

3. Diese Werte stimmen gut mit der berechneten Wasserstoffmenge überein, welche aus dem Milieu in die entstehenden Fettsäuren eintreten müsste, wenn ihr Aufbau aus Acetaldehyd über Acetaldol, Crotonaldehyd usw. durch Kondensation und Oxydoreduktion erfolgen würde. Unsere Versuche haben somit zu Ergebnissen geführt, welche die genannten Vorstellungen über die Fettsäuresynthese in vivo stützen.

4. Die Deuterium-Gehalte der einzelnen Fettsäuren, die wir aus dem Gemisch der Gesamt-Fettsäuren isolierten (Palmitin-, Stearin-, Öl-, Linol-, γ -Linolen, Behen-, Tetracosan-, Tetracosen-, Hexacosan- und Hexacosensäure), zeigten keine betonten Unterschiede; gesättigte und ungesättigte Säuren enthielten im Gegensatz zu den Befunden bei Tieren gleich viel schweren Wasserstoff, woraus man schliessen dürfte, dass ihrer Entstehung einheitliche Vorgänge zugrunde liegen.

5. In die Glucosemoleküle der D_2O -haltigen Nährlösung tritt während des Pilzwachstums kein an Kohlenstoff gebundener schwerer Wasserstoff ein.

Wir verdanken bestens eine von der Isotopen-Kommission der Schweizerischen Akademie der medizinischen Wissenschaften für diese Arbeit erhaltene finanzielle Unterstützung.

Zürich, Physiologisch-chemisches Institut der Universität.

292. Recherches sur les équilibres de dissociation des sulfates de calcium, de potassium et de sodium, seuls ou en présence d'adjuvants

par E. Briner, G. Pamm et H. Paillard.

(20 X 48)

La dissociation du sulfate de calcium a déjà fait l'objet de nombreux travaux en raison de l'intérêt technique qu'elle présente pour la production du gaz sulfureux. Les résultats expérimentaux obtenus — nous en citerons quelques-uns plus loin — se rapportent, soit à l'équilibre de dissociation, soit à la vitesse de dissociation. Dans notre travail, nous nous sommes proposés de reprendre l'étude expérimentale de ce problème, en faisant porter nos recherches également sur la dissociation de deux autres sulfates, les sulfates de potassium et de sodium, qui ont été beaucoup moins étudiés que le sulfate de calcium. De plus, nous avons appliqué à ces diverses réactions les formules de la thermodynamique chimique, en nous aidant des données énergétiques dont nous pouvions disposer; les résultats de ces calculs

nous ont conduits à d'intéressantes confrontations entre la théorie et l'expérience.

En de précédents mémoires, issus de ce laboratoire¹⁾, les formules de la thermodynamique chimique ont déjà été utilisées pour l'étude de réactions telles que la dissociation thermique d'un sulfate ou l'hydrolyse d'un chlorure par la vapeur d'eau, et cela tout spécialement pour l'évaluation de l'effet produit par l'addition d'un adjuvant. Concernant ce dernier point, une théorie a été exposée sous une forme plus générale dans un autre recueil²⁾. Comme nous aurons recours dans la suite à cette théorie, nous en rappellerons l'essentiel ci-après.

Le point de départ est l'équation fondamentale de la thermodynamique chimique:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

dans laquelle ΔG , ΔH et ΔS , désignent respectivement l'énergie libre, l'enthalpie et l'entropie de la réaction. En outre, comme nous aurons à prendre en considération la chaleur de réaction à pression constante Q_p , nous tiendrons encore compte de la relation $\Delta H = -Q_p$ unissant l'enthalpie à la chaleur de réaction, en conservant à cette dernière le signe qui lui est attribué dans la thermochimie classique: positif, lorsque la réaction dégage de la chaleur.

Appliquant cette relation à la réaction sans adjuvant (I) et avec adjuvant (II), on a

$$\Delta^I G = \Delta^I H - T\Delta^I S \quad (I) \qquad \Delta^{II} G = \Delta^{II} H - T\Delta^{II} S \quad (II)$$

ce qui, en soustrayant (II) de (I), conduit à:

$$\Delta^I G - \Delta^{II} G = \Delta^I H - \Delta^{II} H - T(\Delta^I S - \Delta^{II} S)$$

On voit alors que pour chaque température T , le changement $\Delta^I G - \Delta^{II} G$ produit par un adjuvant sur l'énergie libre, sera donné exactement par le changement $\Delta^I H - \Delta^{II} H$ produit sur l'enthalpie — et par conséquent par celui $Q_p^{II} - Q_p^I$ produit sur la chaleur de réaction —, si $\Delta^I S - \Delta^{II} S = 0$, c'est-à-dire si l'entropie de la réaction ne subit pas de variation, du fait de l'addition de l'adjuvant. Or, cette condition est remplie assez exactement lorsque l'adjuvant est à l'état solide et se trouve incorporé, après la réaction, dans un corps solide. Comme il l'a été exposé dans les mémoires cités, cette constance de l'entropie peut être considérée comme une conséquence de la règle d'additivité des chaleurs atomiques (ou des chaleurs moléculaires), formulée par *Kopp* et *Neumann*, qui est valable pour les corps à l'état

¹⁾ *E. Briner*, *Helv.* **28**, 50 (1945); *E. Briner* et *N. Gagnaux*, *ibid.* **31**, 563 (1948); *E. Briner* et *P. Roth*, *ibid.* **31**, 1352 (1948).

²⁾ *E. Briner*, *C. R.* **227**, 661 et 703 (1948).

solide. En effet, l'entropie S_T d'un corps à la température T est donnée, s'il n'y a pas de changement d'état, par la relation:

$$S_T = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT$$

dans laquelle C_p est la chaleur atomique (ou la chaleur moléculaire) d'un corps à la température T ; il s'ensuit donc que l'additivité des chaleurs C_p implique aussi l'additivité des entropies.

