

UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL — FACULTÉ DES SCIENCES  
Laboratoire de Chimie Physique. — Prof. A. BERTHOUD

---

CONTRIBUTION  
A L'ÉTUDE DE LA  
**PHOTOCHEMIE DES HALOGENES**

---

**THÈSE**

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL

pour l'obtention du

GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

**Jean BÉRANECK**

*Ingénieur-Chimiste diplômé de l'École d'Ingénieurs de Lausanne*



PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE, PARIS

—  
1927

UNIVERSITE DE NEUCHATEL

FACULTÉ DES SCIENCES

---

*La Faculté des Sciences de l'Université de Neuchâtel, sur le rapport de MM. les Professeurs A. Berthoud et A. Jaquerod, autorise l'impression de la présente thèse sans exprimer d'opinion sur les propositions qui y sont contenues.*

NEUCHATEL, février 1927.

*Le Doyen,*  
O. FUHRMANN.

## AVANT-PROPOS

---

Le présent travail a été exécuté durant les années 1923, 1924 et 1925 au Laboratoire de Chimie physique de l'Université de Neuchâtel, sous la direction de M. le professeur A. BERTHOUD.

Qu'il me soit permis de le remercier sincèrement de la bienveillante attention avec laquelle il m'a dirigé et encouragé. Pour lui témoigner ma profonde reconnaissance, je lui dédie cette thèse.

JEAN BÉRANECK

---

# PHOTOCHEMIE DES HALOGÈNES

---

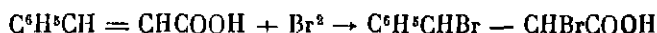
## PREMIÈRE PARTIE

### ADDITION DU BROME A L'ACIDE CINNAMIQUE ET AU STILBÈNE

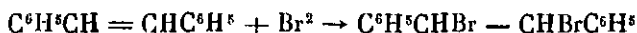
---

#### I. — INTRODUCTION.

Le brome s'additionne à l'acide cinnamique ainsi qu'au stilbène d'après les équations :



et



Ces réactions, très lentes dans l'obscurité, sont fortement accélérées par la lumière. La première a été déjà sommairement étudiée par Plotnikow <sup>(1)</sup> et plus récemment par Padoa et M<sup>lle</sup> Vita <sup>(2)</sup>. Ces expériences ont montré notamment que l'effet produit par l'action simultanée de radiations différentes, jaunes, vertes, bleues, est très inférieur à la somme des effets de ces mêmes radiations agissant isolément. Cette constatation laissait présumer que la vitesse de la réaction est proportionnelle, non à l'intensité lumineuse, mais à sa racine carrée, comme dans l'action de l'iode ou du brome sur l'oxalate de potassium étudiée par MM. Berthoud et Belletot <sup>(3)</sup>. C'est ce qui nous a engagé à entreprendre les recherches qui font l'objet de cette thèse. Disons tout de suite que nos prévisions se sont trouvées confirmées en ce qui concerne l'influence de l'intensité lumineuse, mais que cependant les deux réactions étudiées suivent d'autres lois que l'action du brome ou de l'iode sur l'oxalate.

---

<sup>(1)</sup> J. PLOTNIKOW, *Zeit. phys. Chem.*, **78**, 293, 573 (1911), **79**, 141 (1912).

<sup>(2)</sup> M. PADOA, *Trans. Farad. Soc.*, mars 1926; *Zeit. phys. Chem.*, **120**, 375 (1926), M. PADOA et M<sup>lle</sup> N. VITA, *Gazz. chim. ital.*, **56**, 375 (1926).

<sup>(3)</sup> A. BERTHOUD et H. BELLENOT, *J. Ch. phys.*, **21**, 308 (1924).

**Substances employées.** — Toutes les mesures ont porté sur des solutions dans le tétrachlorure de carbone.

L'acide cinnamique (Maison Siegfried) et le stilbène (Kahlbaum) ont été purifiés par cristallisations répétées, dans l'alcool.

Point de fusion de l'acide cinnamique : 132°7.

» » du stilbène : 123°5.

Le brome (Siegfried) a été lavé plusieurs fois avec une solution de BrK, puis à l'eau distillée, séché sur du chlorure de calcium et enfin distillé dans une cornue en verre.

Point d'ébullition (730 mm) : 58°8.

Quelques expériences effectuées avec du tétrachlorure de carbone purifié simplement par distillation fractionnée ont révélé une anomalie. La vitesse de disparition du brome, très rapide au début, diminuait ensuite, pour devenir finalement régulière. Quelques essais ont montré que le phénomène était dû à la présence d'une impureté contenue dans le tétrachlorure. Nous avons donc dû purifier ce dissolvant avec plus de soin. En réalité, il n'est pas facile de l'obtenir dans un état parfait de pureté et les solutions préparées avec les différents lots de tétrachlorure, malgré les soins apportés à la purification, n'ont pas toujours donné des vitesses de réactions concordantes, ce qui est dû sans doute à un catalyseur positif ou négatif, difficile à éliminer. Le procédé de purification auquel nous nous sommes finalement arrêté et qui a donné les meilleurs résultats est le suivant : le tétrachlorure, contenant du chlore en dissolution (Cl environ 0,02-n), était exposé à la lumière du soleil pendant quelques jours, puis agité avec une solution de NaOH, pour enlever le ClH et le  $\text{COCl}_2$  qui prennent naissance, lavé à l'eau distillée, séché sur de la chaux vive et enfin soumis à une distillation fractionnée. Ces opérations étaient répétées trois fois, puis le tétrachlorure était laissé pendant 48 heures environ sur du sodium métallique et fréquemment agité, puis distillé une dernière fois avec une colonne à spirale de verre.

Le point d'ébullition du  $\text{CCl}_4$  ainsi traité était très constant et égal à 75°0 sous la pression de 720 mm.

**Dispositif expérimental.** — Le dispositif expérimental utilisé pour l'étude des réactions de la lumière était sensiblement le même que celui qui a été employé par A. Berthoud et Bellenot dans leurs recherches sur l'action de l'iode et du brome sur l'oxalate de potassium.

La solution étudiée était contenue dans une cuve en verre à faces parallèles, plongée dans un bac en verre rempli d'eau (capacité 15 litres environ). Ce bac était entouré de matières isolantes sur trois de ses côtés et muni d'un système de chauffage électrique et d'un agitateur.

Dans nos premières expériences, nous avons utilisé un thermo-régulateur. Nous en avons ensuite reconnu l'inutilité. La plupart de nos expériences ont été faites à 20°. Cette température se maintient constante pendant toute la durée de la réaction sans qu'il soit nécessaire de chauffer. Ses variations n'ont jamais dépassé 0°2.

Pour les mesures faites à 0°, le bac était divisé en deux compartiments par une cloison percée de trous. Le compartiment antérieur contenant la cuve à réaction

était rempli d'eau, l'autre de glace. Une pompe centrifuge établissait un courant continu entre les deux compartiments.

Le bac était placé dans une grande caisse tapissée de papier noir et munie d'une ouverture rectangulaire devant laquelle était placée la source lumineuse (lampe « Philip's » de 300 ou de 1 000 bougies).

Comme « filtres » nous avons employé les solutions suivantes, placées dans une cuve à parois parallèles d'une épaisseur d'un centimètre.

Couleur	Composition (pour 100 cm <sup>3</sup> )	Région spectrale filtrée
Vert .....	} Vert SF 0 gr 04 } SO <sup>4</sup> Cu . 5H <sup>2</sup> O 30	557-475 mμ
Bleu .....	} SO <sup>4</sup> Cu . 5H <sup>2</sup> O 2,5 } NH <sup>3</sup> en excès	520-410 mμ
Violet .....	} Violet cristallisé 0,01 } SO <sup>4</sup> Cu . 5H <sup>2</sup> O 30	460-410 mμ

La plupart des mesures ont été faites avec le filtre « bleu » au sulfate de cuivre ammoniacal.

**Titrages.** — La marche de la réaction était suivie par titrages du brome à intervalles de temps convenablement choisis. Les titrages ont toujours porté sur 10 cm<sup>3</sup> de la solution. Le contenu de la pipette était reçu dans une solution de KI en excès et l'iode mis en liberté était titré par une solution de thiosulfate 0,01-n ou 0,0025-n, avec l'amidon comme indicateur.

Le titre de la solution de thiosulfate était vérifié avant chaque série de mesures, par une solution d'iode 0,01-n, contrôlée elle-même de temps en temps au moyen de l'acide arsénieux.

