

*Exemple.* Sous l'effet de la vapeur d'eau seule, le rendement de la décomposition de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  à  $900^\circ$  passe de 0,6% à 24%, alors que celui de la décomposition de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  à  $600^\circ$  ne passe que de 1,2% à 3%.

Si, dans les mêmes conditions de température, on ajoute à la vapeur d'eau l'adjuvant silice, le rendement de la décomposition de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  à  $900^\circ$  n'augmente que de 24% à 25,6%, alors que celui de la décomposition de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  à  $600^\circ$  passe de 3% à 24%.

#### RÉSUMÉ.

Nous décrivons une méthode et un appareillage permettant l'étude de la vitesse de décomposition thermique des carbonates de calcium, de sodium et de potassium, seuls, ou en présence d'adjuntoirs (silice, alumine, métakaolin et vapeur d'eau).

La vapeur d'eau seule et les adjuntoirs solides exercent une action accélératrice individuelle sur la décomposition des trois carbonates étudiés. La présence simultanée de la vapeur d'eau et d'un adjuntoir solide augmente encore cette action. Toutefois, le comportement des trois carbonates étudiés est assez différent quantitativement et qualitativement.

Nous avons comparé ces résultats avec ceux qui ont été obtenus pour les trois sulfates correspondants, lors de recherches antérieures

Laboratoires de chimie technique, théorique et  
d'électrochimie de l'Université de Genève.

---

## 41. Recherches sur les équilibres de dissociation du carbonate de calcium seul ou en présence de silice

par D. Janjić, E. Briner et H. Paillard.

(14 XII 54)

Faisant suite aux mesures de vitesse de décomposition des carbonates, avec ou sans adjuntoirs, exposées dans le mémoire précédent, nous avons étudié ces systèmes en espace clos, c'est à dire statiquement, de même qu'on l'a fait précédemment dans ce laboratoire pour les sulfates<sup>1)</sup>.

Etudiant d'abord le  $\text{CaCO}_3$  seul, nous en avons déterminé la tension ou pression de dissociation à différentes températures. Comme c'est le cas pour ce type de réaction, et notamment pour la dissociation de  $\text{CaSO}_4$  étudiée précédemment<sup>1)</sup>, la tension de dissociation mesurée par la pression du gaz  $\text{CO}_2$  doit être constante pour chaque température donnée, si l'équilibre est établi. En effet, les constituants solides du

<sup>1)</sup> E. Briner, G. Pamm & H. Paillard, Helv. 31, 2220 (1948) et G. Pamm, Thèse, Genève 1948.

système:  $\text{CaO}$  et  $\text{CaCO}_3$  interviennent par concentrations constantes dans la phase gazeuse, en sorte que la tension de dissociation caractérise à elle seule l'équilibre et remplace dans les relations la constante d'équilibre (K).

La tension de dissociation de  $\text{CaCO}_3$  a déjà fait l'objet de multiples mesures de la part de nombreux chercheurs; nous citerons quelques-uns de ces résultats dans la partie expérimentale. Mais faute d'avoir réalisé de bonnes conditions de réversibilité, les tensions mesurées par certains des auteurs sont loin d'être concordantes.

Le critère qui a été invoqué pour justifier l'exactitude des valeurs trouvées a été leur accord avec celles obtenues par voie thermodynamique, par ex. à partir du système d'équations (1) dans lequel  $\Delta G_T$  désigne l'énergie libre de la réaction de dissociation,  $\Delta H_T$  son enthalpie,  $\Delta S_T$  son entrópie et  $p$  la pression de  $\text{CO}_2$ :

$$\Delta H_T - T\Delta S_T = \Delta G_T = -RT \ln K = -RT \ln p. \quad (1)$$

C'est ainsi qu'*Ulich* a spécialement retenu, à titre de vérifications, les mesures faites par *Andrussow*<sup>1)</sup>, d'une part, et par *Tamaru, Siomi & Adati*<sup>2)</sup>, d'autre part; car ces auteurs, surtout les derniers mentionnés, ont apporté un soin particulier, à un contrôle minutieux de la réversibilité de la réaction. En effet les valeurs expérimentales de  $p_{\text{CO}_2}$  ainsi obtenues concordent d'une manière très satisfaisante avec celles qu'*Ulich* a déduites de la thermodynamique par son calcul.

