

## VII. Ausfärbungen

*Mit Helianthin.* Färbebad: 200 ml Wasser, 0,05 ml Eisessig, 0,5 g GLAUBER-Salz, 0,1 g Helianthin. 0,50 g Peptidkondensat werden in 20 ml Färbebad von 50° eingetragen; anschliessend wird innert 30 Min. von 50° auf 98° aufgeheizt und 30 Min. auf dieser Temp. gehalten. Man saugt ab und wäscht mit Wasser nach, bis das Filtrat farblos abläuft.

*Mit Malachitgrün.* Färbebad: 200 ml Wasser, 0,05 ml Eisessig, 0,1 g Malachitgrün. Färbeprozess gleich wie bei Helianthin.

## ZUSAMMENFASSUNG

L-Leucin-methylester wird mit pulverisiertem Natrium zu einem Produkt kondensiert, dessen wasserunlöslicher Anteil (60–70% d. Th.) zu  $\frac{3}{5}$  aus racemischen Leucinpeptiden und zu  $\frac{2}{5}$  aus Di-isobutyl-dioxopiperazin besteht. Nach Abtrennung des Leucin-dioxopiperazins durch Vakuumsublimation oder durch Herauswaschen mit starken Mineralsäuren wird ein gereinigtes Poly-leucin vom mittleren Kondensationsgrad 10 erhalten.

Bei entsprechenden Kondensationen von DL-Asparaginsäure-dimethylester, von DL-Lysin-methylester und von Gemischen dieser Ester werden in Wasser schwerlösliche Kondensate erhalten, die saure und/oder basische Seitenketten enthalten.

Der wahrscheinliche Reaktionsmechanismus der Natrium-induzierten linearen Kondensation der  $\alpha$ -Aminosäureester wird diskutiert.

Organisch-chemische Anstalt der Universität Basel

---

## 267. Recherches sur l'obtention, la séparation et la purification du tantale et du niobium, notamment par voie électrolytique

### II. Etude d'une méthode de détermination des tensions effectives d'électrolyse et des tensions pratiques de décomposition; application de cette méthode à des solutions cryolithiques d'oxydes

par R. Monnier et P. Grandjean

(6 X 60)

*Introduction.* Il est bien connu que la détermination des caractéristiques électrochimiques est beaucoup plus délicate pour les sels fondus que pour les électrolytes aqueux, surtout lorsque les premiers contiennent des fluorures. Cela provient principalement du fait que, par suite de difficultés expérimentales, on ne peut pas mesurer séparément, d'une manière satisfaisante, les potentiels d'électrode qui sont cependant les plus intéressants à connaître dans les études d'électrolyse. On peut obtenir ces potentiels en les déduisant des tensions mesurées aux bornes des cellules d'électrolyse, à la condition de maintenir aussi constantes que possible les conditions à l'électrode opposée à celle de la mesure. Ces valeurs, prises isolément, n'ont d'intérêt que lorsqu'elles sont accompagnées de l'indication des conditions exactes dans lesquelles elles ont été déterminées. Les divergences souvent constatées dans les résultats de divers auteurs sur les mêmes électrolytes sont certainement à attribuer à des différences dans la manière d'opérer. Par contre, en travaillant d'une façon

appropriée on peut utiliser les écarts observés dans les tensions d'une série d'essais d'électrolytes comme mesures des phénomènes se passant à une seule des électrodes. Pour cela il est nécessaire que les conditions des opérations et des mesures soient aussi reproductibles que possible.

Nous avons cherché à réaliser une méthode de détermination des tensions effectives et des tensions de décomposition, tenant compte des considérations exposées ci-dessus. Avant de décrire la méthode utilisée, nous tenons cependant à définir aussi exactement que possible des termes employés au cours de ces travaux, pour éviter les confusions assez fréquentes dans ce domaine.

Les tensions aux bornes  $E_b$  sont les différences de potentiel de la cellule, mesurées durant l'électrolyse; elles peuvent être représentées par la relation:

$$E_b = e_a + \eta_a + e_c + \eta_c + RI,$$

dans laquelle  $e_a$  et  $e_c$  sont resp. les potentiels de l'anode et de la cathode,  $\eta_a$  et  $\eta_c$  les surtensions anodiques et cathodiques,  $R$  la résistance de la cellule et  $I$  l'intensité.