## II. — RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX.

**Expériences sur les vitesses des réactions dans l'obscurité.** — Ainsi que Plotnikow l'a observé déjà, le brome ne s'additionne que très lentement à l'acide cinnamique dans l'obscurité. Les recherches que nous avons faites ont révélé dans l'étude de cette réaction des difficultés inattendues et nous n'avons pas réussi à obtenir des résultats concluants. Nous ne donnerons qu'un bref résumé de ces expériences.

Une première série de mesures a été effectuée à 30° avec des solutions de brome 0,01-n et contenant des quantités variables d'acide cinnamique. Les solutions étaient contenues dans des flacons très propres, à bouchon rodé et complètement enveloppés de toile noire. Quelques-uns des résultats obtenus sont consignés dans le tableau I. Les coefficients *k* ont été calculés en appliquant la formule des réactions monomoléculaires.

TABLEAU I

Br 0,01-n; température 30°

Temps (minutes)	Acide cinnamique 0,025-n				Acide cinnamique 0,0125 n			
	I		II		I		II	
	cm <sup>3</sup> thiosulfate 0,01-n	k . 10 <sup>6</sup>	cm <sup>3</sup> thiosulfate 0,01-n	k . 10 <sup>6</sup>	cm <sup>3</sup> thiosulfate 0,01-n	k . 10 <sup>6</sup>	cm <sup>3</sup> thiosulfate 0,01-n	k . 10 <sup>6</sup>
0	9,24	172,9	9,35	74,7	9,94	121,5	9,90	120,4
300	8,20	66,1	8,88	38,4	9,14	60,7	9,11	66,3
1200	7,15	81,4	8,20	48,4	8,06	32,5	7,94	37,8
2580	5,52	146,6	7,03	95,6	7,27	28,5	7,04	29,1
5520	2,04	283,4	3,68	208,6	5,98	26,6	5,78	29,3
10140	0,10		0,40		4,51	42,0	4,23	42,7
18660					2,05		1,83	

On voit que les coefficients *k* varient très irrégulièrement.

D'autres expériences ont été faites à une température plus élevée (60°). La solution était répartie dans plusieurs éprouvettes préalablement étirées et lavées soigneusement à l'acide chromique, puis à l'eau distillée et séchées. Les tubes recevaient chacun 40 cm<sup>3</sup> de la solution et étaient ensuite rapidement scellés. Ils étaient tous placés dans un sac de toile noire épaisse et plongés ensemble dans un bain maintenu à 60°. Les tubes étaient retirés du bain l'un après l'autre à intervalles de temps convenables et rapidement refroidis dans de l'eau, puis cassés dans une solution d'iodure de potassium. Ainsi qu'on le voit d'après les chiffres consignés dans le tableau II, les résultats n'ont pas été meilleurs que dans les expériences faites à 30°.

TABLEAU II

Br 0,01-n; acide cinnamique 0,05-n; température 60°

I			II			III		
Temps (minutes)	cm <sup>3</sup> thiosulfate 0,01-n	k . 10 <sup>6</sup>	Temps (minutes)	cm <sup>3</sup> thiosulfate 0,01-n	k . 10 <sup>6</sup>	Temps (minutes)	cm <sup>3</sup> thiosulfate 0,01-n	k . 10 <sup>6</sup>
0	8,50	424	0	9,37	930	0	9,49	402
75	7,90	151	50	8,37	345	95	8,69	676
405	7,04		215	7,34	325	215	7,21	181
			725	5,01		725	5,83	

Les mesures faites avec le stilbène ont donné également des vitesses très irrégulières. Nous ne connaissons pas la cause de ces anomalies. Peut-être sont-elles imputables à une influence des parois du verre ou de l'oxygène dissous. Faute de temps nous avons dû renoncer à élucider la question. La seule conclusion qu'on

puisse tirer de ces expériences est que les deux réactions thermiques étudiées sont très lentes à la température ordinaire et qu'on peut en faire abstraction dans l'étude de l'action de la lumière.

**Etude des réactions à la lumière.** — Sous l'action de la lumière, nos deux réactions suivent les mêmes lois et par conséquent nous ne les séparerons pas dans l'exposé des résultats expérimentaux. Elles sont pratiquement irréversibles et ne s'arrêtent que lorsque la totalité du brome ou de l'accepteur (acide cinnamique ou stilbène) a totalement disparu.

Dans nos premières expériences, nous avons opéré avec des solutions contenant un grand excès de l'accepteur dont la concentration pouvait ainsi être considérée comme constante pendant toute la réaction. Nous avons constaté ensuite que cela n'était pas nécessaire, car la vitesse de la réaction est presque indépendante de cette concentration.

Ainsi que nous l'avons déjà dit, nous n'avons pas obtenu toujours, surtout au début, des vitesses concordantes pour les solutions préparées avec les différents lots de tétrachlorure purifié (comparer par exemple les tableaux III et VI, X bis, XV et XVI). Toutefois les lois relatives aux variations de la vitesse en fonction des concentrations de l'accepteur ou du brome, de l'intensité lumineuse ou de la température, ne sont pas sensiblement affectées par la petite quantité de catalyseur positif ou négatif qui peut être resté dans le dissolvant. On verra, en particulier, qu'en ce qui concerne l'influence du brome, nous avons toujours retrouvé les mêmes lois, quel que soit le tétrachlorure employé pour préparer les solutions. Pour mettre en évidence l'influence de chacun des autres facteurs dont la vitesse dépend, nous n'avons comparé que les résultats obtenus avec le même tétrachlorure.

Chaque série de mesures a été répétée au moins deux fois, sauf quelques exceptions pour la réaction avec le stilbène. Dans les tableaux suivants, nous ne donnerons en général les résultats complets que pour une seule série effectuée dans des conditions données et nous nous contenterons pour l'expérience parallèle de noter la valeur moyenne de la constante de vitesse.

**Influence de la concentration du brome.** — Les mesures ont porté sur des solutions produisant une absorption de la lumière pratiquement complète et sur d'autres dans lesquelles au contraire l'absorption était faible.

*Absorption pratiquement complète.* — Ces expériences ont été faites avec des solutions dont la teneur en brome était 0,01-n et dans une cuve de 2,5 cm d'épaisseur. La marche de la réaction a été suivie jusqu'à ce que la concentration du brome soit tombée au quart environ de sa valeur initiale.

Pour nous assurer que, dans ces conditions, l'absorption de la lumière bleue (filtre au sulfate de cuivre ammoniacal) était suffisamment complète, deux cuves identiques contenant la même solution de brome 0,01-n avec de l'acide cinnamique ont été placées l'une derrière l'autre de manière que la seconde ne reçoive que la lumière ayant traversé la première. La marche de la réaction a été suivie dans chacune des deux cuves. Ces mesures ont conduit à la conclusion que l'absorption de la lu-

mière bleue dans la première cuve est, au début (Br 0,01-n), de 95 % et décroît jusqu'à 80 % environ quand la concentration du brome devient 0,0025-n.

Comme nous le verrons dans la suite, la vitesse de la réaction croît (quand l'absorption est pratiquement complète) proportionnellement à la racine carrée de la quantité de lumière absorbée. Les variations de l'absorption dans le cours de la réaction laissaient donc prévoir une décroissance de la constante de la vitesse ne dépassant pas 10 %.

D'autre part, deux mesures ont été faites dans les mêmes conditions expérimentales, mais avec deux cuves différentes ayant une épaisseur, l'une de 2,5 cm., l'autre de 4 cm. Si dans l'une et l'autre l'absorption est pratiquement complète, les constantes de vitesse (qui mesurent les quantités de matière transformées dans l'unité de volume et pendant l'unité de temps quand les concentrations sont égales à l'unité), doivent varier en raison inverse des épaisseurs. C'est ce que l'expérience a confirmé, ainsi qu'on le voit d'après les chiffres consignés dans le tableau III.

TABLEAU III

Br 0,01-n ; acide cinnamique 0,05-n ; température 20° ; filtre bleu ;  
lampe de 300 bougies à 25 cm de distance.