Les résultats de nos mesures de la tension de dissociation de  $\text{CaCO}_3$  sont (voir partie expérimentale) en parfaite concordance avec ceux des auteurs susmentionnés, et par conséquent, avec les valeurs thermodynamiques. Nous sommes donc fondés à conclure que le dispositif expérimental ainsi que le mode opératoire que nous avons utilisés, sont bien au point.

Quant au calcul de l'énergie libre de la réaction de dissociation, et par conséquent de la pression de  $\text{CO}_2$ , nous avons eu recours concurremment à quatre méthodes: 1) l'application de l'équation dite approchée de *Nernst*; 2) la méthode d'*Ulich*; 3) la méthode, assez généralement utilisée, proposée par *Lewis & Randall* et 4) l'application des équations thermodynamiques (1). On trouvera dans la partie expérimentale une comparaison des valeurs obtenues, à l'aide de ces quatre méthodes, pour la tension de dissociation de  $\text{CaCO}_3$  à différentes températures.

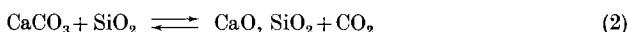
Nous avons ensuite effectué une série d'essais sur la décomposition du carbonate de calcium en présence de silice.

Notre but étant de déterminer la pression de  $\text{CO}_2$  correspondant à des états d'équilibre, il a fallu suivre, en fonction du temps, l'accroissement de  $p_{\text{CO}_2}$  jusqu'à ce que cette pression atteigne une valeur constante susceptible d'être considérée comme répondant à un état

<sup>1)</sup> *L. Andrussow, Z. physikal. Chem.* **116**, 81 (1925).

<sup>2)</sup> *Tamaru, Siomi & Adati, Z. physikal. Chem.* **157**, 447 (1931).

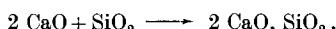
d'équilibre. Or, l'allure de nos courbes représentant les pressions mesurées en fonction du temps est loin d'être telle que l'on puisse être certain de se trouver en présence d'un état d'équilibre. En effet, ces courbes comportent un palier suivi d'une partie ascendante régulière, ce qui atteste que le processus est autre qu'une simple transformation du carbonate en silicate  $\text{CaO}, \text{SiO}_2$ , exprimée par l'équation:



Les résultats des calculs effectués au moyen des méthodes 3 et 4, montrent qu'il doit bien en être ainsi, car les pressions que nous avons calculées en nous basant sur cette équation chimique, sont d'un ordre de grandeur de beaucoup plus élevé que les pressions palières que nous avons enregistrées. Par ex. pour  $T = 773^\circ\text{K}$ , la mesure de la valeur palière nous a donné  $p_{\text{CO}_2} = 12,5 \text{ mm Hg}$ , tandis que la pression résultant du calcul thermodynamique est  $p_{\text{CO}_2} = 2,75 \cdot 10^5 \text{ mm Hg}$ . Des constatations semblables ont d'ailleurs été faites dans le travail précédent<sup>1)</sup> ayant porté sur la décomposition de  $\text{CaSO}_4$  en présence de  $\text{SiO}_2$ .

Pour interpréter ces discordances nous avons pensé qu'elles sont dues, en partie tout au moins, au fait que l'équilibre correspond à des réactions différentes, notamment la formation de silicates polycalciques, de la réaction formulée plus haut. De tels processus ont déjà été signalés par plusieurs auteurs<sup>2)</sup>; ils ont été également envisagés dans le travail cité précédemment<sup>3)</sup>.