On a poussé plus loin encore l'exploitation pratique de ces déductions en remarquant que, du fait de l'additivité des chaleurs moléculaires des corps solides dans un intervalle de température qui peut être assez étendu, les différences:

$$\Delta^I G - \Delta^{II} G = \Delta^I H - \Delta^{II} H = Q_p^{II} - Q_p^I$$

seront à peu de chose près indépendantes de la température. Il devient ainsi facile d'évaluer l'action d'un adjuvant en calculant $Q_p^{II} - Q_p^I$ directement à partir des données thermochimiques que l'on trouve dans les Tables pour des températures voisines de la température ordinaire.

En effet, cette action est mesurée par le changement de la constante d'équilibre K_p qui est reliée à l'énergie libre ΔG par la relation:

$$\Delta G = -RT \ln K_p$$

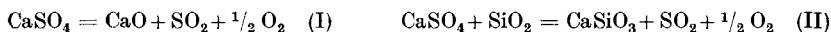
On aura donc finalement:

$$\Delta^I G = -RT \ln K_p^I; \Delta^{II} G = -RT \ln K_p^{II} \text{ et } \Delta^I G - \Delta^{II} G = Q_p^{II} - Q_p^I = RT \ln \frac{K_p^{II}}{K_p^I} \quad (a)$$

Dans ce mémoire nous examinerons les applications pratiques de ces relations aux équilibres chimiques de dissociation des sulfates que nous avons étudiés expérimentalement. Dans un mémoire suivant, nous appliquerons ces mêmes vues théoriques aux résultats enregistrés dans nos mesures de vitesse de dissociation des mêmes sulfates.

Equilibres de dissociation de CaSO_4 seul, ou additionné de SiO_2 :

En admettant que ces dissociations s'effectuent selon les réactions:



qui donnent lieu aux équilibres dont les constantes sont respectivement:

$$K_p^I = p_{\text{SO}_2}^I \sqrt{p_{\text{O}_2}^I} \qquad K_p^{II} = p_{\text{SO}_2}^{II} \sqrt{p_{\text{O}_2}^{II}}$$

on a calculé pour ces deux réactions, à partir des données des Tables, et à l'aide de la méthode d'*Ulrich*¹⁾ et de celle devenue classique de

¹⁾ Pour l'application de cette méthode à la dissociation de CaSO_4 seul ou additionné de SiO_2 , voir *E. Briner*, *Helv.* **28**, 50 (1945).

Lewis et *Randall*¹⁾, l'énergie libre G , la constante K_p et la tension de dissociation P (pression d'équilibre des gaz dégagés). En ce qui concerne cette dernière, si l'on considère que les proportions d'équilibre de SO_3 sont négligeables — ce qui est pratiquement réalisé aux températures élevées de l'ordre de $1000^\circ C$ et au-dessus, on pourra poser:

$$P = p_{SO_2} + \frac{1}{2} p_{O_2} \quad \text{ce qui implique} \quad p_{SO_2} = \frac{2}{3} P \quad \text{et} \quad p_{O_2} = \frac{1}{3} P$$

On trouvera dans le tableau 1, les résultats de ces calculs par la méthode d'*Ulich* (*U*) et celle de *Lewis* et *Randall* (*L. R.*), pour les températures $T = 1300^\circ K$ et $T = 1500^\circ K$; nous y faisons figurer la valeur de la chaleur de réaction Q_p , calculée à partir des chaleurs de formation — données dans les Tables — des corps participants à la réaction.

Tableau 1.

Equil.	Q_p en kcal.	T en $^\circ K$	ΔG en kcal.		K_p		P. en mm. Hg	
			<i>U</i>	<i>L. R.</i>	<i>U</i>	<i>L. R.</i>	<i>U</i>	<i>L. R.</i>
I	- 121,0	1300	+ 36,8	+ 34,5	$6,6 \cdot 10^{-7}$	$1,55 \cdot 10^{-6}$	0,11	0,19
		1500	+ 24,7	+ 22,5	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$5,25 \cdot 10^{-4}$	5,98	9,3
II	- 93,1	1300	+ 9,9	+ 8,7	$2,2 \cdot 10^{-2}$	$3,55 \cdot 10^{-2}$	111	154
		1500	- 2,1	- 2,8	2,01	2,55	2298	2650

Comme on le voit, les valeurs obtenues par les deux méthodes sont loin d'être concordantes; certaines des valeurs de K_p calculées par la méthode *L. R.* dépassent même le double de celles calculées par la méthode *U*. Ces écarts sont attribuables à la manière différente de faire entrer dans les calculs, les variations, avec la température, des valeurs des chaleurs moléculaires données par les Tables.

Dans un mémoire déjà cité²⁾ on a relevé que l'entropie de la réaction de dissociation de $CaSO_4$ ne subit pas de changement du fait de l'addition de SiO_2 ; ainsi, on peut appliquer la théorie rappelée plus haut à ces réactions. A cet effet, il convient d'examiner les résultats que donne la formule (a), déduite plus haut de cette théorie et dans laquelle K_p^I se rapporte à la réaction sans adjuvant et K_p^{II} à la réaction avec adjuvant.

Dans le tableau 2 nous comparons, pour les deux températures $1300^\circ K$ et $1500^\circ K$, les valeurs des rapports K_p^{II}/K_p^I obtenues à l'aide

¹⁾ *Lewis* et *Randall*, *Thermodynamics of Chemical Substances* (1923); le principe de cette méthode a été rappelé dans les mémoires cités plus haut; pour les détails de son application à la dissociation des sulfates seuls ou avec addition d'adjuvants, voir *G. Pamm*, thèse Genève, 1948.

²⁾ *E. Briner*, *Helv.* **28**, 50 (1945).

de cette formule et à partir de K_p^{II} et K_p^{I} , calculés en utilisant les méthodes *U* et *L. R.*

Tableau 2.