Cuve de 4 cm d'épaisseur			Cuve de 2,5 cm d'épaisseur		
Temps (minutes)	cm <sup>3</sup> thiosulfate 0,01-n	$k_1 \cdot 10^5$	Temps (minutes)	cm <sup>3</sup> thiosulfate 0,01-n	$k_1 \cdot 10^5$
0	9,38		0	10,03	
18	8,13	345	5	9,36	592
38	6,89	359	10	8,77	565
58	5,86	351	25	7,19	575
88	4,66	331	35	6,35	539
118	3,65	353	55	4,87	576
158	2,56	385	75	3,75	567
			115	2,36	503
	Moyenne.....	354		Moyenne....	560
	2 <sup>e</sup> série » .....	367		2 <sup>e</sup> série » .....	575
	Moyenne générale .....	361		Moyenne générale.....	568
	Rapport des constantes.....			$\frac{361}{568} = 0,635.$	
	Rapport des épaisseurs.....			$\frac{2,5}{4} = 0,625.$	

Si l'effet photochimique était proportionnel à la quantité de lumière absorbée (règle de Grotthus-Draper), la réaction serait d'ordre zéro relativement au brome quand l'absorption est totale. Les expériences ont donné un résultat différent. La vitesse est sensiblement proportionnelle à la concentration du brome. Comme on le voit dans les tableaux III, VI, VII, VIII, X, X bis, XII, XV et XVI, les coefficients  $k_1$

calculés en appliquant la formule des réactions monomoléculaires restent sensiblement invariables pendant toute la durée de la réaction.

Pour des raisons qui seront données dans la discussion des résultats, des mesures ont été effectuées dans une cuve de 10 centimètres d'épaisseur et avec des solutions dont le titre en brome était de 0,01-n ou de 0,02-n. Pour augmenter la vitesse nous avons employé une lampe de 1 000 bougies dans ces expériences. Les résultats sont consignés dans le tableau IV.

TABLEAU IV

Température 20°; filtre bleu; lampe de 1 000 bougies à 25 cm de distance; épaisseur de la cuve 10 cm.

Br 0,02-n; acide cinnamique 0,05-n							
I				II			
T, mps (minutes)	cm <sup>3</sup> thiosulfate 0,01-n	k <sub>1</sub> · 10 <sup>n</sup>	k <sub>1/2</sub> · 10 <sup>n</sup>	Temps (minutes)	cm <sup>3</sup> thiosulfate 0,01-n	k <sub>1</sub> · 10 <sup>n</sup>	k <sub>1/2</sub> · 10 <sup>n</sup>
0	23,16			0	23,11		
10	21,24	376	408	10	21,15	384	418
20	19,43	386	400	25	18,85	330	343
40	16,31	380	369	45	15,86	383	367
65	12,87	411	361	65	13,11	405	354
115	7,66	450	324	115	7,70	462	340
175	3,62	542	288	185	3,19	546	283
255	1,19	604	203	255	1,19	611	199

Br 0,01-n; acide cinnamique 0,025-n							
T, mps (minutes)	cm <sup>3</sup> thiosulfate 0,01-n	k <sub>1</sub> · 10 <sup>n</sup>	k <sub>1/2</sub> · 10 <sup>n</sup>	Temps (minutes)	cm <sup>3</sup> thiosulfate 0,01-n	k <sub>1</sub> · 10 <sup>n</sup>	k <sub>1/2</sub> · 10 <sup>n</sup>
0	11,40			0	11,32		
10	10,28	449	340	10	10,29	414	316
30	8,37	446	313	25	8,93	410	300
45	7,11	472	303	45	7,17	476	310
65	5,64	502	291	65	5,79	464	272
90	4,04	580	292	90	4,32	508	262
115	2,88	588	250	115	3,13	560	247
145	1,82	664	232	145	2,06	605	223

Dans ces conditions, le coefficient k<sub>1</sub> n'est plus constant, mais croît pendant la réaction. Le coefficient k<sub>1/2</sub> donné par la formule

$$k_{1/2} = \frac{2}{t_2 - t_1} [(a - x_1)^{1/2} - (a - x_2)^{1/2}],$$

des réactions semimoléculaires, va au contraire en décroissant. L'ordre de la réaction est donc compris entre  $\frac{1}{2}$  et l'unité. Nous verrons dans la suite comment ce résultat peut s'expliquer.

*Faible absorption.* — Pour réaliser une faible absorption, nous avons opéré avec des solutions d'une faible teneur en brome (0,0025-n) et contenues dans une cuve n'ayant qu'un centimètre d'épaisseur.

La règle de Grothuis-Draper, suivant laquelle la vitesse devrait être proportionnelle à la concentration du brome, se trouve ici encore en défaut. L'ordre de la réaction par rapport au brome est égal à  $\frac{3}{2}$ . La vitesse est exprimée par la relation :

$$\frac{dx}{dt} = k_{3/2} (a - x)^{3/2}$$

qui donne par intégration :

$$k_{3/2} = \frac{1}{2(t_2 - t_1)} [(n - x_2)^{-1/2} - (a - x_1)^{-1/2}].$$

Ainsi qu'on le voit dans les tableaux V, XI, XIII, les coefficients  $k_{3/2}$  calculés au moyen de cette formule, sont sensiblement constants. Les coefficients  $k_1$  (réaction monomoléculaire) vont au contraire en décroissant régulièrement.

TABLEAU V

Br 0,00125-n ; température 20° ; filtre bien ; lampe de 300 bougies à 25 cm de distance ; épaisseur de la cuve : 1 cm

Acide cinnamique 0,00625-n				Stilbène 0,00625-n			
Temps (minutes)	cm <sup>3</sup> thiosulfate 0,0025-n	$k_1 \cdot 10^5$	$k_{3/2} \cdot 10^5$	Temps (minutes)	cm <sup>3</sup> thiosulfate 0,0025-n	$k_1 \cdot 10^5$	$k_{3/2} \cdot 10^5$
0	11,37	658	116	0	9,26	506	99
10	9,77	635	121	10	8,24	407	84
20	8,44	582	119	25	7,16	424	96
30	7,38	518	114	45	5,89	388	98
45	6,18	473	115	70	4,71	353	99
65	4,97	428	122	100	3,69	307	99
105	3,35			140	2,78	287	109
				200	1,87		
	Moyenne.....		118		Moyenne.....		98
	2 <sup>e</sup> série » .....		117				
	Moyenne générale.....		118				

*Influence de la concentration de l'acide cinnamique ou du stilbène.* — Les résultats des mesures faites en vue de déterminer l'influence des concentrations de l'acide cinnamique ou du stilbène sont consignés dans les tableaux VI et VII, et résumés dans le tableau VIII.

. TABLEAU VI

Br 0,01-n; température 20°; filtre blanc; lampe de 300 bougies à 25 cm de distance;  
épaisseur de la cuve : 2,5 cm

Acide cinnamique 0,05-n			Acide cinnamique 0,025-n		
Temps (minutes)	cm <sup>3</sup> thiosulfate 0,01-n	k <sub>1</sub> · 10 <sup>5</sup>	Temps (minutes)	cm <sup>3</sup> thiosulfate 0,01-n	k <sub>1</sub> · 10 <sup>5</sup>
0	9,92	869	0	9,92	842
10	8,42	867	10	8,17	848
20	6,65	856	20	6,72	844
30	5,46	872	35	5,02	859
45	4,04	854	50	3,73	847
70	2,47		75	2,29	
Moyenne .....		863	Moyenne .....		850
2 <sup>e</sup> série .....		862	2 <sup>e</sup> série .....		852
Moyenne générale.....		862	Moyenne générale.....		851

Acide cinnamique 0,01-n			Acide cinnamique 0,005-n		
Temps (minutes)	cm <sup>3</sup> thiosulfate 0,01-n	k <sub>1</sub> · 10 <sup>5</sup>	Temps (minutes)	cm <sup>3</sup> thiosulfate 0,01-n	k <sub>1</sub> · 10 <sup>5</sup>
0	9,98	716	0	9,98	681
10	8,47	699	10	8,53	669
20	7,21	705	25	6,77	670
40	5,21	672	40	5,37	688
55	4,13	672	60	3,91	695
75	3,03		85	2,62	
Moyenne.....		693	Moyenne .....		680
2 <sup>e</sup> série .....		750	2 <sup>e</sup> série .....		715
Moyenne générale.....		722	Moyenne générale.....		698

TABLEAU VII

Br 0,01-n; température 20°; filtre bleu; lampe de 300 bougies, à 25 cm de distance;  
épaisseur de la cuve : 2,5 cm.

Stilbène 0,025-n			Stilbène 0,01-n			Stilbène 0,005-n		
Temps (minutes)	cm <sup>3</sup> thiosulfate 0,01-n	k <sub>1</sub> · 10 <sup>5</sup>	Temps (minutes)	cm <sup>3</sup> thiosulfate 0,01-n	k <sub>1</sub> · 10 <sup>5</sup>	Temps (minutes)	cm <sup>3</sup> thiosulfate 0,01-n	k <sub>1</sub> · 10 <sup>5</sup>
0	9,68	568	0	9,80	537	0	9,92	548
10	8,44	541	10	8,66	534	15	8,21	557
25	7,00	583	25	7,20	549	37	6,19	564
45	5,35	585	45	5,59	559	60	4,59	542
70	3,82	557	70	4,05	539	85	3,36	524
100	2,60		100	2,79		115	2,34	
Moyenne.....		567	Moyenne.....		543	Moyenne.....		547
2 <sup>e</sup> série .....		572	2 <sup>e</sup> série .....		542	2 <sup>e</sup> série .....		554
Moyenne générale...		569	Moyenne générale...		543	Moyenne générale...		550

TABLEAU VIII.