Les tensions effectives d'électrolyse (quelquefois appelées aussi tensions de polarisation)  $E_{\text{eff}}$  sont les tensions mesurées aux bornes de la cellule immédiatement après coupure du courant; en principe ce doit être la tension aux bornes, diminuée de la chute ohmique de la cellule,  $E_{\text{eff}} = E_b - RI$ , c'est-à-dire

$$E_{\text{eff}} = e_a + \eta_a + e_c + \eta_c.$$

$E_{\text{eff}}$  et  $E_b$  varient avec l'intensité; on peut établir des courbes de ces tensions en fonction de l'intensité ou de la densité de courant de l'une des électrodes.

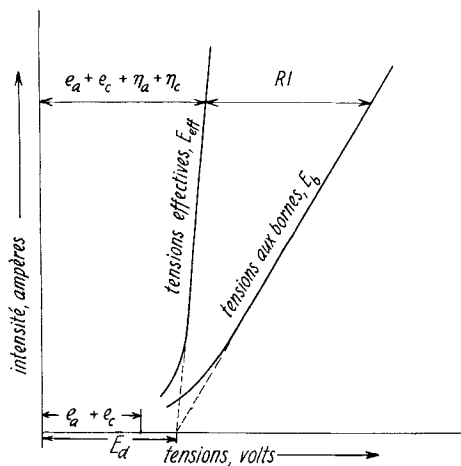


Fig. 1. Schéma général des différentes tensions d'électrolyse

La fig. 1 représente schématiquement ces courbes, dont les parties rectilignes, extrapolées, doivent se couper sur l'axe des  $x$  (comme sur le dessin) si les tensions effectives correspondent bien à la définition qui en a été donnée. Ce fut le cas, comme on le verra plus loin, dans tous les essais effectués dans ce travail.

Le point ainsi déterminé sur l'axe horizontal indique la tension de décomposition pratique  $E_d$ . Cette valeur est généralement différente de la tension de décomposition

théorique  $E_t$ , calculée à partir de la variation d'énergie libre de la réaction électrochimique se passant lors de l'électrolyse. En effet  $E_t = e_a + e_c$  tandis que  $E_d = e_a + \eta_a + e_c + \eta_c$ ; l'écart entre ces 2 tensions dépend de la somme des surtensions pour une intensité nulle.

L'effort principal de ce travail a porté sur l'étude de la détermination des tensions effectives; celles-ci, lorsqu'elles sont bien conformes à la relation donnée plus haut, nous fournissent des renseignements d'un très grand intérêt sur les processus électrochimiques. En effet, les courbes en fonction de l'intensité que l'on peut établir à partir de ces mesures nous donnent, d'une part les tensions de décomposition – et cela, grâce à leur pente, mieux que les courbes tensions aux bornes/intensité – et d'autre part la somme des surtensions.

De nombreux travaux ont déjà été effectués à ce sujet, qu'il n'est pas possible d'analyser ici. Rappelons les principes qui sont à la base des deux grands groupes de méthodes de détermination des tensions effectives. Dans le premier, on relie la cellule d'électrolyse par un interrupteur mécanique, électrique ou électronique, tantôt à la source de courant continu, tantôt à un voltmètre ou un circuit de compensation qui indiquera alors les tensions effectives. En fait, ces valeurs varient un peu avec la fréquence de l'interruption. C'est pourquoi, nous avons préféré la deuxième méthode qui consiste à couper brusquement le circuit d'électrolyse et à suivre à l'aide d'un dispositif adéquat, généralement un oscillographe cathodique, l'abaissement de la tension aux bornes de la cellule pendant un temps très court après la coupure.

Le dispositif qui a été imaginé pour cette étude permet de maintenir constante l'intensité du courant continu avant la coupure, puis de déclencher le balayage de l'oscillographe une fraction de seconde avant celle-ci, de manière que la courbe des tensions s'inscrive en entier sur l'écran de l'appareil. Les photographies de ces oscillogrammes nous fournissent les tensions effectives.

### Partie expérimentale

*Appareillage.* L'appareillage comprend le four avec la cuve d'électrolyse, la source de tension continue (accumulateur: 6 V, 100 A/h), un appareil pour la coupure du courant et la synchronisation des opérations<sup>1)</sup>, un oscillographe cathodique<sup>2)</sup> et un voltmètre électronique<sup>3)</sup> (fig. 2).