Dans cette idée, et grâce aux données dont nous disposions, soit l'enthalpie de la réaction<sup>2)</sup>:



les chaleurs spécifiques de ses constituants et la pression d'équilibre  $p_{\text{CO}_2}$ , et en nous appuyant en outre sur la règle<sup>4)</sup> selon laquelle l'entropie d'un silicate est la somme des entropies des oxydes qui le composent, nous avons calculé (voir plus loin) pour plusieurs températures les données énergétiques du processus de formation du silicate calcique:



Nous avons trouvé ainsi pour  $T = 773^\circ\text{K}$ , la valeur  $p_{\text{CO}_2} = 2 \cdot 10^4 \text{ mm Hg}$ . Inférieure à celle calculée pour la réaction aboutissant au monocalcique, elle est donc bien déplacée dans le sens de la supposition faite plus haut; mais la diminution de cette pression, de  $2,75 \cdot 10^5$  à  $2 \cdot 10^4 \text{ mm Hg}$ , bien que considérable, est encore loin de rapprocher assez cette pression de la valeur mesurée de  $12,5 \text{ mm Hg}$ .

<sup>1)</sup> E. Briner, G. Pamm & H. Paillard, loc. cit.

<sup>2)</sup> O. K. Johansson & T. Thorvaldson, J. Amer. chem. Soc. **56**, 2327 (1934).

<sup>3)</sup> E. Briner, G. Pamm & H. Paillard, loc. cit. p. 2225.

<sup>4)</sup> Kelley, Bureau of Mines, 371, Washington.

Cette constatation nous a conduits à aller plus loin en envisageant la formation du composé tricalcique  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ . Or, en faisant un calcul semblable au précédent, nous avons obtenu, toujours pour  $T = 773^\circ\text{K}$ ,  $p_{\text{CO}_2} = 136\text{ mm Hg}$ , valeur qui est alors relativement près de l'ordre de grandeur de la valeur mesurée.

Ainsi, pour autant qu'un équilibre est en voie de s'établir dans le système  $\text{CaCO}_3\text{--SiO}_2$  — car la courbe ascendante après le palier montre que l'équilibre n'est pas atteint —, la formation des silicates polycalciques serait de nature à expliquer les résultats expérimentaux enregistrés; ceci en partie tout au moins.

Cette supposition se trouve d'ailleurs confirmée par l'emploi de réactions colorées qui ont permis de mettre en évidence l'apparition de silicates di- et tricalcique.

Nous en arrivons donc à la conclusion que le système  $\text{CaCO}_3\text{--SiO}_2$ , porté aux différentes températures, nous met en présence de plusieurs réactions simultanées aboutissant aux silicates mono-, di- et tricalcique et tendant toutes à des équilibres simultanés comportant la présence de ces trois silicates. Mais, du fait de la lenteur des processus s'accomplissant dans un système pareillement hétérogène — il sera question de cette lenteur dans la partie expérimentale —, un état d'équilibre parfait entre tous les constituants solides du système et  $\text{CO}_2$  ne sera pratiquement jamais atteint, même après une très longue durée.

#### *Méthodes de calcul.*

Nous avons cité plus haut les quatre méthodes auxquelles nous avons recours pour le calcul des pressions d'équilibre du gaz carbonique,  $p_{\text{CO}_2}$ , dans les systèmes étudiés.

En raison de l'intérêt qu'a toujours suscité l'équilibre de dissociation du carbonate de calcium, équilibre qui peut être atteint sans trop de difficulté, nous lui avons appliqué les quatre méthodes. Mais en ce qui concerne le système  $\text{CaCO}_3\text{--SiO}_2$  pour lequel l'équilibre ne peut être seulement qu'en voie d'établissement — ce qu'ont montré nos essais —, nous nous sommes bornés à lui appliquer seulement les deux dernières méthodes de calcul. Nous exposerons ci-après le principe de ces quatre méthodes.

1) *Méthode de Nernst*<sup>1)</sup>. On applique la relation ci-dessous, dite équation approchée de *Nernst*; sa validité n'est satisfaisante que pour un intervalle de température relativement restreint.

$$\log p_{\text{CO}_2} = -\frac{\Delta H}{4,57 T} + 1,75 \log T + 3,2;$$

$\Delta H$  est l'enthalpie de la réaction:  $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2$ .