Acide cinnamique		Stilbène	
Concentrations	$k_1 \cdot 10^6$	Concentrations	$k_1 \cdot 10^5$
0,05-n	862	0,025-n	569
0,025-n	851	0,01-n	543
0,01-n	722	0,005-n	550
0,005-n	698		

On voit que la vitesse de la réaction est presque indépendante de la concentration de l'accepteur.

Des expériences ont été faites avec des solutions contenant un excès de brome (le double de la quantité équivalant à l'acide cinnamique ou au stilbène). Les résultats, consignés dans le tableau IX, montrent que le coefficient de la vitesse ne décroît d'abord que lentement et subit une brusque chute quand la presque totalité de l'accepteur est transformée en dibromure, soit quand la moitié du brome a disparu.

TABLEAU IX

Br 0,01-n ; température 20° ; filtre bleu ; lampe de 300 bougies, à 25 cm. de distance ;  
épaisseur de la cuve : 2,5 cm

Acide cinnamique 0,0025-n					
I			II		
Temps (minutes)	cm <sup>3</sup> thiosulfate 0,01-n	$k_1 \cdot 10^5$	Temps (minutes)	cm <sup>3</sup> thiosulfate 0,01-n	$k_1 \cdot 10^5$
0	9,94	699	0	9,91	712
10	8,48	700	10	8,41	667
25	6,66	537	25	6,68	605
45	5,20	29	40	5,42	127
85	5,06	4	60	5,11	
165	5,02	5			
225	4,98				

Stilbène 0,0025-n					
Temps (minutes)	cm <sup>3</sup> thiosulfate 0,01-n	$k_1 \cdot 10^5$	Temps (minutes)	cm <sup>3</sup> thiosulfate 0,01-n	$k_1 \cdot 10^5$
0	10,03	509	0	10,01	500
10	8,92	502	10	8,92	502
25	7,50	510	25	7,50	502
45	5,93	215	45	5,95	526
65	5,37	8	65	5,12	
145	5,22	8			
275	4,98				
285	4,98				

**Influence de l'intensité lumineuse.** — Le dispositif employé pour faire varier l'intensité lumineuse dans un rapport connu était le suivant. Entre la source de lumière et la solution était placé un grand disque noir animé d'un mouvement de rotation et dans lequel on avait enlevé soit quatre, soit deux secteurs de 45°. L'intensité lumineuse est réduite à la moitié de sa valeur dans le premier cas et au quart dans le second. Le disque était mû par un petit moteur électrique faisant environ 700 tours par minute. La durée des intermittences de la lumière était donc de l'ordre de  $\frac{1}{20}$  de seconde avec le disque à deux secteurs et de  $\frac{1}{40}$  avec le disque à quatre secteurs. Nous nous sommes assurés que dans ces conditions les choses se passent comme si l'intensité de la lumière était constante. La vitesse de la réaction ne change pas quand on diminue de moitié celle de la rotation du disque (tableau X bis).

Les mesures ont été faites dans des conditions où l'absorption est faible ou pratiquement totale. Pour la réaction du brome avec l'acide cinnamique (absorption totale), deux séries d'expériences ont été effectuées, l'une avec une lampe de 1 000 bougies, l'autre avec une lampe de 300 bougies, de telle sorte que l'intensité de la lumière a varié approximativement dans le rapport de 1 à 14.

Les résultats sont consignés dans les tableaux X, X bis, XI, XII, XIII et résumés dans le tableau XIV.

TABLEAU X

*Absorption pratiquement complète*

Br 0,01-n ; acide cinnamique 0,025-n ; température 20° ;  
filtre bleu ; lampe de 1 000 bougies, à 25 cm. de distance ; épaisseur de la cuve : 2,5 cm.

Intensité 1			Intensité 1/2			Intensité 1/4		
Temps (minutes)	cm <sup>3</sup> thiosulfate 0,01-n	k <sub>1</sub> . 10 <sup>5</sup>	Temps (minutes)	cm <sup>3</sup> thiosulfate 0,01-n	k <sub>1</sub> . 10 <sup>5</sup>	Temps (minutes)	cm <sup>3</sup> thiosulfate 0,01-n	k <sub>1</sub> . 10 <sup>5</sup>
0	10,00	1360	0	10,01	946	0	9,86	619
5	8,55	1390	10	8,05	949	10	8,55	608
15	6,20	1360	20	6,47	938	25	6,93	596
30	3,87	1310	35	4,68	942	40	5,64	604
45	2,46		50	3,38	912	60	4,27	616
	Moyenne....	1350	70	2,22		90	2,79	
	2 <sup>e</sup> série » ....	1370		Moyenne....	937		Moyenne....	609
	Moyenne générale..	1360		2 <sup>e</sup> série » ....	894		2 <sup>e</sup> série » ....	594
				Moyenne générale..	915		Moyenne générale..	601

TABLEAU X bis. — Lampe de 300 bougies

Intensité 1			Intensité 1/2		
Temps (minutes)	cm <sup>3</sup> thiosulfate 0,01-n	k <sub>1</sub> .10 <sup>5</sup>	Temps (minutes)	cm <sup>3</sup> thiosulfate 0,01-n	k <sub>1</sub> .10 <sup>5</sup>
0	11,58		0	11,55	
5	10,85	565	10	10,51	409
15	9,50	577	25	9,29	357
30	7,84	556	45	7,80	379
45	6,43	574	70	6,27	379
65	4,94	572	100	4,76	398
85	3,31	579	130	3,65	384
	Moyenne .....	570		Moyenne .....	384
	2 <sup>e</sup> série » .....	577		2 <sup>e</sup> série » .....	391
	Moyenne générale.....	573		Moyenne générale.....	387

Intensité 1/4 (Nombre de tours du disque par minute : 700)			Intensité 1/4 (Nombre de tours du disque par minute : 330)		
Temps (minutes)	cm <sup>3</sup> thiosulfate 0,01-n	k <sub>1</sub> .10 <sup>5</sup>	Temps (minutes)	cm <sup>3</sup> thiosulfate 0,01-n	k <sub>1</sub> .10 <sup>5</sup>
0	11,68		0	11,66	
10	11,01	256	25	10,05	258
30	9,85	241	45	8,92	259
55	8,55	246	80	7,21	263
85	7,13	252	110	6,01	263
120	5,86	252	150	4,69	269
160	4,62	258	190	3,66	269
200	3,58	276			
	Moyenne .....	254		Moyenne .....	263
	2 <sup>e</sup> série » .....	264		Moyenne générale : 261	

TABLEAU XI. — Absorption faible

Br 0,0025-n ; acide cinnamique 0,00625-n ; température 20° ;  
 filtre bleu ; lampe de 300 bougies, à 25 cm. de distance ; épaisseur de la cuve : 1 cm.

Intensité 1			Intensité 1/2			Intensité 1/4		
Temps (minutes)	cm <sup>3</sup> thiosulfate 0,0025-n	k <sub>3/2</sub> .10 <sup>5</sup>	Temps (minutes)	cm <sup>3</sup> thiosulfate 0,0025-n	k <sub>3/2</sub> .10 <sup>5</sup>	Temps (minutes)	cm <sup>3</sup> thiosulfate 0,0025-n	k <sub>3/2</sub> .10 <sup>5</sup>
0	11,37		0	11,45		0	11,16	
10	9,77	116	15	9,96	71	20	9,94	45
20	8,44	121	30	8,71	73	40	8,86	47
30	7,38	119	50	7,43	70	70	7,50	48
45	6,18	114	75	6,09	76	110	6,12	49
65	4,97	115	110	4,77	75	150	5,04	51
105	3,35	122	155	3,63	74	200	4,06	51
			205	2,76	77	260	3,17	54
	Moyenne....	118		Moyenne....	74		Moyenne....	50
	2 <sup>e</sup> série » .....	117		2 <sup>e</sup> série » .....	73		2 <sup>e</sup> série » .....	51
	Moyenne générale..	117		Moyenne générale..	73		Moyenne générale..	50

TABLEAU XII

*Absorption pratiquement complète*

Br 0,01-n ; stilbène 0,01-n ; température 20° ;  
 filtre bleu ; lampe de 300 bougies, à 25 cm. de distance ; épaisseur de la cuve : 2,5 cm.

