la tension de dissociation de  $CaSO_4$  est plus ou moins élevée.

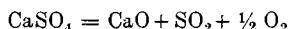
Parmi les travaux scientifiques portant sur la question, il y a lieu de citer plus spécialement celui de Mlle *Marchal*<sup>2)</sup>, qui a mesuré les tensions de dissociation du sulfate de calcium, seul ou en présence de divers produits, notamment la silice, l'alumine, le kaolin (silicate

<sup>1)</sup> On a rappelé plus haut qu'à ces températures l'anhydride  $SO_3$  est pour ainsi dire entièrement dissocié; en effet, sa pression partielle dans le mélange est inférieure à 1% de celle de  $SO_2$ .

<sup>2)</sup> J. Chim. phys. 23, 38—60 (1926).

d'alumine hydraté) et l'oxyde de fer. Pour le sulfate de calcium pur, la dissociation commence à être appréciable à 960°; de 1000° à 1230°, la tension de dissociation passe de 8 mm. à 97 mm. L'addition des produits qui viennent d'être indiqués et qui se combinent avec la chaux facilite la réaction, ce qui se traduit par une diminution de la température de dissociation et par conséquent par un dégagement de gaz sulfureux à une température inférieure; par exemple, à 1000°, par addition de SiO<sub>2</sub> ou de kaolin, la tension passe respectivement de 8 à 20 mm. et de 8 à 173 mm.

Ainsi, le produit additionnel agit sur l'équilibre et en élevant la tension de dissociation de CaSO<sub>4</sub> il augmente la vitesse de décomposition du sulfate de calcium. Il faut remarquer que la réaction n'est plus alors :



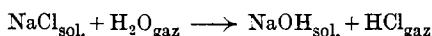
mais, dans le cas de l'addition de silice :



Qu'en est-il maintenant de l'action exercée par les gaz circulant sur le sulfate de calcium et notamment par la vapeur d'eau? Pour bien montrer la part qui revient à l'équilibre dans le phénomène, nous relevons, dans le tableau de *F. v. Bischoff*, la diminution marquée des rendements de décomposition lorsque le gaz entraîneur circulant sur le mélange CaSO<sub>4</sub> + SiO<sub>2</sub> est l'anhydride sulfureux. Or — *F. v. Bischoff* exprime une manière de voir semblable — le gaz sulfureux étant un des produits de dissociation, son addition au système doit contribuer à faire rétrograder la dissociation équilibrée.

Mais la vapeur d'eau, dont l'effet accélérateur fait l'objet de ce travail, ne figure pas — du moins d'une façon apparente — dans l'équation chimique représentative de la réaction. Nous avons déjà signalé plus haut la brève allusion faite par *F. v. Bischoff* à titre explicatif à une « action extractive de la vapeur d'eau par affinité chimique ».

C'est bien, pensons-nous, dans cette direction qu'il faut chercher à interpréter le rôle si efficace de la vapeur d'eau, mais en la rattachant au pouvoir hydrolysant élevé de la vapeur d'eau surchauffée, tel qu'il a été envisagé dans diverses publications. C'est ainsi que des auteurs<sup>1)</sup> ont relevé que la vapeur d'eau surchauffée était capable d'hydrolyser le chlorure de sodium en soude caustique et acide chlorhydrique, selon :



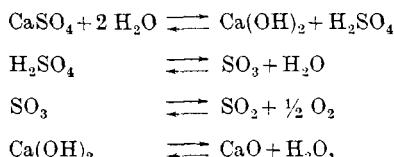
Récemment, une étude scientifique plus approfondie<sup>2)</sup> a montré qu'à 400° la vapeur agissant sous pression sur des corps tels que NaCl,

<sup>1)</sup> *Boneau et Aragay*, brevet anglais 146 333, du 2. 7. 1920. *J. Kersten*, brev. anglais 147 495, du 8. 7. 1920. *V. Jubany*, brev. anglais 164 742, du 13. 6. 1921. Voir aussi sur ce sujet Rev. Prod. chim., N° du 31 janvier 1924, p. 39.

<sup>2)</sup> *O. Fuchs*, Z. El. Ch. 47, 101 (1941).