2) *Méthode d'Ulich*<sup>2)</sup>. La formule à appliquer est:

$$\log p_{\text{CO}_2} = -\frac{\Delta H}{4,574 T} + \frac{\Delta S}{4,574} + \frac{\sum \nu_i C_p i}{4,574} \left( \ln \frac{T}{\Theta} + \frac{\Theta}{T} - 1 \right),$$

dans laquelle  $\Delta H$  et  $\Delta S$  sont respectivement l'enthalpie et l'entropie de la réaction à  $\Theta = 298^\circ\text{K}$ . En ce qui concerne la signification du terme  $\sum \nu_i C_p i$  se rapportant aux

<sup>1)</sup> Elle est exposée en détail dans les ouvrages de chimie-physique.

<sup>2)</sup> Elle est exposée en détail dans l'ouvrage: *Ulich & Jost, Kurzes Lehrbuch der physikalischen Chemie*, p. 123.

chaleurs moléculaires, nous renvoyons à l'ouvrage cité ci-dessus d'*Ulrich*. Quant aux valeurs de l'expression:  $(\ln T/\Theta + \Theta/T - 1)$ , on les trouve de  $100^0$  en  $100^0$  dans l'ouvrage cité.

3) *Méthode de Lewis & Randall*<sup>1)</sup>. Le point de départ est l'équation de *Gibbs-Helmoltz*:  $\Delta G_T = \Delta H_T + T \cdot d(\Delta G_T)/dT$  à pression constante. Dans celle-ci,  $\Delta H_T$  et  $\Delta G_T$  sont respectivement l'enthalpie et l'énergie libre de la réaction à la température  $T$ . Pour arriver à la connaissance de ces valeurs, il faut avoir recours à la formule de *Kirchoff* qui relie  $\Delta H_T$  aux chaleurs moléculaires des constituants de la réaction; nous avons donc dû procéder à la détermination, à l'aide des données trouvées dans la littérature<sup>2)</sup>, des fonctions  $Cp = f(T)$  pour les deux corps: silicates di- et tricalcique pour lesquels ces fonctions n'ont pas encore été calculées. Voici ces fonctions valables de  $20^0$  à  $800^0$ :  $Cp[2 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2(\gamma)] = 17,4 - 11 \cdot 10^{-2} T + 83,3 \cdot 10^{-6} T^2$ ;  $Cp[3 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2] = 6,93 + 10,73 \cdot 10^{-2} T - 50 \cdot 10^{-6} T^2$ .

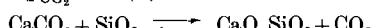
4) *Quatrième méthode*<sup>3)</sup>. Elle est basée sur la relation déjà indiquée plus haut:

$$\Delta G_T = \Delta H_T - T \cdot \Delta S_T.$$

La détermination de  $\Delta H_T$  a été faite de la même façon que pour la méthode précédente. En ce qui concerne  $\Delta S_T$ , nous avons en outre appliqué la règle d'additivité des entropies dans le cas des silicates telle qu'elle a été énoncée plus haut<sup>4)</sup>.

Une fois  $\Delta G_T$  connu, on en tire la valeur  $p_{\text{CO}_2}$  de l'équation:  $\Delta G_T = -RT\ln K$ , en tenant compte de la relation unissant  $K$  à  $p_{\text{CO}_2}$ : dans le cas de la formation des silicates mono-, di- et tricalcique,  $K$  est respectivement égal à  $p_{\text{CO}_2}$ ,  $p^2_{\text{CO}_2}$  et  $p^3_{\text{CO}_2}$ .

Exemple de calcul de  $p_{\text{CO}_2} = F(T)$  dans le cas de la réaction:



En nous servant de la méthode de *Lewis & Randall*, nous avons trouvé:

$$\log p_{\text{CO}_2} = -\frac{19219,95}{4,574 \cdot T} + \frac{17,59 \log T}{4,574} - \frac{0,844 \cdot 10^{-2} \cdot T}{4,574} + \frac{1,147 \cdot 10^{-6} \cdot T^2}{4,574} - \frac{7,700}{4,574}.$$