Le four, à résistance de kanthal (100 A, 30 V), contient le creuset de graphite (diamètre ext. 65 mm, hauteur 100 mm) servant d'anode, dans la paroi duquel est vissée une tige de cuivre pour la mesure de la tension aux bornes. Le courant est amené par le support de graphite du creuset, fixé à une tige de cuivre traversant le fond du four. A travers le couvercle du four passe un tube d'acier inoxydable auquel est vissée la cathode de graphite ou de nickel (diamètre 20 mm, longueur immergée 30 mm). A l'intérieur de la cathode se trouve le couple (Pt - Pt rhodié) servant à la mesure de la température (enregistrement) et à sa stabilisation au moyen d'un régulateur HONEYWELL, dans une limite de  $\pm 2^\circ/_{100}$ .

L'appareil de coupure du courant comprend divers circuits à transistors permettant:

- a) de couper le courant en 60  $\mu$ s selon un oscillogramme parfaitement reproductible;
- b) de déclencher le balayage de l'oscillographe 10 à 250  $\mu$ s avant la coupure du courant;
- c) de stabiliser le courant d'électrolyse;
- d) d'augmenter la luminosité du spot de l'oscillographe au moment de la coupure du courant.

<sup>1)</sup> Réalisation J. MONTI, Genève

<sup>2)</sup> DUMONT, type 411

<sup>3)</sup> PHILIPS 6010

Le circuit d'électrolyse ne comprend que la cuve d'électrolyse, la batterie, l'ampèremètre et un transistor de réglage qui permet de faire varier à volonté et d'une façon continue l'intensité du courant.

*Mesures.* On introduit dans le four le creuset de graphite contenant le mélange de cryolithe (synthétique 99,25%) et d'oxyde métallique, préalablement broyé et séché à 600°C; lorsque l'électrolyte est complètement fondu et que la température fixée pour les mesures est stabilisée à  $\pm 2^\circ$  près par le régulateur électronique, on immerge, sous tension, la cathode et on électrolyse avec une densité de courant cathodique de 0,5 A/cm<sup>2</sup>.

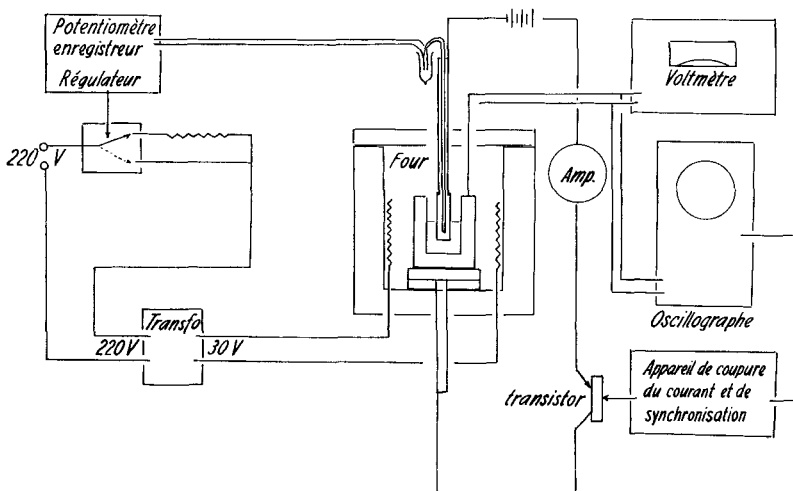


Fig. 2. Schéma de l'appareillage

Les mesures commencent généralement 10 min après le début du passage du courant, temps suffisant pour éliminer les impuretés plus nobles que le métal de l'oxyde. A ce moment on fixe l'intensité désirée de l'électrolyse, qui est alors maintenue constante grâce au dispositif à transistors, et on procède aux mesures: on note la valeur de l'intensité, ouvre l'obturateur de l'appareil photographique fixé sur l'écran de l'oscillographe et fait la lecture du voltmètre électronique au moment même où on déclenche, au moyen du dispositif décrit plus haut, la coupure du circuit d'électrolyse et le balayage de l'oscillographe; l'intervalle de temps entre ces 2 opérations est réglé d'après la vitesse du balayage afin que la partie intéressante de la courbe oscillographique s'inscrive toujours en entier sur l'écran. On termine en fermant l'obturateur de l'appareil photographique. En procédant ainsi pour les différentes intensités étudiées (notre dispositif actuel permet d'aller jusqu'à 10 A) on obtient, par l'examen des photos, les valeurs nécessaires pour l'établissement des 2 courbes tension-courant. L'ensemble des mesures pour un système déterminé dure environ 2 min. Pour vérifier la reproductibilité des résultats, qui d'ailleurs s'est montrée très satisfaisante dans tous nos essais, nous avons fait plusieurs séries de mesures sur la même charge d'électrolyse. Entre chacune de ces séries un intervalle était prévu durant lequel la densité de courant cathodique normale de 0,5 A/cm<sup>2</sup> était rétablie pour 10 min au moins.