Intensité 1			Intensité 1/2			Intensité 1/4		
Temps (minutes)	cm <sup>3</sup> thiosulfate 0,01-n	k <sub>1</sub> · 10 <sup>5</sup>	Temps (minutes)	cm <sup>3</sup> thiosulfate 0,01-n	k <sub>1</sub> · 10 <sup>5</sup>	Temps (minutes)	cm <sup>3</sup> thiosulfate 0,05-1	k <sub>1</sub> · 10 <sup>5</sup>
0	9,72	501	0	9,69	290	0	9,73	204
10	8,66	498	20	8,48	299	25	8,65	195
25	7,29	492	45	7,14	305	55	7,56	198
45	5,81	502	75	5,78	300	95	6,30	204
70	4,35	509	110	4,54	304	145	4,97	215
100	3,06	473	150	3,43	302	205	3,69	207
135	2,09		210	2,26		285	2,52	
Moyenne....		496	Moyenne....		300	Moyenne....		204
2 <sup>e</sup> série		481	2 <sup>e</sup> série		313	2 <sup>e</sup> série		208
Moyenne générale..		488	Moyenne générale..		307	Moyenne générale..		206

TABLEAU XIII

*Absorption faible*

Br 0,0025-n ; stilbène 0,00625-n ; température 20° ; filtre bleu ;  
 lampe de 300 bougies à 25 cm de distance ; épaisseur de la cuve : 1 cm.

Intensité 1			Intensité 1/2			Intensité 1/4		
Temps (minutes)	cm <sup>3</sup> thiosulfate 0,0025-n	k <sub>3/2</sub> · 10 <sup>5</sup>	Temps (minutes)	cm <sup>3</sup> thiosulfate 0,0025-n	k <sub>3/2</sub> · 10 <sup>5</sup>	Temps (minutes)	cm <sup>3</sup> thiosulfate 0,0025-n	k <sub>3/2</sub> · 10 <sup>5</sup>
0	9,26		0	9,71		0	9,73	
10	8,24	99	15	8,68	61	25	8,55	43
25	7,16	84	40	7,27	63	60	7,38	37
45	5,89	96	70	6,00	61	105	6,24	36
70	4,71	98	110	4,81	60	160	5,41	38
100	3,69	99	170	3,50	65	235	4,02	38
140	2,78	99	260	2,35	65	355	2,86	39
200	1,87	109						
Moyenne.....		98	Moyenne.....		63	Moyenne.....		39

TABLEAU XIV

Résumé

	Intensités	Acide cinnamique			
		Absorption pratiquement totale		Absorption faible	
		$k_1 \cdot 10^5$	Rapports	$k_3/2 \cdot 10^5$	Rapports
Lampe de 1 000 bougies	1	1 360	1,49 } 1,52 } 2,26	—	—
	1/2	915			
	1/4	601			
Lampe de 300 bougies	1	573	1,48 } 1,49 } 2,20	117	1,58 } 1,48 } 2,34
	1/2	387			
	1/4	260			
		Stilbène			
300 bougies	1	488	1,58 } 1,49 } 2,36	98	1,55 } 1,61 } 2,51
	1/2	307			
	1/4	206			

On voit que la vitesse de chacune des deux réactions varie à peu près proportionnellement à la racine carrée de l'intensité lumineuse. L'exposant de  $I_0$  dans la formule de la vitesse est un peu supérieur à 0,5. Il ne semble pas dépendre de l'intensité de la lumière.

**Influence de la température.** — Pour déterminer l'influence de la température, des mesures ont été faites à 0° et à 20°. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau XV.

Dans un intervalle de température pas trop étendu, les variations du coefficient de la vitesse d'une réaction sont représentées approximativement par une égalité de la forme :

$$\log \frac{k_1}{k_2} = b(t_1 - t_2)$$

Connaissant les valeurs de  $k_1$  et  $k_2$  de la constante de vitesse à deux températures  $t_1$  et  $t_2$ , il est aisé de calculer d'après cette égalité le coefficient thermique de la réaction, soit le rapport  $k_{t+10} : k_t$ . On obtient ainsi :

- (1) Acide cinnamique :  $k_0 = 98$ ,  $k_{20} = 581$ ; coefficient thermique 2,43.  
 (2) Stilbène :  $k_0 = 117$ ,  $k_{20} = 505$ ; coefficient thermique 2,08.

TABLEAU XV

Br 0,01-n ; filtre bleu ; lampe de 300 bougies, à 25 cm. de distance ; épaisseur de la cuve : 2,5 cm

Acide cinnamique 0,025-n

Température 20°			Température 0°		
Temps (minutes)	cm <sup>3</sup> thiosulfate 0,01-n	k <sub>1</sub> .10 <sup>5</sup>	Temps (minutes)	cm <sup>3</sup> thiosulfate 0,01-n	k <sub>1</sub> .10 <sup>5</sup>
0	11,39	591	0	11,72	107
5	10,64	603	30	10,88	101
15	9,26	583	80	9,68	92
30	7,57	597	140	8,53	92
50	5,75	605	210	7,35	101
70	4,35	562	290	6,10	97
100	2,95		400	4,77	
	Moyenne....	590		Moyenne.....	98
	Tableau X bis	573		2 <sup>e</sup> série	99
	Moyenne générale.....	581		Moyenne générale.....	98

Stilbène 0,01-n

0	9,79	517	0	10,03	121
10	8,69	489	60	8,49	127
25	7,34	511	120	7,12	115
45	5,80	524	190	5,91	106
70	4,29	489	270	4,86	120
100	3,06		370	3,68	110
	Moyenne.....	506	515	2,54	
	2 <sup>e</sup> série	505		Moyenne.....	117
	Moyenne générale.....	535		2 <sup>e</sup> série	118
				Moyenne générale.....	117

**Rendement quantique.** — Dans les deux réactions étudiées, le rendement quantique varie avec les conditions expérimentales. Il était cependant intéressant pour la théorie des phénomènes de connaître son ordre de grandeur dans les conditions où les vitesses des réactions ont été mesurées.

Ainsi que nous le verrons dans un instant, les expériences faites avec le filtre au sulfate de cuivre ammoniacal ne se prêtent pas au calcul du rendement. C'est pourquoi nous avons effectué, en vue de cette détermination, quelques mesures de la vitesse d'action du brome sur l'acide cinnamique avec les filtres « vert » et « violet » dont les compositions ont été données plus haut. Les résultats de ces mesures sont consignés dans le tableau XVI.

TABLEAU XVI

Br 0,01-n ; acide cinnamique 0,025-n  
température 20° ; lampe de 300 bougies, à 25 cm. de distance ; épaisseur de la cuve 2,5 cm.

Filtre « violet »			Filtre « vert »			Filtre « bleu »		
Temps (minutes)	cm <sup>3</sup> thiosulfate 0,01-n	k <sub>1</sub> .10 <sup>5</sup>	Temps (minutes)	cm <sup>3</sup> thiosulfate 0,01-n	k <sub>1</sub> .10 <sup>5</sup>	Temps (minutes)	cm <sup>3</sup> thiosulfate 0,01-n	k <sub>1</sub> .10 <sup>5</sup>
0	9,88		0	9,90		0	9,89	
10	8,89	458	10	8,72	551	10	8,47	673
30	7,24	446	25	7,25	534	25	6,72	670
55	5,63	437	45	5,66	535	45	4,92	677
80	4,40	426	70	4,23	506	65	3,61	672
115	3,13	422						
	Moyenne....	438		Moyenne....	531		Moyenne....	673
	2 <sup>e</sup> série » ....	432		2 <sup>e</sup> série » ....	565		2 <sup>e</sup> série » ....	703
	Moyenne générale..	435		Moyenne générale..	547		Moyenne générale..	688

La détermination de la quantité de lumière reçue et absorbée par la solution a été faite au moyen d'une pile thermo-électrique et en prenant comme base de comparaison le rayonnement de la lampe Heiner-Altneck. D'après les mesures d'Angström <sup>(1)</sup>, la quantité d'énergie rayonnante que cette lampe envoie par seconde sur une surface d'un centimètre carré, placée à une distance de 100 cm. et orientée normalement à la direction des rayons lumineux, est égale à  $2,15.10^{-5}$  cal.-gr. En prenant ce nombre comme base, nous avons trouvé que les quantités de lumière qui traversent les différents filtres utilisés et sont reçues par une surface d'un centimètre carré située à une distance de 25 cm. de la lampe de 300 bougies, sont exprimées par les nombres suivants :

Filtre « violet »	$0,35.10^{-5}$ cal.-gr.
» « vert »	$1,35.10^{-5}$ »
» « bleu »	$21,3.10^{-5}$ »

Ces données permettent de calculer le rendement.