Ce calcul a exigé la connaissance de  $\Delta H_{298}$  et  $\Delta S_{298}$  que l'on trouve dans les Tables, et les fonctions  $Cp = f(T)$  pour les corps:  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CO}_2$ <sup>5)</sup>;  $\text{SiO}_2$  et  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ <sup>6)</sup> données ci-après:

$$Cp[\text{CaCO}_3] = 11,61 + 2,89 \cdot 10^{-2} \cdot T - 9,70 \cdot 10^{-6} \cdot T^2;$$

$$Cp[\text{CO}_2] = 7 + 0,71 \cdot 10^{-2} \cdot T - 1,86 \cdot 10^{-6} \cdot T^2;$$

$$Cp[\text{SiO}_2] = 8,67 + 0,765 \cdot 10^{-2} \cdot T - 2,420 \cdot 10^{-6} \cdot T^2;$$

$$Cp[\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2] = 20,93 + 1,1564 \cdot 10^{-2} \cdot T - 3,377 \cdot 10^{-6} \cdot T^2.$$

Ci-dessous nous donnons les fonctions  $\Delta H_T$  et  $\Delta G_T$  qui résultent de ces calculs:

$$\Delta H_T = 19219,95 + 7,65 \cdot T - 0,8943 \cdot 10^{-2} \cdot T^2 + 2,294 \cdot 10^{-6} \cdot T^3;$$

$$\Delta G_T = 19219,95 - 17,59 T \log T + 0,8943 \cdot 10^{-2} T^2 - 1,147 \cdot 10^{-6} T^3 + 7,7 \cdot T;$$

$$\Delta G_T = -RT \ln p_{\text{CO}_2}.$$

### Partie expérimentale.

L'appareillage et le mode opératoire que nous avons utilisés ont fait l'objet de descriptions détaillées<sup>7)</sup>. Nous avons cependant amélioré la jonction des différentes parties de l'appareil, soit par des soudures verre contre verre, soit par l'emploi de joints rodés.

<sup>1)</sup> Elle est exposée en détail dans l'ouvrage de *Lewis & Randall*, *Thermodynamics and free energies of chemical substances*, New York 1923.

<sup>2)</sup> *Von Gronow & Schwiete*, Z. anorg. allgem. Chem. **216**, 185 (1933).

<sup>3)</sup> Cette méthode se trouve exposée dans les ouvrages de thermodynamique chimique.

<sup>4)</sup> *Kelley*, Bureau of Mines, 371, Washington.

<sup>5)</sup> *Tamaru, Siomi & Adati*, Z. physikal. Chem. **157**, 447 (1931).

<sup>6)</sup> *Landolt-Börnstein*, *Physikalisch-Chemische Tabellen*, Verlag Julius Springer, Berlin.

<sup>7)</sup> *E. Briner, G. Pamm & H. Paillard*, loc. cit., p. 2229 et suivantes.

*Etude de la dissociation thermique de  $\text{CaCO}_3$ .*

Le carbonate utilisé, un produit «purissimum pour analyse» se trouvant déjà sous forme de poudre très fine, a été desséché plusieurs h. à  $300^\circ\text{C}$  sous vide, avant d'être introduit dans la nacelle de platine; celle-ci est placée dans le tube laboratoire en quartz, que l'on dispose dans le four électrique tubulaire.

On s'est assuré que les pressions mesurées aux différentes températures répondaient bien à un état d'équilibre, en attendant suffisamment longtemps après l'arrêt de l'augmentation de pression; de plus, on a quelquefois introduit un peu de  $\text{CO}_2$  dans le tube laboratoire et constaté que la pression, accrue du fait de cette introduction, a repris sa valeur précédente après un certain temps.

Dans le tableau suivant nous confrontons les valeurs mesurées de  $p_{\text{CO}_2}$  avec celles calculées à l'aide des 4 méthodes susmentionnées.