La fig. 3 reproduit les photos de différents oscillogrammes; la première montre la coupure sur une résistance métallique avec une vitesse de balayage de 50  $\mu$ s, et les 5 autres, la coupure d'un circuit d'une même électrolyse pour des vitesses variant de 10 à 2000  $\mu$ s par division de l'écran de l'appareil. Ces oscillogrammes représentent donc de manière continue la variation de la tension aux bornes de la cellule avant, pendant et un certain temps après la coupure du circuit.

La première remarque importante à faire au sujet de ces enregistrements est la superposition satisfaisante des différentes courbes des photos 2 à 6 lorsqu'on les compare sur une même échelle des temps: cela signifie que pour n'importe quelle vitesse de balayage la coupure se fait toujours de la même façon et que l'inscription des courbes tension-courant sur l'écran de l'oscillographe est bien fidèle. On peut observer ensuite la forme particulière de ces courbes; elles présentent

d'abord un palier correspondant à la tension d'électrolyse, puis au début de la coupure un coude suivi d'une chute brusque, et pour finir une partie à faible pente à peu près rectiligne. La durée de la coupure proprement dite est de  $60\ \mu\text{s}$ ; c'est à la fin de celle-ci que l'on obtient la vraie valeur de la tension effective. On observe cependant sur la courbe entre la fin de la coupure et le 2<sup>e</sup> palier