*Filtre « violet »*. — La cuve ayant une épaisseur de 2,5 cm, la quantité de lumière reçue et absorbée en 10 minutes par 10 cm<sup>3</sup> de la solution est égale à :

$$0,35.10^{-5} \times 4 \times 600 = 0,84.10^{-2} \text{ cal.-gr.}$$

Le filtre « violet » laisse passer la zone spectrale comprise entre 410 mμ et 460 mμ. On peut donc prendre comme longueur d'onde moyenne 435 mμ. D'autre part, le

(1) Voir CROWLSON, *Traité de physique*, t. II, p. 447.

produit  $Nh\nu$ , dans lequel  $N$  est le nombre d'Avogadro  $60,7 \cdot 10^{22}$ , et que nous représenterons par  $W$ , est donné en cal.-gr. par la relation :

$$W = 28500 : \lambda_{(\mu)}$$

Pour  $\lambda = 0,435\mu$ , on a donc :

$$W = 28500 : 0,435 = 63300 \text{ cal.-gr.}$$

Si chaque quantum de lumière provoquait la transformation d'une molécule de brome, la quantité de brome qui disparaîtrait en 10 minutes dans  $10 \text{ cm}^3$  de la solution serait égale à :

$$(0,84 \cdot 10^{-2}) : 63300 = 1,33 \cdot 10^{-7} \text{ mol.-gr.}$$

En réalité, la quantité de brome qui s'est transformée au début de la réaction pendant le premier intervalle de 10 minutes (tableau XVI), est égale à :

$$\frac{0,99 \cdot 10^{-2}}{2 \times 1000} = 49 \cdot 10^{-7} \text{ mol.-gr.}$$

Le rendement quantique est donc égal à :

$$49 : 1,33 = \underline{36}.$$

*Filtre « vert ».* — Ce filtre laisse passer la région spectrale comprise entre 557 et  $475 \mu$ . Pour la longueur d'onde moyenne  $0,516\mu$ , on a :

$$W = 28500 : 0,516 = 55200 \text{ cal.-gr.}$$

La quantité de lumière absorbée par  $10 \text{ cm}^3$  de la solution en 10 minutes est égale à :

$$1,35 \cdot 10^{-5} \times 4 \times 600 = 3,24 \cdot 10^{-2} \text{ cal.-gr.}$$

D'après la loi de l'équivalence, la quantité de brome transformée pendant ce temps, dans ce volume, devrait être :

$$(3,24 \cdot 10^{-2}) : 55200 = 6,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol.-gr.,}$$

tandis qu'elle est en réalité (tableau XVI), au début de la réaction égale à :

$$\frac{1,18 \cdot 10}{2 \times 1000} = 59 \cdot 10^{-7} \text{ mol.-gr.}$$

Le rendement quantique est donc :

$$59 : 6 = \underline{10}.$$

Il est clair que ces rendements n'ont qu'une signification très relative et qu'ils prendraient de tout autres valeurs dans d'autres conditions expérimentales. D'après les lois qui régissent l'influence de la concentration du brome et celle de l'intensité

lumineuse sur la vitesse de la réaction, les rendements varient, quand l'absorption est totale, proportionnellement à la concentration du brome et en raison inverse de la racine carrée de l'intensité. C'est ainsi que la valeur relativement faible du rendement obtenue pour la lumière verte est due pour une large part au fait que la quantité de lumière qui traverse le filtre « vert » est notablement plus grande que celle qui traverse le filtre « violet ». Le rapport de ces deux quantités de lumière est égal à  $1,35 : 0,35 = 3,9$ . Celui des nombres de quanta est égal à 3,9 multiplié par le quotient des longueurs d'onde, soit approximativement :

$$3,9 \cdot \frac{516}{435} = 4,63.$$

Puisque le rendement varie en raison inverse de la racine carrée de l'intensité lumineuse, la valeur trouvée, pour la lumière verte, serait à peu près doublée et deviendrait égale à 20 environ, si le filtre « vert » laissait passer la même quantité de lumière que le filtre « violet ».

Le filtre au sulfate de cuivre ammoniacal laisse passer environ 60 fois plus d'énergie rayonnante que le filtre « violet ». On pourrait donc s'attendre à ce que la vitesse soit, toutes choses égales d'ailleurs, environ huit fois plus grande avec le premier qu'avec le second. En réalité, on obtient, avec les deux filtres, des vitesses peu différentes (tableau XVI), ce qui semble indiquer un minimum très marqué de la sensibilité photochimique dans le bleu. Cela est cependant peu vraisemblable, et d'autant moins que la même anomalie a été observée aussi dans l'action de l'iode sur l'oxalate de potassium. La solution de sulfate de cuivre ammoniacal laisse très probablement passer à côté des rayons bleus des radiations infra-rouges inactives. Cette hypothèse explique en même temps la grande intensité du rayonnement qui traverse le filtre « bleu » et sa faible activité chimique. Nous n'avons pas trouvé dans la bibliographie des données sur le spectre d'absorption infra-rouge de la solution de sulfate de cuivre ammoniacal.

Remarquons enfin que dans les mêmes conditions expérimentales les vitesses d'addition du brome à l'acide cinnamique ou au stilbène ne sont pas très différentes. Le rendement quantique est donc aussi à peu près le même dans les deux réactions.

### III. — DISCUSSION ET INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS

Les deux réactions du brome avec l'acide cinnamique et avec le stilbène suivent les mêmes lois. Leurs vitesses sont exprimées approximativement par les relations suivantes :

$$-\frac{d[\text{Br}_2]}{dt} = k_{3/2} \cdot I_0^{1/2} [\text{Br}_2]^{3/2} \quad (\text{absorption faible})$$

et

$$-\frac{d[\text{Br}_2]}{dt} = k_1 \cdot I_0^{1/2} [\text{Br}_2] \quad (\text{absorption totale})$$

En réalité, les vitesses croissent un peu plus rapidement que la racine de l'intensité lumineuse (1) et elles ne sont pas rigoureusement indépendantes de la concentration de l'accepteur. Quand la concentration de l'acide cinnamique varie de 0,005 à 0,05- $n$ , soit dans le rapport de 1 à 10, la constante de vitesse (absorption totale) croît de 698 à 862, soit de 20 % environ. La variation est plus faible encore dans le cas du stilbène. Ce n'est que lorsque la presque totalité de l'accepteur a disparu que la constante de la vitesse diminue brusquement (tableau IX).

Dans la plupart des mesures où l'absorption était presque totale (Br 0,01- $n$  et épaisseur de la cuve 2,5 cm) la constante  $k_1$  n'a pas varié notablement pendant le cours de la réaction. Or nous avons vu qu'en raison du fait que l'absorption n'est pas tout à fait complète, on devrait s'attendre à une décroissance du coefficient  $k_1$  atteignant presque 10 %. Il faut en conclure que si l'absorption était vraiment totale, on observerait un faible accroissement de  $k_1$  pendant la réaction ou, en d'autres termes, que l'ordre de la réaction serait dans ces conditions d'ordre un peu inférieur à l'unité. Un accroissement de  $k_1$  a été effectivement observé dans les expériences où la couche absorbante atteignait 10 centimètres, mais cet accroissement est d'environ 50 %, donc bien supérieur à ce qu'on pouvait attendre d'après ce qui précède. Il y a donc un autre facteur qui intervient. Nous y reviendrons dans un instant.

Les coefficients thermiques, 2,43 pour l'acide cinnamique (entre 0° et 20°), et 2,08 pour le stilbène, sont parmi les plus élevés qui aient été observés dans des réactions photochimiques. Pour l'acide cinnamique Plotnikow a trouvé un nombre beaucoup plus faible (1,41 entre 1° et 19°). Nous croyons cependant être tout à fait sûr de nos résultats qui ont été vérifiés dans plusieurs séries de mesures dont les résultats ne sont pas donnés dans cette thèse et qui ont conduit à des valeurs concordantes. La prétendue règle de Plotnikow suivant laquelle les réactions photochimiques dans lesquelles intervient un hâlogène auraient toutes un coefficient thermique voisin de 1,4 se trouve donc, une fois de plus, en défaut.