Tableau I.

t $^\circ\text{C}$	Valeurs calculées d'après			Valeurs mesurées	
	Méthode Thermodyn. et <i>Lewis &amp; Randall</i>	<i>Ulich</i>	<i>Nernst</i>	<i>Sesturo-Tamaru- Adati</i>	Nous
560	1 mm Hg	0,8 mm Hg	0,9 mm Hg	0,9 mm Hg	0,9 mm Hg
605	3,5 mm Hg	3,0 mm Hg	4 mm Hg		3,9 mm Hg
650	11,3 mm Hg	9,6 mm Hg	9,5 mm Hg	9,9 mm Hg	9,4 mm Hg
700	35,4 mm Hg	30,9 mm Hg	33,9 mm Hg	32,0 mm Hg	32,0 mm Hg
800	235,0 mm Hg	227,0 mm Hg	489,0 mm Hg	208,0 mm Hg	206,0 mm Hg

Les pressions que nous avons mesurées concordent très bien avec celles obtenues expérimentalement par les auteurs japonais; elles sont en accord satisfaisant avec les valeurs calculées selon les méthodes thermodynamiques de *Lewis & Randall* et d'*Ulich*. Les résultats donnés par la formule de *Nernst* s'écartent par contre beaucoup des valeurs mesurées aux températures supérieures à  $700^\circ\text{C}$ .

*Etude du système  $\text{CaCO}_3 - \text{SiO}_2$ .*

Le  $\text{SiO}_2$  très pur utilisé est obtenu par la réaction de  $\text{SiF}_4$  sur l'eau donnant un acide silicique qui est ensuite soumis à une déshydratation complète par un traitement thermique. Les produits:  $\text{CaCO}_3$  et  $\text{SiO}_2$  sont mélangés très intimement (emploi d'un mélangeur approprié) dans des proportions voulues.

Nous avons procédé à un très grand nombre d'essais sur des mélanges en proportions très variées, en suivant sur le tube barométrique la marche de la pression de  $\text{CO}_2$  pendant des durées parfois très longues (plusieurs jours et même plusieurs semaines); ce que nous avons pu faire grâce à la bonne étanchéité, d'ailleurs contrôlée, de notre appareil.

Nous avons constaté alors que si, tout au moins aux températures allant jusqu'à  $750^\circ\text{C}$ , les pressions mesurées sont supérieures aux valeurs obtenues aux mêmes températures dans le cas de  $\text{CaCO}_3$  seul, l'accroissement de la pression avec la température s'effectue d'une manière irrégulière, comme l'ont montré les nombreuses courbes que nous avons tracées. Voilà pourquoi nous nous contenterons de donner ici deux exemples de description de l'évolution des pressions mesurées en fonction de la température et de la durée.

*Exemple I.* La nacelle avec son contenu (mélange équimoléculaire) introduite dans le tube laboratoire, on procède à l'évacuation de l'air au moyen d'une pompe à vide pour atteindre un palier à  $p_{\text{CO}_2} = 10 \text{ mm Hg}$ , à  $450^\circ\text{C}$  qui persiste pendant plus d'une heure;

ensuite la pression continue à s'élever très lentement. Après refroidissement du tube à 20° C, et un jour d'attente, la pression tombe à 8,6 mm Hg. Un réchauffage à 335° C, porte la pression à 11,3 mm Hg, où elle se maintient pendant 7 jours. La température portée à 500° C, on note, après 2 jours d'attente, une pression de 12,5 mm Hg. Celle-ci s'accroît à 23,5 mm Hg, lorsqu'on élève la température jusqu'à 650° C. Il s'établit alors un nouveau palier persistant 4 h., après quoi la pression reprend sa lente ascension. En portant la température à 770° C, la pression atteint après 15 h. un nouveau palier à 104 mm Hg. Une élévation subséquente de température jusqu'à 900° C n'a produit alors qu'une augmentation de pression de 2 mm Hg; cette très lente ascension se manifeste encore en portant la température à 1100° C; à ce moment on enregistre une pression de 110 mm Hg seulement.

*Exemple II.* En portant à 770° C un mélange répondant aux proportions moléculaires 3 CaCO<sub>3</sub> + SiO<sub>2</sub>, on voit s'établir la pression à un palier de 132 mm Hg. Après élévation de la température jusqu'à 1100° C, on enregistre une pression de 234 mm Hg. Celle-ci est 2 fois plus forte que celle atteinte à la même température dans le cas du mélange équimoléculaire.