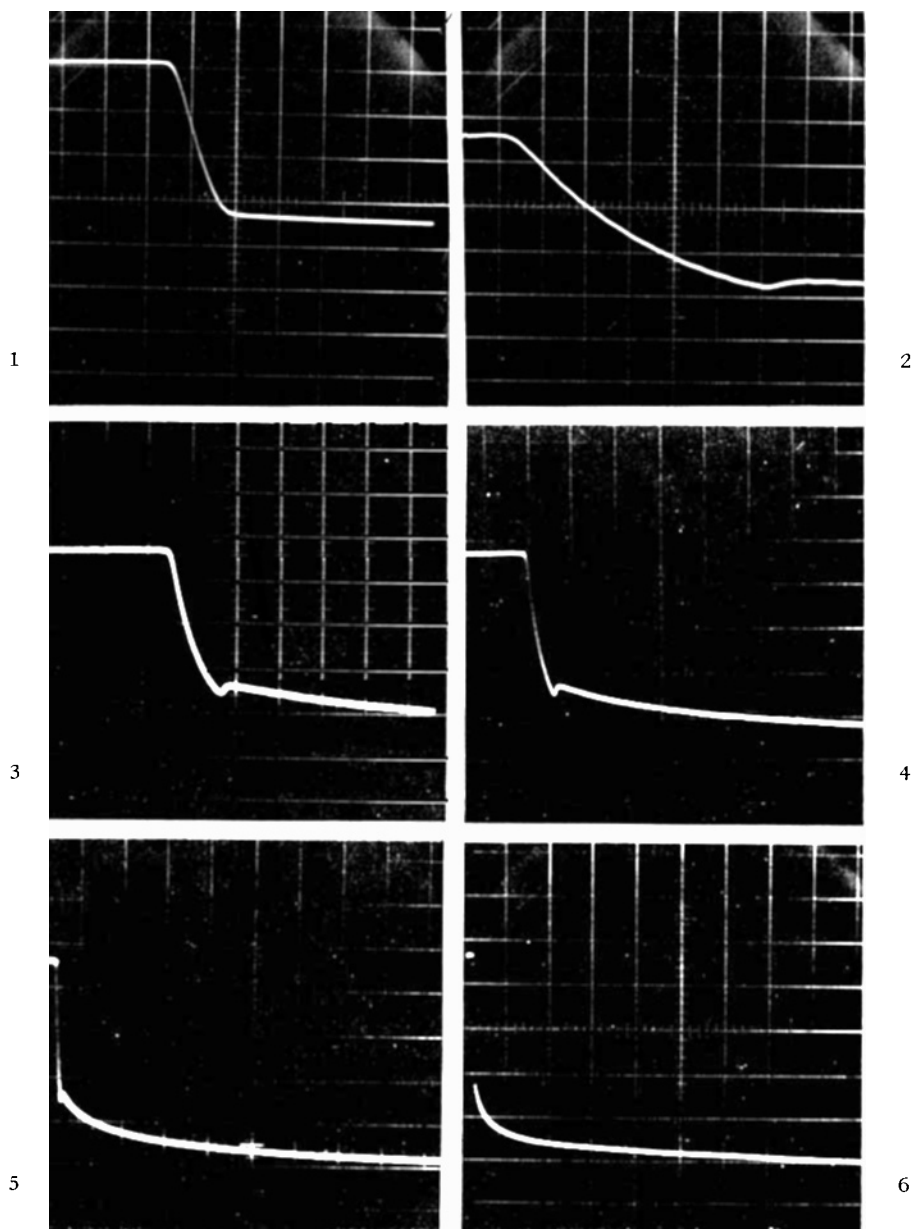


Fig. 3. *Oscillogrammes*

une oscillation de la tension, qu'il faut attribuer à un effet de self des conducteurs. En fait la tension descend trop bas pour reprendre très vite sa valeur juste et suivre désormais son cours normal. C'est le sommet du crochet ainsi formé qui nous fournit les tensions effectives. Il faut remarquer que non seulement cette oscillation ne nous gêne pas pour la mesure, mais qu'elle a l'avantage de nous procurer un point bien déterminé qui permet une lecture de ces valeurs sans ambiguïté, pour autant cependant que le circuit électrique reste toujours le même.

Pour toutes les mesures faites pour l'établissement des graphiques de la fig. 4, les conditions d'électrolyse et d'appareillage ont été tenues aussi constantes que possible. On a choisi un balayage de 50  $\mu$ s (photo 3), ce qui correspond à un temps d'observation d'environ 500  $\mu$ s.

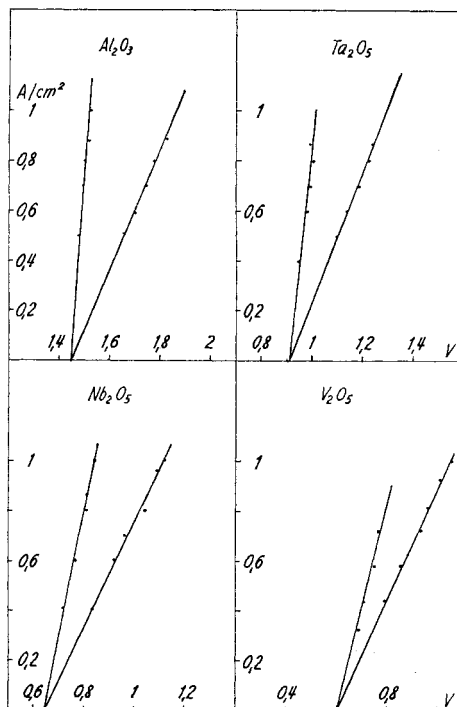


Fig. 4. Courbes tensions - densités de courant à 1040° C

*Application de la méthode à des solutions cryolithiques d'oxydes.* La méthode qui vient d'être exposée a été appliquée à des solutions cryolithiques d'oxydes d'aluminium, de tantale, de niobium<sup>4)</sup> et de vanadium.

On a déjà rappelé pourquoi les chiffres indiquant les différentes tensions mesurées aux bornes des cellules doivent être accompagnées de la description des conditions exactes dans lesquelles ils ont été obtenus; pour les buts recherchés dans ce présent travail il nous suffisait cependant d'obtenir de bonnes valeurs comparatives entre les différents oxydes étudiés. C'est pourquoi, on s'est efforcé d'opérer d'une façon aussi semblable que possible pour tous les essais; le seul élément variable étant le corps dissous, les différences observées dans les mesures sont à attribuer uniquement aux phénomènes cathodiques.

<sup>4)</sup> Nous remercions la CIBA SOCIÉTÉ ANONYME d'avoir aimablement mis à notre disposition les oxydes de tantale et de niobium.