T	$K_p^{\text{II}}/K_p^{\text{I}}$ (formule (a))	$K_p^{\text{II}}/K_p^{\text{I}}$ (<i>U</i>)	$K_p^{\text{II}}/K_p^{\text{I}}$ (<i>L. R.</i>)
1300° K	$5,0 \cdot 10^4$	$3,3 \cdot 10^4$	$2,3 \cdot 10^4$
1500° K	$1,0 \cdot 10^4$	$1,1 \cdot 10^4$	$4,9 \cdot 10^3$

Ainsi qu'on le reconnaît, les valeurs de $K_p^{\text{II}}/K_p^{\text{I}}$, calculées selon les deux procédés sont bien du même ordre de grandeur; on notera même la bonne concordance obtenue pour la température $T = 1500^\circ \text{K}$, entre les valeurs déduites de la formule (a) et de la méthode *U*; pour les autres, les écarts ne dépassent pas ceux, relevés plus haut, entre les constantes K_p calculées par les deux méthodes.

D'autre part, il y a lieu de signaler, ce que laisse d'ailleurs prévoir la formule, que les valeurs $K_p^{\text{II}}/K_p^{\text{I}}$ diminuent avec la température croissante.

Mais il importe surtout de comparer les résultats tirés des formules de la thermodynamique chimique avec les valeurs expérimentales obtenues par différents auteurs. Dans le tableau 3, nous faisons porter cette comparaison sur les valeurs des tensions de dissociation de CaSO_4 sans adjuvant (I) et avec l'adjuvant SiO_2 (II); les valeurs expérimentales sont celles mesurées par *Zawatski*¹⁾, par *G. Marchal*²⁾ et par nous-mêmes³⁾.

Tableau 3.

Equil.	Températures absolues	P. en mm. de Hg mesurées par			P. calculées en mm. de Hg	
		<i>Zawatski</i>	<i>Marchal</i>	nous	<i>U</i>	<i>L. R.</i>
I	1300	—	14	1,33	0,11	0,19
	1500	5,7	97	10,5	5,98	9,3
II	1300	—	34	11,1	111	154
	1500	—	440	42,4	2298	2650

Au sujet des valeurs expérimentales tout d'abord, on notera leur grande divergence; ce qui avait déjà frappé les auteurs des mesures. Différentes explications ont été invoquées, notamment l'existence de variétés allotropiques de CaSO_4 , la formation de sulfates polybasiques (*Zawatski*) et en plus, dans le cas de la dissociation de CaSO_4 en présence de SiO_2 , la dissolution sous forme de solution solide, d'une phase

¹⁾ Z. anorg. Ch. **205**, 180 (1932).

²⁾ J. Chim. Phys. **23**, 38 (1926).

³⁾ Pour ces dernières, voir la partie expérimentale.

solide dans une autre, d'où augmentation de la variance du système (*Marchal*) et la formation dont il sera question plus loin, de silicates polycalciques.

D'une façon générale, dans l'étude des dissociations thermiques de composés solides, tels que les carbonates, les sulfates, etc., on a relevé les difficultés rencontrées dans l'obtention des valeurs correspondant à l'équilibre vrai¹). Pour parvenir à cet équilibre, il convient — comme l'ont fait quelques expérimentateurs et comme nous l'avons fait nous-mêmes dans certaines de nos mesures — de chercher à l'atteindre par deux voies opposées: dissociation du composé ou addition au système solide issu d'une décomposition partielle (dans le cas de CaSO_4 , le mélange CaO—CaSO_4) du gaz dégagé par la dissociation (mélange $\text{SO}_2\text{—O}_2$).

Concernant les valeurs consignées dans le tableau 3, les remarques suivantes peuvent être faites:

Pour la dissociation de CaSO_4 sans adjuvant, les valeurs observées par *Marchal* sont beaucoup plus élevées que celles déterminées par les autres auteurs et aussi que les valeurs calculées. Laissant de côté la tension de dissociation pour 1300° K, qui en raison de sa petitesse est affectée davantage par les erreurs expérimentales, nous constatons que la tension de dissociation (10,5) que nous avons mesurée pour la température 1500° K est assez rapprochée de celle (9,3) calculée par la méthode *L. R.*; elle est cependant supérieure à la valeur (5,7) mesurée par *Zawatski*, celle-ci étant voisine de la valeur (5,98) calculée par la méthode *U.* Mais il importe surtout de souligner la discordance complète — car elle porte alors sur les ordres de grandeur — entre les valeurs observées et les valeurs calculées de tension de dissociation de CaSO_4 en présence de SiO_2 . Cela étant, nous sommes amenés à conclure que la réaction qui est intervenue réellement n'est pas celle qui a servi de base aux calculs.

D'après la théorie rappelée plus haut, il faudrait admettre que la réaction est plus endothermique que celle qui aboutit à la formation du silicate CaSiO_3 . Effectivement deux auteurs, *Johannson* et *Thorvaldson*²) en chauffant entre 1000 et 1600° C des mélanges de CaCO_3 et SiO_2 , ont pu obtenir des silicates bicalcique et tricalcique. De tels corps peuvent vraisemblablement se former aussi par chauffage des mélanges de CaSO_4 et SiO_2 , traités dans nos essais. Or, la chaleur de formation du silicate bicalcique, de formule brute 2CaO, SiO_2 ,

¹) C'est ainsi que l'on a expliqué les valeurs assez divergentes déterminées par de nombreux observateurs pour la tension de dissociation de CaSO_4 . Dans le précédent mémoire (*E. Briner*, *Helv. loc. cit.*) on a signalé pour ce corps la bonne concordance entre les valeurs expérimentales, présentant le plus de garantie d'exactitude, avec les valeurs calculées par *Ulich* au moyen de sa méthode.