Ainsi que nous l'avons rappelé au début, Plotnikow ainsi que Padoa et M<sup>lle</sup> Vita ont observé que dans l'action du brome sur l'acide cinnamique la somme des effets produits par plusieurs rayons de différentes longueurs d'onde agissant isolément, est supérieure à l'effet qu'ils produisent en agissant ensemble. Nos résultats donnent l'explication de ce fait. On ne peut s'attendre, en effet, à une simple additivité des actions des différentes radiations que si l'effet de chacune d'elles varie proportionnellement à l'intensité lumineuse, ce qui n'est pas le cas ici.

---

(1) Notons que nos résultats concernant l'influence de l'intensité lumineuse ne concordent pas avec ceux qui ont été obtenus par M. Padoa et M<sup>lle</sup> Vita (*loc. cit.*). Ces expérimentateurs ont opéré avec des solutions de brome beaucoup plus concentrées que les nôtres (Br, 0,24 et 0,7  $n$  au lieu de 0,01  $n$ ). D'après leurs mesures, la vitesse de l'addition du brome à l'acide cinnamique varie proportionnellement à l'intensité lumineuse quand on place la lampe successivement à des distances de 31, 38 et 100 centimètres de la cuve à réaction, mais non plus quand cette distance varie de 31 à 55 ou à 71,5 cm. Des expériences faites avec le chloroforme comme dissolvant ont aussi donné des résultats irréguliers. M. Padoa et M<sup>lle</sup> Vita n'ont pas étudié l'influence de la concentration du brome, ni celle de l'accepteur et dans chacune de leurs expériences, ils n'ont effectué que deux titrages et n'ont ainsi mesuré que la vitesse de la réaction à son début.

Considérons deux flux lumineux de même longueur d'onde d'intensités  $I_1$  et  $I_2$ . Puisque l'effet photochimique croît proportionnellement à la racine carrée de l'intensité lumineuse, les vitesses  $v_1$  et  $v_2$  produites par chacun des flux agissant isolément et la vitesse  $V$  obtenue dans leur action simultanée, sont exprimées par les relations :

$$v_1 = \sqrt{k \cdot I_1}, \quad v_2 = \sqrt{k \cdot I_2} \quad \text{et} \quad V = \sqrt{k \cdot I_1 + k \cdot I_2} = \sqrt{k(I_1 + I_2)}.$$

Si les deux flux lumineux n'ont plus la même longueur d'onde, le coefficient de proportionnalité  $k$  n'a plus la même valeur pour chacun d'eux, mais leurs effets photochimiques doivent sans doute se composer de la même manière. Les formules précédentes deviennent donc :

$$v_1 = \sqrt{k_1 \cdot I_1}, \quad v_2 = \sqrt{k_2 \cdot I_2} \quad \text{et} \quad V = \sqrt{k_1 \cdot I_1 + k_2 \cdot I_2}$$

On voit immédiatement que  $V$  est inférieur à  $v_1 + v_2$ .

**Processus des deux réactions photochimiques étudiées.** — Bien que la cinétique des deux réactions étudiées soit inattendue, elle peut s'expliquer par un processus relativement simple.

Le fait que la vitesse croît proportionnellement à la racine carrée de l'intensité lumineuse indique nettement que la lumière a pour effet primaire de dissocier les molécules de brome :



Il faut admettre qu'ensuite un atome de brome s'unit à une molécule de l'accepteur  $A$  pour former un composé monobromé instable :



Ce composé monobromé réagit lui-même avec une molécule  $\text{Br}_2$  en donnant le composé dibromé et en libérant un atome de brome, suivant l'équation :



Ces deux réactions (2) et (3) se répètent plusieurs fois, ce qui explique le rendement quantique très supérieur à la valeur théorique calculée d'après la loi de l'équivalence. Ces « chaînes » de réactions, comparables à celles qui ont été imaginées par MM. Berthoud et Bellenot pour rendre compte de la cinétique de l'action du brome ou de l'iode sur l'oxalate de potassium, ne sont pas sans fin, car les atomes  $\text{Br}$  ou les molécules  $\text{ABr}$  réagissent aussi sans se régénérer mutuellement. L'hypothèse qui, à première vue, semble la plus probable est que leur disparition résulte des réactions suivantes :



En réalité il est nécessaire, pour rendre compte des faits observés, d'admettre que la réaction dans laquelle les molécules actives sont supprimées se produit entre

deux molécules du composé ABr (1). Nous représenterons cette réaction par le schéma :



sans préciser pour l'instant la nature du produit X, auquel nous reviendrons.

Remarquons enfin qu'il y a lieu d'admettre qu'un certain nombre des molécules ABr se dissocient avant de réagir avec une molécule de brome :



Cette dernière réaction n'a d'ailleurs pas pour effet de modifier le phénomène global et on pourrait en faire abstraction ici (2).

Considérons d'abord le cas où l'absorption de la lumière est faible. Sous l'action des rayons absorbés un état stationnaire s'établit dans lequel le brome atomique Br et le composé ABr se forment et disparaissent avec la même vitesse. En appliquant la loi de Grotthus-Draper au phénomène primaire produit par la lumière et celle de l'action de masse aux réactions secondaires, on obtient les égalités suivantes, qui déterminent l'état stationnaire.

$$(I) \quad \frac{d[\text{Br}]}{dt} = k_1 \cdot i \cdot I_0 [\text{Br}_2] - k_2[\text{A}] [\text{Br}] + k_3[\text{ABr}] [\text{Br}_2] + k_4[\text{ABr}] = 0$$

$$(II) \quad \frac{d[\text{ABr}]}{dt} = k_2 [\text{A}] [\text{Br}] - k_3[\text{ABr}] [\text{Br}_2] - k_4[\text{ABr}]^2 - k_5[\text{ABr}] = 0.$$

Par addition de ces égalités on obtient :

$$(III) \quad k_1 \cdot i \cdot I_0 \cdot [\text{Br}_2] = k_4[\text{ABr}]^2$$

et

$$[\text{ABr}] = \sqrt{\frac{k_1 \cdot i}{k_4} \cdot I_0}^{1/2} [\text{Br}_2]^{1/2}.$$

(1) Un calcul analogue à celui qui est donné plus loin conduit aux conclusions suivantes, si l'absorption de la lumière est faible.

a) Si la disparition des atomes Br ou des molécules ABr se fait d'après l'équation  $2\text{Br} \rightarrow \text{Br}_2$ , la vitesse de la réaction est donnée par la relation :

$$-\frac{d[\text{Br}_2]}{dt} = k \cdot I_0^{1/2} [\text{A}] [\text{Br}_2]^{1/2}.$$

b) Si cette disparition se fait d'après l'équation  $\text{ABr} + \text{Br} \rightarrow \text{ABr}_2$ , l'expression de la vitesse devient

$$-\frac{d[\text{Br}_2]}{dt} = k \cdot I_0^{1/2} [\text{A}]^{1/2} [\text{Br}_2].$$

Ni l'une ni l'autre de ces deux formules ne concordent avec la relation trouvée expérimentalement.

(2) Cette réaction joue au contraire un rôle important dans l'addition du brome au nitrile  $\alpha$ -phénylcinnamique qui a été étudiée par M. Nicolet, dont les recherches seront publiées prochainement.

La vitesse de la réaction serait ainsi donnée par la formule :

$$-\frac{d[\text{Br}_2]}{dt} = k_3[\text{ABr}][\text{Br}_2] = k_3 \sqrt{\frac{k_1 \cdot i}{k_4}} \cdot I_0^{1/2} [\text{Br}_2]^{3/2}$$

ou en simplifiant :

$$(IV) \quad -\frac{d[\text{Br}_2]}{dt} = k_{3/2} \cdot I_0^{1/2} [\text{Br}_2]^{3/2} \quad (\text{Faible absorption}).$$

Cette relation correspond à celle qui a été trouvée empiriquement. Quand l'absorption de la lumière est totale, l'égalité III devient :

$$(III') \quad k_1 \cdot I_0 = k_4 [\text{ABr}]^2.$$

On en tire :

$$[\text{ABr}] = \sqrt{\frac{k_1}{k_4}} \cdot I_0^{1/2}$$

et

$$(IV') \quad -\frac{d[\text{Br}_2]}{dt} = k_3[\text{ABr}][\text{Br}_2] = k_3 \sqrt{\frac{k_1}{k_4}} \cdot I_0^{1/2} [\text{Br}_2] = k_1 \cdot I_0^{1/2} [\text{Br}_2].$$

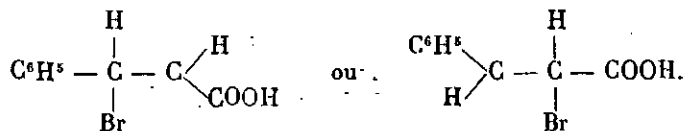
(Absorption totale)

Cette formule concorde aussi avec celle qui a été trouvée empiriquement.