Grâce à l'appareillage décrit plus haut la rupture du circuit et l'enregistrement des tensions après cette rupture se font toujours dans les mêmes conditions.

On peut faire alors les remarques suivantes sur les courbes des tensions resp. aux bornes et effectives en fonction des densités de courant, ainsi obtenues (fig. 4):

les points mesurés définissent assez exactement des droites qui se coupent effectivement sur l'axe des  $x$ ;

les tensions de décomposition sont ainsi bien définies et remarquablement reproductibles;

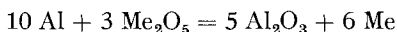
à chaque oxyde étudié, correspond une valeur bien déterminée.

Notons en outre qu'à chacune de ces électrolyses, on reçoit à la cathode, lorsqu'on fait passer une quantité suffisante de courant, le métal engagé dans l'oxyde. Cette observation est en contradiction avec les travaux antérieurs, notamment ceux de MERGAULT<sup>5)</sup> qui, dans une étude sur les tensions de décomposition des oxydes dissous dans la cryolithe, classe les pentoxydes des métaux du groupe Va dans la catégorie des oxydes dont l'électrolyse ne conduit pas à l'obtention du métal, et de CHAPERON<sup>6)</sup> qui en électrolysant une solution de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dans un mélange de fluorures contenant 25% de cryolithe obtient du carbure de niobium NbC et un alliage Nb-Al, au lieu de niobium pur que nous ont fourni nos essais. Nous ignorons les raisons de ces divergences et nous nous contenterons pour l'instant de rappeler que ces auteurs ont opéré dans des conditions un peu différentes des nôtres.

Quoi qu'il en soit, devant ces faits expérimentaux, il nous paraît normal d'admettre, comme nous l'avons déjà fait dans un travail précédent pour la silice en solution dans la cryolithe<sup>7)</sup>, que les oxydes des métaux du groupe Va du tableau périodique, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, sont dissociés dans ces conditions et probablement selon le schéma le plus simple, c'est-à-dire en cations métalliques Me<sup>5+</sup> et en anions oxygène O<sup>2-</sup>.

Dans cette hypothèse, les tensions mesurées correspondent, en ce qui concerne la partie cathodique, à une décharge directe des ions métalliques: Me<sup>5+</sup> + 5 e = Me, et les différences observées avec l'aluminium, dont le potentiel de décharge est pris arbitrairement comme zéro, sont indiquées dans le tableau général des tensions.

L'hypothèse de la dissociation de ces oxydes n'a cependant pas été confirmée jusqu'ici par la méthode cryoscopique, proposée et mise au point par DARMOIS<sup>8)</sup> et ses collaborateurs, comme ce fut notamment le cas pour l'alumine et d'autres oxydes. C'est pourquoi, dans les systèmes étudiés ici on pourrait admettre un mécanisme à 2 phases: Al (ou éventuellement Na) se déposerait le premier et réagirait, aussitôt formé, avec l'oxyde dissous pour donner le métal correspondant:



Les tensions de décomposition expérimentales obtenues pour les oxydes étudiés étant plus basses que celles des oxydes d'aluminium et de sodium, ce mécanisme paraît peu probable puisqu'il impliquerait que la réaction secondaire fasse partie

<sup>5)</sup> P. MERGAULT, Thèse, Univ. Paris (1958).

<sup>6)</sup> R. A. CHAPERON, Thèse, Univ. Berne (1956).

<sup>7)</sup> R. MONNIER & D. BARAKAT, *Helv. 40*, 216 (1957); C. r. XXXI<sup>e</sup> Congrès Int. Chim. Ind., Liège 1958, I, 828.

<sup>8)</sup> E. DARMOIS, *Bull. Soc. chim. France 1950*, 17.

intégrante du processus électrochimique, phénomène difficile à admettre. C'est pour cette raison ainsi que pour celles déjà exposées au sujet de  $\text{SiO}_2$ ), en particulier l'absence de métal primaire dans le dépôt cathodique, que nous préférons l'hypothèse d'une décharge directe des ions métalliques à la cathode et des ions oxygène à l'anode avec formation d'un mélange des oxydes du carbone.

Pour comparer aux tensions théoriques les valeurs des tensions ainsi obtenues, nous avons établi des courbes des variations d'énergie libre standard de formation des oxydes étudiés ( $\Delta G_f^\circ$ ) en fonction de la température (fig. 5).