²) *Am. Soc.* 56, 2327 (1934).

que l'on peut déduire des données thermochimiques établies par ces auteurs, conduit à l'équation thermochimique:



alors que, comme on l'a admis plus haut, la dissociation de CaSO_4 en présence de SiO_2 comporte une chaleur de réaction de $-93,1$ kcal., soit $-186,2$ kcal. pour 2CaSO_4 . Ainsi la première de ces réactions est plus endothermique de $22,1$ kcal. que la seconde, en sorte que par la dissociation de la mol.-gr. de CaSO_4 pour la formation d'un silicate bicalcique au lieu d'un monocalcique, le gain thermochimique sera abaissé de $27,9$ à $11,0$ kcal. En se fondant sur ce dernier gain et sur la formule (a), on trouve pour les rapports $K_p^{\text{II}}/K_p^{\text{I}}$ à 1300 et 1500°K respectivement les valeurs $7,1 \cdot 10^4$ et $4,0 \cdot 10^1$ dont l'ordre de grandeur est 1000 fois inférieur à celui de ces mêmes rapports, tels qu'ils figurent dans le tableau 2. En raison de la relation $P = 1436 K_p^{2/3}$ ¹⁾ qui unit la constante K_p avec la pression P des gaz dégagés, celle-ci serait réduite dans l'ordre de grandeur du $1/100$, qui est bien celui des valeurs mesurées.

Ces calculs n'ont qu'une valeur d'orientation; mais ils mettent bien en évidence l'influence extrêmement marquée que peuvent exercer sur l'équilibre les facteurs qui font varier la chaleur des réactions du type considéré.

Influence de l'addition de kaolin.

Le kaolin déshydraté de formule brute $2 \text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3$, utilisé comme adjuvant, a tout spécialement retenu notre attention, à cause précisément des particularités thermochimiques qu'il présente. En effet, *Klever* et *Kordes* ²⁾ ont établi qu'il était de formation endothermique ($-15,8$ kcal.) ³⁾ à partir de 2SiO_2 et de Al_2O_3 , mais qu'aux températures supérieures à 1100°C il se décompose en un silicate $\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3$ (sillimanite) et SiO_2 , par une réaction fortement exothermique ($+45,9$ kcal.).

Au sujet du gain thermochimique qui détermine, selon la formule (a), l'augmentation de K_p , on s'est basé comme on l'a fait pour l'adjuvant SiO_2 , sur la réaction de dissociation de CaSO_4 en présence de métakaolin. Celle-ci a donné lieu à la production d'un silico-aluminate de calcium, dont la chaleur de formation intervient dans les calculs, en ce sens que la chaleur de réaction augmente avec la chaleur de

¹⁾ E. Briner, Helv. (loc. cit.).

²⁾ Verk. Kais. Wilh. Institut, Silikatforsch. **3**, 17 (1930).

³⁾ *Tschernobaeff* et *Wologdine* avaient trouvé auparavant 12 kcal., C. R. **154**, 208 (1912).

formation du silico-aluminate¹⁾. Sans faire état de la chaleur de formation de ce corps, on remarquera seulement que l'endothermicité de la formation du métakaolin à partir de 2SiO_2 et de Al_2O_3 va accroître d'autant le gain thermochimique, en sorte que l'on peut s'attendre à ce que le métakaolin exerce un effet plus favorable que la silice sur la constante d'équilibre K_p , et par conséquent sur la tension de dissociation P^2). C'est effectivement ce qui a été prouvé dans la partie expérimentale (voir plus loin) dans laquelle nous relevons les tensions en mm. de Hg inscrites dans le tableau 4:

Tableau 4.

T	Adjuvant: silice	métakaolin
1300° K	11	15
1500° K	42	61

Toutefois le gain thermochimique est relativement faible, car à cette température le kaolin doit être plus ou moins transformé³⁾ par la réaction exothermique mentionnée plus haut. On verra d'ailleurs dans le paragraphe suivant consacré à la dissociation de K_2SO_4 la différence d'action très marquée du métakaolin chauffé préalablement au-dessus de 1000° C.

Dissociation de K_2SO_4 .

Les données énergétiques manquant pour le calcul de la constante K_p à l'aide des formules de la thermodynamique chimique, nous nous sommes servis de quelques-unes des valeurs, déterminées dans la partie expérimentale pour la tension de dissociation de K_2SO_4 , en vue d'une comparaison de l'effet produit sur l'équilibre et sur la tension de dissociation par les deux adjuvants, silice et métakaolin.

Pour la température de 950° C, les tensions de dissociation en mm. de Hg pour K_2SO_4 seul ou en présence de silice, sont respectivement 21 et 34; pour K_2SO_4 en présence de métakaolin, la tension atteint

¹⁾ D'après les analyses, le silico-aluminate obtenu à la température de 700° C par hydrolyse de CaCl_2 en présence de métakaolin (*P. Roth*, thèse Genève, 1948) répond à la formule brute $2\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{CaO}$. On trouve dans les tables pour la chaleur de formation d'un tel silico-aluminate, une valeur très élevée (1486,3 kcal.); elle a été tirée d'une mesure déjà ancienne faite par *Tschernobaeff* et *Wologdine* (loc. cit.) qui ont utilisé une méthode thermochimique assez approximative. D'autre part, le silico-aluminate formé par la réaction de CaSO_4 avec le métakaolin, aux températures supérieures à 1000° C, auxquelles on a opéré, peut répondre à une formule brute différente de celle qui vient d'être indiquée.

²⁾ *G. Marchal* (loc. cit.) attribue aussi l'action très marquée du métakaolin à la formation endothermique de ce corps à partir de la silice et de l'alumine.

³⁾ Les tensions beaucoup plus élevées mesurées par *Marchal* sont dues peut-être à cette cause de variabilité.

à 900°, la valeur élevée de 248. D'après la théorie, les valeurs beaucoup plus élevées correspondant au métakaolin doivent être dues à une diminution notable de l'endothermicité lorsqu'on passe de l'adjuvant silice au métakaolin.