Nous avons encore voulu nous rendre compte de l'influence exercée par la composition du mélange sur les pressions mesurées à une température donnée. Les résultats sont consignés dans le tableau suivant:

Tableau II.

Mélanges	t °C	Durée de chauffe	Pression de CO <sub>2</sub> en mm Hg
CaCO <sub>3</sub> + SiO <sub>2</sub> . . .	770	30 h.	104 long palier
3 CaCO <sub>3</sub> + SiO <sub>2</sub> . . .	770	30 h.	131 long palier
CaCO <sub>3</sub> + 3 SiO <sub>2</sub> . . .	770	30 h.	92 lente montée
CaCO <sub>3</sub> + 10 SiO <sub>2</sub> . . .	770	30 h.	52 lente montée

*Remarques.* Les irrégularités observées ne sont pas sans doute imputables, uniquement, à l'hétérogénéité du système, car dans des conditions semblables, les essais effectués sur CaCO<sub>3</sub> seul ont abouti à des valeurs de p<sub>CO<sub>2</sub></sub> correspondant bien avec les valeurs thermodynamiques (voir plus haut).

Les valeurs palières ne sont pas le fait du système étudié, car nous avons fait les mêmes constatations dans une série de mesures effectuées sur les systèmes: Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> et K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub>.

Cependant, dans le cas du système CaSO<sub>4</sub> – SiO<sub>2</sub>, dont l'étude a déjà été citée<sup>1)</sup>, les pressions croissent tout à fait régulièrement; il est vrai toutefois que les températures auxquelles on a opéré étaient plus élevées (1230°).

Les conséquences à tirer de cet ensemble de constatations sont, comme nous l'avons exposé plus haut, que, dans le système étudié, un réel état d'équilibre ne s'est jamais établi, malgré les durées souvent très longues de nos observations et que, d'autre part, les réactions intervenant aboutissent non pas seulement à un silicate monocalcique, mais aussi à des silicates di- et tricalcique.

<sup>1)</sup> E. Briner, G. Pamm & H. Paillard, loc. cit., p. 2233.

La justification de la présence de ces polysilicates se trouve d'abord théoriquement dans les valeurs mesurées des pressions de  $\text{CO}_2$ , qui sont incomparablement plus faibles que celles répondant à la formation seule d'un silicate monocalcique. Or, comme le montre le tableau III, les valeurs des pressions d'équilibre  $P_{\text{CO}_2}$  calculées thermodynamiquement pour la formation du silicate dicalcique et surtout pour celle du silicate tricalcique, sont considérablement plus faibles que celles calculées pour le silicate monocalcique.

Tableau III.

t° C	$\text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2 \rightleftharpoons \text{CaO}, \text{SiO}_2 + \text{CO}_2$		$2 \text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2 \rightleftharpoons 2 \text{CaO}, \text{SiO}_2(\gamma) + 2 \text{CO}_2$		$3 \text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2 \rightleftharpoons 3 \text{CaO}, \text{SiO}_2 + 3 \text{CO}_2$	
	$P_{\text{CO}_2}$ en mm Hg calculée par la méthode de <i>Lewis &amp; Randall</i>	$P_{\text{CO}_2}$ en mm Hg mesurée	$P_{\text{CO}_2}$ en mm Hg calculée par la méthode de <i>Lewis &amp; Randall</i>	$P_{\text{CO}_2}$ en mm Hg mesurée	$P_{\text{CO}_2}$ en mm Hg calculée par la méthode de <i>Lewis &amp; Randall</i>	$P_{\text{CO}_2}$ en mm Hg mesurée
500	$2,75 \cdot 10^5$	12,5	$2,0 \cdot 10^4$	12,5	136	12,5
610	$16,24 \cdot 10^5$	14	$15,28 \cdot 10^4$	14	1715	14
700	$49,52 \cdot 10^5$	30	$64,91 \cdot 10^4$	30	8572	30
770	$608,56 \cdot 10^5$	104	$1982,14 \cdot 10^4$	104	451440	104

Cette justification théorique est d'ailleurs confirmée par des constatations expérimentales: il a été possible de mettre en évidence l'existence de ces polysilicates à l'aide de réactions colorées que nous avons déjà mentionnées<sup>1)</sup>.