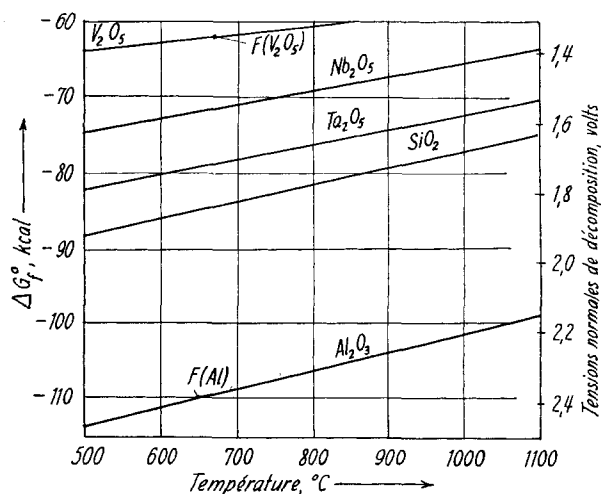


Fig. 5. Variation d'énergie libre standard de formation ( $\Delta G_f^\circ$ ) de quelques oxydes en fonction de la température par atome-gramme d'oxygène

L'échelle des tensions normales de décomposition est donnée à droite du diagramme. Ces courbes, qui sont directement comparables puisqu'elles se rapportent toutes à un atome-gramme d'oxygène, montrent d'emblée que les tensions théoriques de décomposition des oxydes  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  et  $\text{V}_2\text{O}_5$  sont notablement plus basses que celle de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et même que celle de  $\text{SiO}_2$ ; l'écart entre ces valeurs est suffisamment important pour que l'on puisse prévoir, pour toutes les températures du diagramme, une séparation électrochimique de Ta, de Nb ou de V à l'état pur en présence de composés d'aluminium ou de silicium.

Il faut cependant remarquer que dans notre cas, les données de la fig. 5, ne sont pas directement utilisables. En effet, la tension normale ainsi déterminée est la tension minimum nécessaire à la décomposition de l'oxyde en ses éléments, les corps entrant en réaction et les produits de la réaction étant pris dans les conditions standards. Or, si l'on peut négliger, en première approximation tout au moins, les différences dues aux écarts entre l'état standard et l'état réel des corps mis en œuvre, il n'en est pas de même en ce qui concerne les phénomènes anodiques; en effet nous opérons toujours avec une anode de graphite, et l'oxygène qui se forme à sa surface se combine immédiatement au carbone pour donner un mélange de CO et de  $\text{CO}_2$ . Comme nous l'avons déjà vu, cette réaction fait partie du processus électrochimique



et abaisse en conséquence les tensions; la diminution calculée pour la formation de  $\text{CO}_2$  seulement est de 1,0 V; elle est de 1,15 V pour celle du CO. Nous avons choisi la valeur intermédiaire de 1,1 V, correspondant à un dégagement d'un mélange des 2 gaz comme cela se passe en réalité. Ces valeurs ainsi que les différences entre les tensions des oxydes des métaux étudiés et celles de l'alumine, figurent dans le tableau ci-dessous:

*Tensions théoriques et expérimentales de décomposition de divers oxydes en solution cryolithique à 1040° C*

Oxydes	Tensions théoriques tensions normales de décomposition			Tensions expérimentales	
	sans phénomène anodique, en V	compte tenu des phénomènes anodiques, en V	diff. avec $\text{Al}_2\text{O}_3$ , en V	tensions de décomposition $E_d$ , en V	diff. avec $\text{Al}_2\text{O}_3$ , en V
$\text{Al}_2\text{O}_3$	2,2	1,1	0	1,45	0
$\text{SiO}_2$	1,7	0,6	0,5	—	—
$\text{Ta}_2\text{O}_5$	1,55	0,45	0,65	0,91	0,54
$\text{Nb}_2\text{O}_5$	1,40	0,30	0,80	0,64	0,81
$\text{V}_2\text{O}_5$	1,25	0,15	0,95	0,60	0,85

L'examen de ce tableau et des courbes de la fig. 4 nous amène à faire quelques remarques générales:

Au moyen des diagrammes à 2 courbes, il est possible de déterminer, outre les caractéristiques déjà vues, la résistance  $R$  de la cellule d'électrolyse dans les conditions d'opération. Pour cela il faut que les tensions effectives correspondent bien à la définition qui en a été donnée au début de ce mémoire; c'est dire que la distance horizontale entre les 2 courbes doit toujours être égale à  $RI$ . Nous constatons que dans nos essais cette distance est toujours proportionnelle à l'intensité  $I$ , ce qui confirme encore, si besoin est, la validité de ces courbes. Observons en passant qu'il y a là sans doute une base pour le développement d'une méthode de détermination des résistivités des sels fondus.