Le calcul de la chaleur de dissociation Q_p de K_2SO_4 en présence de silice selon l'équation:



effectué à l'aide des chaleurs de formation trouvées dans les Tables a conduit au résultat $Q_p = -110$ kcal. Un calcul semblable pour l'adjuvant métakaolin n'étant pas possible, faute de connaître la chaleur de formation du silico-aluminate produit, nous avons déterminé Q_p à l'aide de l'équation de *van t'Hoff*:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{Q_p}{R T^2}$$

appliqué sous sa forme intégrée

$$\log \frac{K_2}{K_1} = \frac{Q_p}{4,57} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right)$$

où les constantes K_2 et K_1 se rapportent aux températures $T_2 = 1223^\circ K$ et $T_1 = 1073^\circ K$, auxquelles la tension de dissociation P a été mesurée. On a obtenu ainsi pour Q_p la valeur -33 kcal. ce qui représente effectivement une forte diminution de l'endothermicité par rapport à la chaleur de dissociation de K_2SO_4 en présence de SiO_2 . Il s'agit là encore d'un calcul de première approximation, mais qui suffisait pour la comparaison à faire.

D'autre part, nous avons pu nous rendre compte dans des conditions meilleures que dans le cas de la dissociation de $CaSO_4$, de l'effet produit par le chauffage du métakaolin au-dessus de $1000^\circ C$, opération qui détermine, comme nous l'avons dit, une décomposition fortement exothermique de ce corps. L'essai dans lequel nous avons utilisé un métakaolin préalablement maintenu plusieurs heures à $1200^\circ C$, nous a en effet donné pour la tension de dissociation à $900^\circ C$ une valeur $P = 41$ qui est bien inférieure à celle $P = 248$, indiquée plus haut.

Ces résultats montrent l'utilité du raisonnement basé sur les données thermochimiques pour l'interprétation de l'effet particulier au kaolin employé comme adjuvant dans la réaction de la dissociation des sulfates.

Dissociation de Na_2SO_4 .

Nous n'avons pu appliquer aux tensions, mesurées pour la dissociation de Na_2SO_4 seul ou additionné de silice ou de métakaolin, le raisonnement exposé plus haut; car, aux températures où les tensions de dissociation deviennent mesurables avec une certaine précision, (au-dessus de $750^\circ C$), le Na_2SO_4 est à l'état fondu.

Partie expérimentale¹⁾.

Appareillage.

L'appareil utilisé est représenté par la fig. 1: il se compose d'un tube laboratoire en quartz non transparent ou en mullite, placé dans un four électrique à résistance de Kanthal ou de platine. Aux deux extrémités de ce tube se trouvent mastiqués deux manchons en pyrex. L'un de ceux-ci est soudé à une rampe également en pyrex comportant trois robinets. Un de ces derniers sert à des prélèvements de gaz de la dissociation ou à l'introduction d'air ou d'autres mélanges gazeux dans l'appareil; un autre est en communication avec les trompes à diffusion productrices du vide et le troisième est raccordé à un manomètre à mercure à air libre pour la mesure de la pression. L'autre manchon porte un rodage normalisé auquel s'ajuste un bouchon mobile permettant l'introduction ou l'enlèvement de la nacelle de platine contenant les substances étudiées. Le thermocouple platine-platine rhodié est également fixé à ce bouchon et sa soudure chaude se trouve ainsi à l'intérieur du tube laboratoire à proximité de la nacelle; les températures sont lues sur un millivoltmètre. Ce dispositif a été étalonné au préalable par les soins du Bureau fédéral des Poids et Mesures à Berne.

La température du four se règle à l'aide de rhéostats montés dans le circuit d'alimentation; pour éviter la fusion du mastic et des joints quartz — pyrex, ces parties de l'appareillage sont enveloppées de serpentins de plomb réfrigérés par un courant d'eau. L'étanchéité de cet ensemble a pu être réalisée après quelques tâtonnements; nous indiquerons plus loin la manière de la vérifier.

La pression se détermine en mesurant la hauteur de la dénivellation du mercure dans le manomètre à l'aide d'un cathétomètre et la valeur de la pression atmosphérique au même instant au baromètre de Fortin; les lectures se font au $\frac{1}{10}$ de mm. Étant donné le but de notre travail, nous n'avons pas fait subir de corrections (température, dépression capillaire, etc.) aux chiffres directement observés; cette omission n'entraîne en effet qu'une erreur négligeable.

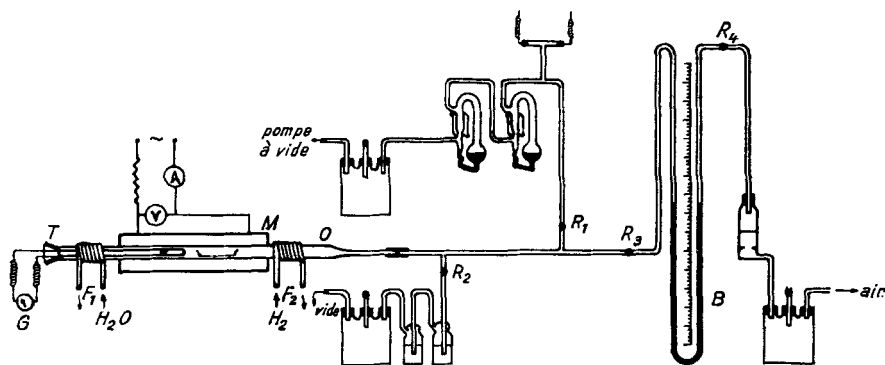


Fig. 1.

T bouchon porteur du thermocouple.

M four à résistance avec tube de quartz et nacelle.

F₁ et F₂, serpentins en plomb pour la réfrigération.

R₁ robinet de grand vide.

R₂ robinet de prélèvement ou d'addition de gaz.

R₃ robinet du manomètre à air libre B.

Sur la figure, l'appareil est monté avec le dispositif de prélèvement des gaz fixé au robinet R₂.

¹⁾ Pour plus de détails concernant cette partie, voir thèse de G. Pamm, Genève (1948).

*Produits utilisés.**Sulfates:*

Les sulfates de calcium, de potassium et de sodium que nous avons utilisés sont des produits pro analysi *Kahlbaum*. Ils ont été séchés à 300° C et conservés constamment dans une étuve maintenue à cette température. Nous avons vérifié leur pureté en dosant l'ion SO_4^{--} par la méthode gravimétrique usuelle; voici les résultats de ces analyses: titre trouvé pour CaSO_4 99,45%, K_2SO_4 99,48%, Na_2SO_4 99,54%.