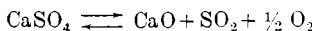
KCl, etc., les hydrolyse à un haut degré. L'auteur justifie cette action en se basant sur la tonalité thermique de la réaction d'hydrolyse. Mais une explication plus exacte devrait être fondée sur le calcul des énergies libres de la réaction, à des températures croissantes. Or, les données approximatives manquent pour un tel calcul, le phénomène étant plus compliqué que ne le montre la simple équation exprimant l'hydrolyse; il y aurait lieu notamment de faire intervenir les affinités de l'eau pour la soude caustique et l'acide chlorhydrique. On peut cependant retirer de ces différentes constatations que l'hydrolyse de corps tels que le chlorure de sodium en présence de vapeur d'eau se produit lorsqu'on élève suffisamment la température.

C'est ainsi que les processus doivent se passer également pour le sulfate de calcium avec cette différence qu'aux températures élevées (supérieures à 1000°) où l'on opère, les produits d'hydrolyse ne se trouvent plus qu'à des concentrations très faibles. Dans ce mode de voir, la participation de la vapeur d'eau et des produits de l'hydrolyse est exprimée par la série des équilibres suivants:



ces équilibres étant tous déplacés de gauche à droite avec l'élévation de la température.

Pour les raisons qui viennent d'être indiquées (valeurs très faibles de la concentration des produits de l'hydrolyse et de SO<sub>3</sub>), la résultante de tous ces processus est pratiquement l'équilibre:



L'eau et les produits d'hydrolyse n'y figurent plus; mais le pouvoir hydrolysant de l'eau, c'est-à-dire l'affinité chimique propre à l'eau, n'en exerce pas moins son action pour faciliter et accélérer l'établissement de l'équilibre; ce dernier est en effet constamment déplacé de gauche à droite puisque, comme nous l'avons souligné plus haut, les produits gazeux sont, dans les conditions mêmes des essais, évacués d'une manière continue.

En définitive, ce mécanisme permet d'expliquer le rôle accélérateur particulièrement marqué joué par l'eau dans la vitesse de décomposition thermique du sulfate de calcium. Au sujet de cette manière de voir, on peut remarquer que, bien souvent, les chimistes, pour interpréter la cinétique de certaines réactions et notamment l'action des catalyseurs, ont invoqué l'intervention d'équilibres intermédiaires mettant en jeu des corps instables, plus exactement des corps qui s'y trouvent à des concentrations très faibles.

RÉSUMÉ.

En utilisant des méthodes de travail et des appareils appropriés, nous avons étudié pour elle-même l'action exercée par la vapeur d'eau à haute température (au-dessus de 1000°) sur la décomposition du sulfate de calcium en vue de la production du gaz sulfureux.

En faisant circuler sur  $\text{CaSO}_4$  de la vapeur d'eau au lieu d'air, on a obtenu une décomposition beaucoup plus rapide (plus de 5 fois) à 1300°; dans les conditions des expériences, qui ont porté sur le sulfate de calcium et sur l'anhydrite, on a obtenu des rendements de décomposition dépassant 90 %.

Une décomposition de cet ordre n'est réalisée sans addition d'adjuvant qu'au-dessus de 1450°; c'est donc un abaissement de 150° que procure l'intervention de la vapeur d'eau.

Le rôle accélérateur de la vapeur d'eau est interprété en considérant l'intervention d'une série de processus intermédiaires basés sur le pouvoir hydrolysant de la vapeur d'eau surchauffée, tel qu'il a été observé notamment sur le chlorure de sodium.

Nous remercions Monsieur le Dr. H. Paillard, chef de travaux, pour le concours qu'il nous a prêté pour le montage de l'appareil.

Laboratoires de Chimie technique, théorique  
et d'Electrochimie de l'Université de Genève.

---

164. Paul Dutoit

1873 (8 IX) — 1944 (7 I)

(5 IX 44)

Quelques mois seulement après avoir quitté la chaire de chimie minérale de l'Université de Lausanne qu'il a occupée jusqu'en octobre dernier, le Professeur *Paul Dutoit* a succombé à une courte maladie. La chimie suisse perdait en lui un de ses représentants les plus connus en Suisse et à l'étranger. La nouvelle de sa mort, si inattendue, a retenti au loin affectant tous ceux avec qui il avait été en rapport au titre de Professeur, de savant ou de chimiste conseil.

Paul Dutoit, né à Lausanne, était avant tout attaché à ce pays bien qu'il aimât sentir en lui le sang de sa mère zurichoise. Sa carrière scientifique a commencé à Genève à l'école de l'illustre physico-chimiste *Ph.-A. Guye* dont il a été un des plus brillants élèves. A peine avait-il terminé son travail de thèse qu'il était autorisé à enseigner à l'Université de Lausanne comme privat-docent et deux ans plus tard il était chargé de créer un enseignement de chimie