La pente des courbes des tensions effectives nous indique comment varie la somme des surtensions  $\eta_a + \eta_c$  avec l'accroissement de la densité de courant cathodique; nous observons que dans tous nos essais elle augmente assez faiblement. Cette méthode ne permet malheureusement pas de connaître les surtensions de chacune des électrodes, ce qui cependant serait d'un grand intérêt.

On peut remarquer pour terminer que l'ordre des tensions expérimentales est en bon accord avec celui des valeurs théoriques, ce qui démontre que les surtensions, tout au moins leur somme, sont assez semblables pour les différents oxydes étudiés.

La conclusion pratique la plus importante de ces travaux est la possibilité d'obtenir par électrolyse des solutions cryolithiques de ces oxydes, les métaux purs correspondants.

Les essais effectués à ce sujet ont confirmé qu'il en était bien ainsi<sup>9)</sup>. Nous décrirons dans une prochaine publication les moyens utilisés pour électrolyser dans

<sup>9)</sup> Ce procédé d'obtention électrolytique des métaux du groupe Va du système périodique a fait l'objet de demandes de brevets.

de bonnes conditions ces solutions et exposerons les résultats obtenus qui sont bien conformes aux considérations et mesures du présent article.

Nous remercions le FONDS NATIONAL SUISSE DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE, grâce auquel ce travail a pu être effectué.

#### SUMMARY

An apparatus has been developed for measuring the voltage at the terminals of the cell and the true effective voltage of the electrolysis in function of the current. The intersection on the  $x$  axis of the extrapolated curves gives very clearly the decomposition voltage. The method is applied successfully to cryolitic solutions of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  and  $\text{V}_2\text{O}_5$ .

Laboratoire de Chimie et d'Electrochimie Techniques  
de l'Université de Genève

---

### 268. Contribution à l'étude de la mésomérie IV. Approximations dans le calcul de l'énergie de liaison

par O. Klement, O. Mäder et S. Huwylér

(31 X 60)

Sur la base de l'équation de liaison, nous avons calculé<sup>1)</sup> rigoureusement l'énergie d'un certain nombre d'hydrocarbures en tenant compte de tous les électrons de valence. Dans le cas particulier du propane il a été montré explicitement que l'énergie du niveau fondamental peut être calculée par un déterminant d'ordre 20 au lieu d'un déterminant d'ordre 229, celui-ci correspondant primitivement au problème complet de cette molécule.

Lorsque la molécule possède des symétries et que les carbones portent plusieurs hydrogènes, une simplification analogue peut être réalisée aussi dans d'autres cas. Malgré les réductions utilisées, le calcul de l'énergie devient très compliqué ou même impossible dès que la molécule est un peu plus grande; pour le butane et le pentane, par exemple, l'ordre du déterminant après réduction est respectivement 215 et 2201; le calcul de tels systèmes ne peut évidemment pas entrer en ligne de compte. Or, dans l'état actuel de la théorie, une réduction plus poussée que celle que nous avons obtenue dans III pour les déterminants, en vue de calculer d'une façon rigoureuse le niveau fondamental de l'énergie, n'est pas réalisable.

On sait cependant que dans la méthode de mésomérie, lorsque l'énergie est calculée à l'aide d'un système d'atomes à un seul électron chacun, on utilise une approximation qui consiste à admettre que certaines dispositions de valences, primitivement différentes, sont de la même importance ou sont éventuellement négligeables<sup>2)</sup>. Le

---

<sup>1)</sup> O. KLEMENT, O. MÄDER & B. FELDER, *Helv.* **43**, 1766 (1960), (désigné dans la suite par III).

<sup>2)</sup> L. PAULING & G. W. WHELAND, *J. chem. Physics* **1**, 362 (1933); J. SHERMAN, *ibid.* **2**, 488 (1934); R. DAUDEL & A. PULLMAN, *J. Physique Radium* **7**, 59, 74, 105 (1946); A. PULLMAN, *Ann. Chim.* [12] **2**, 5 (1947).