Adjuvants:

Silice: Nous avons désagréé une silice pure (*Kahlbaum*) avec du carbonate de sodium en creuset de platine et reprécipité la silice par addition d'acide chlorhydrique. Le produit calciné était conservé à 300° C. Son analyse (départ avec l'acide fluorhydrique) donne un titre de 99,3% en SiO_2 .

Métakaolin ($2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$): Il s'agit d'un kaolin commercial purifié qui a été déshydraté par calcination à 800° C; nous en avons vérifié la composition selon la technique usuelle: trouvé: Al_2O_3 45,5%, SiO_2 54,1%, Fe_2O_3 traces.

Métakaolin «cuit»: Obtenu par calcination du produit précédent en nacelle de platine au four électrique à 1200° C et conservé également à l'étuve avant emploi.

Tous les produits que nous avons utilisés ont été broyés finement au mortier d'agate.

Analyse des gaz provenant de la dissociation.

Nous avons analysé ces gaz dans quelques-unes de nos expériences. La dissociation des sulfates produit un mélange de SO_2 et O_2 .

On soutire les gaz de l'appareil et on les absorbe dans une solution de NaOH 0,01-n. Il se forme du sulfite de sodium que l'on dose par iodométrie en ajoutant à la solution une quantité mesurée et en excès d'une liqueur d'iode (0,01-n.) acidulée par l'acide chlorhydrique et en titrant à recul avec une liqueur de thiosulfate de sodium 0,01-n. Il se forme aussi du sulfate de sodium¹⁾: la somme sulfite + sulfate se détermine par titrage de l'alcalinité restante avec HCl 0,01-n., en présence de phénolphthaléine.

*Marche d'un essai.**Vérification de l'étanchéité de l'appareil:*

On porte le four à la température désirée que l'on maintient constante et on fait le vide jusqu'à ce que la pression soit de l'ordre de $\frac{1}{1000}$ de mm. On ferme le robinet de la conduite de vide et l'on observe la pression au manomètre; celle-ci doit se tenir sensiblement constante pendant 24 heures (variation 0, 1 à 0,2 mm. en 24 heures). Aux températures élevées (700 à 1200° C), on constate une légère diminution de l'étanchéité due à la porosité du quartz ou de la mullite à ces températures; l'augmentation de la pression est faible, d'environ 2 à 3 mm. par 24 heures; nous avons tenu compte de cette correction de fuite dans nos résultats. Les autres causes qui contribuent à diminuer l'étanchéité résident dans le masticage des joints quartz-pyrex et dans des défauts de graissage des robinets auxquels on remédie s'il y a lieu. Il se produit également un dégazage lent des parois du tube laboratoire. Nous avons fait de nombreux essais d'étanchéité entre nos diverses expériences. Une vérification supplémentaire est donnée par la constatation de la réversibilité de l'équilibre de dissociation lorsqu'on refroidit le four très lentement.

Préparation des produits pour leur introduction dans le tube laboratoire.

Les produits à mélanger sont maintenus — comme nous l'avons dit — dans une étuve à 300° C, car ils sont hygroscopiques. On prélève d'abord le sulfate que l'on pèse

¹⁾ Les gaz de dissociation peuvent renfermer des traces de SO_3 et d'autre part le sulfite de sodium peut s'oxyder en présence d'oxygène.

dans un flacon à peser après refroidissement dans un dessiccateur. On ajoute ensuite, s'il y a lieu, la quantité équimoléculaire d'adjuvant. On sèche encore 12 heures, vérifie par pesée et réajuste alors la composition du mélange pour qu'il soit équimoléculaire à 0,1% près. On le secoue alors dans son flacon pendant une demi-heure, afin d'obtenir un produit homogénéisé.

Pour les essais, on prélève les quantités voulues de sulfate ou de mélange, que l'on introduit dans la nacelle servant à l'opération. On place rapidement cette dernière dans une éprouvette à bouchon rodé avec laquelle elle a été tarée au préalable et pèse après refroidissement au dessiccateur. La différence de ces deux poids donne la quantité de substance mise en jeu dans une expérience.

Conduite de l'essai proprement dit:

A la température ordinaire, on introduit dans le tube laboratoire la nacelle chargée du produit à étudier, met le bouchon avec le thermocouple en place, fait le vide et procède à un essai d'étanchéité pendant 12 heures. On porte le four à la température d'expérience tout en maintenant l'appareil en communication avec la source de vide; dès que la température choisie est atteinte, on ferme le robinet de vide et procède à des lectures de pression. Lorsque cette dernière est constante pendant plusieurs heures, sa valeur peut être considérée comme égale à la tension de dissociation.

En élevant la température et en maintenant ce nouveau régime pendant quelque temps, on pourra déterminer de la même manière la tension de dissociation correspondante. En refroidissant le four par paliers successifs, on constate la réversibilité de la réaction.

Comme notre appareil n'est pas rigoureusement étanche à haute température et qu'il y a lieu de tenir compte du dégazage des parois du tube, il est préférable de faire une série de mesures avec la même substance à la même température, en recommençant chaque fois l'essai. Les différentes valeurs de la tension de dissociation ainsi observées concordent sensiblement. On peut d'autre part procéder à un contrôle en aspirant les gaz au travers du robinet de prélèvement dans une solution de NaOH 0,01-n. et en exécutant les dosages décrits précédemment. Comme on connaît d'autre part le volume approximatif de l'appareillage, on peut calculer la pression du mélange $\text{SO}_2 + \text{O}_2$ si l'on connaît la quantité du premier de ces gaz, quantité donnée par le dosage. Un autre contrôle est donné par la perte de poids subie par la nacelle pendant l'expérience. Toutes ces méthodes donnent des valeurs suffisamment concordantes pour que l'on puisse en tirer les conclusions développées dans la partie théorique.