Ces méthodes, établies pour les besoins de la fabrication des ciments, consistent à examiner des surfaces bien polies des produits. Sous le microscope polarisant, ces surfaces, attaquées préalablement par des vapeurs fluorhydriques, révèlent la présence du silicate tricalcique par une coloration brune, et celle du silicate dicalcique par une coloration bleu clair. En outre, une action prolongée des vapeurs fluorhydriques fait virer la teinte bleu clair du sel dicalcique au rouge brun. Nous avons pu faire toutes ces constatations en examinant des échantillons des produits que nous avons obtenus<sup>2)</sup>.

## RÉSUMÉ.

A l'aide d'un appareillage approprié, nous avons étudié à différentes températures la dissociation de  $\text{CaCO}_3$  en mesurant les pressions d'équilibre de  $\text{CO}_2$ . Les valeurs trouvées expérimentalement concordent bien avec celles qui ont été calculées à l'aide des méthodes de la thermodynamique chimique.

<sup>1)</sup> Nous sommes reconnaissants à M. J. P. Pignat d'avoir bien voulu nous les signaler.

<sup>2)</sup> Au cours de la rédaction de ce travail nous avons trouvé un mémoire de *Kei-Iti Akiyama*, Waseda applied chem. Soc. Bull. **17**, 117 (1940), dans lequel il est question de la formation, à partir de  $\text{CaCO}_3$  et  $\text{SiO}_2$ , de toute une série de silicates polycalciques, dont ceux que nous avons pris en considération.

Le système  $\text{CaCO}_3$ – $\text{SiO}_2$ , étudié dans les mêmes conditions expérimentales, présente des complications: Les pressions mesurées de  $\text{CO}_2$  sont de beaucoup inférieures aux valeurs calculées thermodynamiquement; de plus, le caractère irrégulier des variations de pression en fonction de la température et de la durée dénote que le système n'a jamais atteint un état d'équilibre, même après des durées très prolongées.

En ce qui concerne les énormes discordances entre les pressions mesurées et calculées de  $\text{CO}_2$ , il y a lieu d'invoquer comme interprétation la formation, non pas seulement d'un silicate monocalcique, mais aussi des silicates di- et tricalcique. En effet, comme l'ont montré les calculs thermodynamiques portant sur les réactions de formation de ces deux derniers silicates, les valeurs obtenues ainsi pour  $p_{\text{CO}_2}$  sont de beaucoup inférieures à celles qui correspondent à la formation du silicate monocalcique. De plus, la présence de ces silicates polycalciques dans nos produits a été mise en évidence par des réactions colorées.

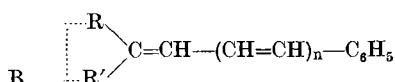
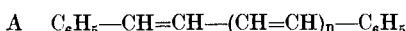
Laboratoire de chimie technique,  
théorique et d'électrochimie, Genève.

## 42. Über den Vinylensprung bei asymmetrischen Phenylmethinen

von R. Wizinger und H. Sontag.

(14. XII. 54.)

Bekanntlich nimmt bei den Diphenylpolyenen A der bathochrome Effekt einer neu hinzutretenden Vinylengruppe, der sog. „Vinylensprung“, mit steigender Länge der konjugierten Kette immer mehr ab. Während er beim Übergang von  $n = 0$  (Stilben) nach  $n = 1$  (1,4-Diphenylbutadien)  $28 \text{ m}\mu$  ausmacht, beträgt er beim Übergang von  $n = 5$  nach  $n = 6$  nur noch  $15 \text{ m}\mu$ , um schliesslich bei den beiden äussersten bisher bekannten Gliedern der Reihe mit  $n = 10$  und  $n = 14$  auf einen Durchschnittswert von rund  $8 \text{ m}\mu$  abzusinken<sup>1)</sup>.



<sup>1)</sup> K. W. Hauser, R. Kuhn, A. Smakuls & K. A. Kreuchen, Z. physikal. Chem. B 129, 365 (1935).