Ci-après, nous donnons sous forme de tableaux et de courbes les résultats les plus caractéristiques de nos essais.

Tableau 5 (1000° C)*.

Les pressions sont données en mm. de mercure.

Durée (heures)	1	4	8	12	20	30	40	48
CaSO_4 seul	0,2	0,7	1,1	1,3	1,3	—	—	—
$\text{CaSO}_4 + 3 \text{ SiO}_2$	1,2	3,4	5,1	6,2	8,1	9,9	11,1	11,15
$\text{CaSO}_4 + 1 (2 \text{ SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3)^{**}$	3,1	7,3	9	10,4	12,4	14,1	14,9	15

*) Les mesures de pression que nous avons faites ont été beaucoup plus nombreuses et nous n'en donnons ici qu'un aperçu; les résultats détaillés sont consignés dans la thèse de G. Pamm (loc. cit.).

**) Sauf indication contraire, $2 \text{ SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3$ désigne le métakaolin calciné à 800° C.

Ainsi qu'on le voit, les tensions de dissociation sont beaucoup plus fortes en présence d'adjuvants, notamment en présence de kaolin; l'équilibre est pratiquement établi après une trentaine d'heures.

Tableau 6 (1230° C)*.

Durée (heures)	0 ³⁰	1	3 ³⁰	8	9	18 ³⁰	21 ³⁰	24
CaSO ₄ seul	2,8	—	6,1	6,6	6,6	—	—	10,5
CaSO ₄ + 3 SiO ₂	—	9,3	—	—	—	41,8	42,3	—
CaSO ₄ + 1 (2 SiO ₂ , Al ₂ O ₃)**	—	20,4	40,4	55,5	—	60,3	—	61,5

*) Voir tableau 5, p. 2231.

**) Voir tableau 5, p. 2231.

Comme on pouvait s'y attendre, les tensions de dissociation sont plus fortes à cette température plus élevée et l'équilibre s'établit beaucoup plus rapidement; l'action des adjuvants est la même qu'à 1000° C.

Afin de vérifier la réversibilité des équilibres précédemment étudiés, nous avons maintenu dans le vide pendant 48 heures à 1230° C du sulfate de calcium, seul ou additionné d'adjuvants; nous avons alors fermé le robinet de vide et introduit dans l'appareil à l'aide d'une burette une certaine quantité du mélange gazeux SO₂ + ½ O₂; nous avons alors suivi l'absorption de ces gaz manifestée par une diminution de la pression, jusqu'à établissement de l'équilibre.

Tableau 7 (1230° C).

Durée (heures)	0	0 ¹⁰	0 ³⁰	4	8	21	24	71
CaSO ₄ seul	98,7	66,1	—	44,3	33,1	15	15	—
CaSO ₄ + 3 SiO ₂	146,3	104,1	96,5	—	78,5	—	68,5	56,1
CaSO ₄ + 1 (2 SiO ₂ , Al ₂ O ₃) kaolin cuit	136,7	101,1	86,1	67,3	—	—	63,9	—

On remarque que les valeurs finales de la pression sont du même ordre de grandeur que les tensions de dissociation déterminées dans les expériences précédentes.

Etant donné la longue durée de l'essai, l'influence de la porosité des parois du tube laboratoire se fait sentir d'une manière appréciable, ce qui explique que les valeurs trouvées soient plus fortes que les tensions d'équilibres observées dans l'essai précédent. On notera également l'influence des adjuvants.

Tableau 8.

(900° C pour le mélange sulfate-méta-kaolin, et 950° C pour le sulfate seul et le mélange sulfate-silice).

Durée (heures)	1	4	18 ³⁰	19 ³⁰	25	48	53	70
K ₂ SO ₄ seul	—	5	—	13,2	15,1	20	20,5	21
K ₂ SO ₄ + 3 SiO ₂	4,5	—	—	—	—	32	33	33,6
K ₂ SO ₄ + 1 (2 SiO ₂ , Al ₂ O ₃) .	58,7	124	247,6	—	247,7	—	—	—

Les courbes tracées d'après les résultats des tableaux 5, 6, 7 sont représentées par la fig. 2.

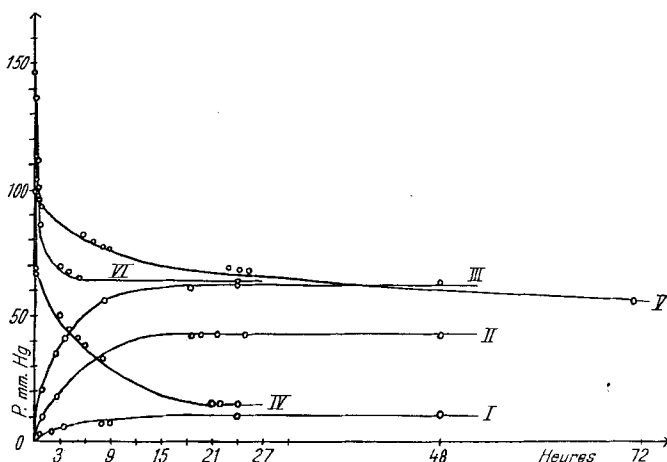


Fig. 2.

Expériences avec le sulfate de calcium.

- A 1230° C, courbes de décomposition des systèmes I CaSO_4 seul
 II $\text{CaSO}_4 + 3 \text{SiO}_2$
 III $\text{CaSO}_4 + 2 \text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3$,

Courbes par recombinaison avec les systèmes:

- IV CaSO_4 seul
 V $\text{CaSO}_4 + 3 \text{SiO}_2$
 VI $\text{CaSO}_4 + 2 \text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3$,

Pressions en ordonnée et durée de l'essai en abscisse.

On remarque la forte augmentation de la tension de dissociation sous l'influence d'une addition de métakaolin; dans ce dernier cas, l'équilibre s'établit beaucoup plus rapidement.

Pour des raisons indiquées dans la partie générale, nous avons été amenés à faire un essai avec du sulfate de potassium additionné de métakaolin «cuit» au préalable 12 heures à 1230° C; les résultats de cet essai figurent dans le tableau suivant.

Tableau 9 (900° C).

Durée (heures)	1	4	6	22	24
$\text{K}_2\text{SO}_4 + 1 (2 \text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3)$	33,3	39,4	39	41	41

On voit que les tensions de dissociation sont plus faibles que dans le cas de l'emploi du kaolin simplement desséché à 800° C; les raisons de ce comportement particulier sont exposées dans la partie générale. Nous avons également fait des essais avec du sulfate de potassium additionné de métakaolin à différentes températures; nos observations font l'objet du tableau suivant.

Tableau 10 ($K_2SO_4 + 1 (2 SiO_2, Al_2O_3)$).

Durée (heures)	0 ³⁰	1	2	4	4 ³⁰	12	24	43
Pressions à 500° C . . .	—	6	8,1	10,3	—	—	19,8	20
700° C . . .	—	24	30,2	—	36,1	39	40	40
800° C . . .	46,7	52	70,1	—	100	101,1	103,1	103

On notera l'influence de la température sur la tension de dissociation et la vitesse d'établissement de l'équilibre en comparant les chiffres de la 3e colonne à ceux donnés dans les deux premières. Les courbes tracées d'après les résultats indiqués dans les tableaux 8, 9, 10 sont représentées par la fig. 3.

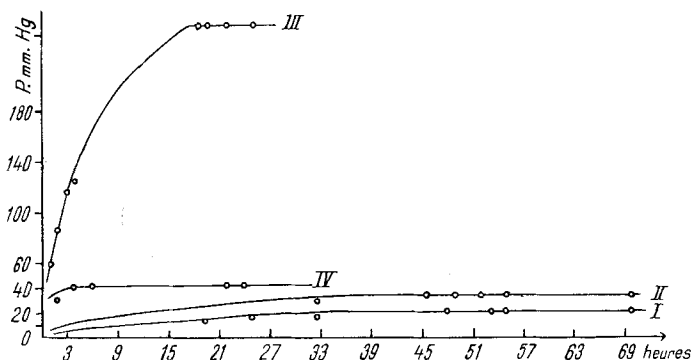


Fig. 3.

Expériences avec le sulfate de potassium.

Courbes de décomposition des systèmes:

I K_2SO_4 seul à 950° C

II $K_2SO_4 + 3 SiO_2$ à 950° C

III $K_2SO_4 + 2 SiO_2, Al_2O_3$ à 900° C

IV $K_2SO_4 + 2 SiO_2, Al_2O_3$ à 900° (métakaolin «cuit» à 1230° C).

Aux températures où le sulfate de sodium reste à l'état solide, l'équilibre de dissociation s'établit trop lentement pour que l'on puisse procéder à des mesures utilisables avec notre appareillage; nous avons fait divers essais avec des systèmes fondus qui pour des raisons exposées dans la partie générale se prêtent mal à des calculs thermodynamiques; nous ne donnons ici qu'un seul tableau relatif au système sulfate de sodium-silice à la température de 750° C, où les produits restent à l'état solide.

Tableau 11 (750° C).

Durée (heures)	1	3	18	20	22
$Na_2SO_4 + 3 SiO_2$	6,7	14	29,1	29,2	29,5

RÉSUMÉ.

Dans la première partie du mémoire, on a rappelé les développements théoriques fondés sur les formules de la thermodynamique chimique, qui permettent d'évaluer l'effet produit par un adjuvant

sur la dissociation thermique des corps solides. La formule à laquelle ces développements ont abouti — elle relie une expression de la variation de la constante d'équilibre au gain thermochimique dû à l'action de l'adjuvant — a servi de base de discussion pour l'interprétation des résultats trouvés dans la partie expérimentale.

Dans la partie expérimentale, on a décrit l'appareillage et les procédés de travail utilisés pour la mesure des tensions de dissociation des trois sulfates étudiés, seuls ou additionnés des adjuvants: silice ou métakaolin.

Dans le cas de CaSO_4 , seul ou en présence de SiO_2 , on a pu appliquer les formules de la thermodynamique chimique au calcul des constantes d'équilibre et des tensions de dissociation. Pour le CaSO_4 seul, les valeurs obtenues sont bien de l'ordre des tensions mesurées, mais lorsqu'on fait intervenir la silice, les tensions mesurées sont bien inférieures aux valeurs calculées. On a attribué cette discordance au fait qu'il doit se former des silicates polycalciques, ce qui a pour effet de diminuer le gain thermochimique réalisé par la présence d'adjuvants.

Le kaolin déshydraté de formule brute $2\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ s'est montré beaucoup plus actif que la silice; cet effet a été attribué aux particularités thermochimiques que présente le kaolin, notamment sa formation endothermique à partir de silice et d'alumine. Mais lorsque le kaolin a été préalablement chauffé au-dessus de 1100°C , il perd une partie de son activité, ce qui résulte de la diminution du gain thermochimique, en rapport avec la décomposition exothermique que le métakaolin a subi à ces hautes températures. L'action du chauffage préalable du métakaolin s'est manifestée d'une manière particulièrement marquée dans le cas de la dissociation du sulfate de potassium.

Laboratoires de Chimie Technique,
Théorique et d'Electrochimie de l'Université de Genève.

293. Bemerkung zur Publikation über $\Delta^{2,3}$ -1-Methyl-3-isopropylcyclopentencarbonsäure-(1) von R. Rüegg und O. Jeger in Helv. 31, 1753 (1948)

von H. Schinz, A. Lauchenauer, O. Jeger und R. Rüegg.

(27. X. 48.)

Das in dem genannten Artikel Seite 1758 beschriebene Verfahren zur Bereitung des $\Delta^{2,3}$ -1-Methyl-3-isopropylcyclopenten-aldehyds-(1) besteht in einer in dieser Form bisher noch nicht bekannten