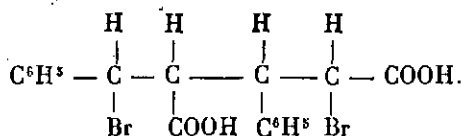
Nous avons vainement cherché un autre processus qui rende également compte des faits observés. L'hypothèse que la disparition des molécules actives résulte d'une réaction entre deux molécules ABr (réaction 4) peut sembler au premier abord peu vraisemblable. Il n'en est rien cependant. Il y a, quant à la nature du produit qui prend naissance dans cette réaction, plusieurs possibilités. On peut supposer :



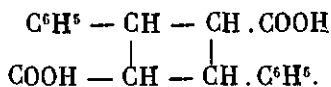
Les réactions *a* et *b* ne sont pas probables, tandis que l'on s'expliquerait aisément qu'il y ait une polymérisation, ainsi que l'expriment les deux dernières équations. La molécule du dérivé bromé intermédiaire contient sans doute un atome de carbone trivalent. Celui de l'acide cinnamique serait ainsi représenté par l'une des formules :



Il est clair que de telles molécules doivent avoir une tendance à se combiner en formant un composé tel que :



Il est possible que ce corps se décompose en brome et acide  $\alpha$ -truxillique :



Il est à remarquer que l'acide  $\alpha$ -truxillique se forme dans l'action de la lumière sur l'acide cinnamique solide (Riiber <sup>(1)</sup>, Ciamician et Silber <sup>(2)</sup>). Dans nos expériences en lumière bleue dans lesquelles le rendement quantique était de 36 molécules environ, il ne devrait se former qu'une molécule du corps polymère pour 36 molécules du simple produit d'addition dibromé  $\text{ABr}_2$ . Il n'est pas facile dans ces conditions de mettre en évidence sa formation. Les quelques essais que nous avons tentés dans ce sens n'ont pas conduit à des résultats concluants et devraient être repris.

Quoique le processus que nous venons d'exposer rende compte des lois essentielles qui régissent la marche des deux réactions étudiées, il ne faut pas oublier que les formules IV et IV' n'expriment qu'approximativement les faits observés et que dans certaines expériences s'est manifestée l'influence catalytique d'une impureté contenue dans le dissolvant. Il faudrait donc admettre qu'à côté des réactions que nous avons admises et qui sont les plus importantes, d'autres, que nous n'avons pas envisagées ou que nous avons supposées négligeables, interviennent aussi, mais n'ont qu'un rôle secondaire.

L'accroissement de la constante  $k_1$  qui se manifeste quand la couche absorbante a une grande épaisseur tient sans doute à une tout autre cause.

Il a été observé dans l'action de l'iode sur l'oxalate de potassium que la vitesse, quand l'absorption est complète, n'est pas indépendante de la concentration de l'iode, comme on pourrait s'y attendre, mais varie en raison inverse de la racine carrée de cette concentration. Ce phénomène a reçu une explication fondée sur le fait que la vitesse de la réaction, dans chaque élément de volume, croît proportionnellement à la racine carrée de la quantité de lumière absorbée. Si on double la concentration, le volume  $V_r$  dans lequel se fait l'absorption diminue de moitié. D'autre part, la vitesse moyenne de la réaction dans ce volume est rendue  $\sqrt{2}$  fois plus grande. Ainsi, en définitive, la quantité totale de matière transformée pendant un temps donné devient  $\sqrt{2}$  fois plus faible <sup>(3)</sup>. Cette explication suppose que les atomes d'iode se recombinent entre eux dans le voisinage immédiat du lieu où ils se sont formés et que leur répartition dans la solution n'est pas rendue uniforme par les courants de convection.

Il était intéressant de chercher si le même phénomène se manifeste dans les réactions du brome avec l'acide cinnamique ou le stilbène. C'est en vue de le vérifier que nos expériences avec la cuve de 10 centimètres d'épaisseur ont été faites. L'accroissement de la constante observé dans ces conditions était donc attendu. En réalité, le cas n'est pas ici exactement le même qu'avec l'iode et l'oxalate. La vitesse, dans

<sup>(1)</sup> RIIBER, *Ber.*, 35, 2908 (1902).

<sup>(2)</sup> CIAMICIAN et SILBER, *Ber.*, 35, 4129 (1902).

<sup>(3)</sup> Pour un calcul plus rigoureux, voir *J. Chim. phys.*, 21, 335 (1924).

chaque élément de volume, croît, pour une intensité lumineuse donnée, proportionnellement à la puissance  $3/2$  de la concentration du brome. Si on double cette concentration, le volume  $V$  dans lequel se fait l'absorption est diminué de moitié, d'autre part la vitesse moyenne de la réaction dans ce volume devient  $2^{3/2}$  fois plus rapide. La quantité totale de matière transformée devient donc  $\sqrt{2}$  fois plus grande. L'ordre de la réaction relativement au brome devrait donc décroître et tendre vers 0,5 quand on augmente de plus en plus la concentration ou l'épaisseur de la cuve contenant la solution. Les variations du coefficient  $k_1$  dans les expériences faites avec la cuve de 10 centimètres indiquent bien que dans ces conditions l'ordre de la réaction est notablement inférieur à l'unité, toutefois, la valeur 0,5 n'a pas été atteinte.

Nous avons déjà relevé le fait que la faible valeur du rendement quantique obtenue en lumière verte, comparée à celle qui a été trouvée pour la lumière violette (36), tient pour une part à ce que le filtre « vert » laisse passer plus de lumière que le filtre « violet ». Toutefois même si on fait la correction nécessaire, on n'obtient pas le même nombre pour les deux couleurs. Pour des intensités lumineuses égales, les effets photochimiques seraient entre eux approximativement dans le rapport de 36 à 20. L'activité des radiations décroît donc avec la longueur d'onde, comme dans beaucoup d'autres réactions photochimiques. Il n'y a d'ailleurs aucune raison de penser que dans nos deux réactions le processus varie avec la couleur de la lumière qui agit. D'autre part, il est vraisemblable que la longueur des « chaînes » de réactions successives qui suivent la dissociation des molécules de brome dépende de la longueur des ondes lumineuses qui ont produit cette dissociation. La cause des variations du rendement avec la fréquence doit être cherchée dans le phénomène photochimique primaire. Il est vraisemblable que les molécules activées par la lumière peuvent, avant de se dissocier, perdre une partie de leur énergie dans leurs collisions avec d'autres molécules. Si le quantum absorbé est grand la molécule conserve son activité chimique et sa faculté de se dissocier après avoir ainsi cédé une partie de son énergie. Si le quantum est plus faible, l'énergie interne de la molécule devient rapidement inférieure à la valeur critique au-dessous de laquelle la dissociation n'est plus possible. Le pour cent des molécules actives qui retournent à l'état normal sans se dissocier doit donc être d'autant plus élevé que la fréquence des rayons actifs est plus faible.

Il est vraisemblable que nous avons là une cause très générale de la diminution du rendement quantique avec la fréquence de la lumière.

## RÉSUMÉ.

Les vitesses de l'addition du brome à l'acide cinnamique et au stilbène ont été mesurées à l'obscurité et sous l'action de la lumière.

Les expériences relatives aux réactions obscures ont donné des résultats irréguliers, dont il n'est pas possible de tirer des conclusions précises.

L'étude des réactions photochimiques a conduit aux résultats suivants :

Les deux réactions étudiées suivent les mêmes lois.

La vitesse de chacune d'elles est approximativement :

1° proportionnelle à la racine carrée de l'intensité lumineuse ;

2° indépendante de la concentration de l'accepteur ;

3° proportionnelle à la concentration du brome, quand l'absorption de la lumière est totale ;

4° proportionnelle à la puissance  $3/2$  de la concentration du brome, quand l'absorption de la lumière est faible.

Le nombre des molécules  $Br_2$  transformées par chaque quantum de lumière absorbé varie suivant les conditions expérimentales. Il est à peu près le même pour les deux réactions étudiées. Il a atteint dans nos expériences la valeur 36 pour la lumière violette et 10 pour la lumière verte.

Le coefficient thermique est égal à 2,4 pour la réaction avec l'acide cinnamique et à 2,1 pour la réaction avec le stilbène (entre 0° et 20°). Le nombre 1,4 trouvé par Plotnikow pour la première de ces réactions est certainement trop faible.

Un processus a été imaginé qui permet de rendre compte des faits observés.

## DEUXIÈME PARTIE

### ACTION DU BROME SUR L'ALCOOL ÉTHYLIQUE

#### INTRODUCTION

La cinétique de l'action du brome sur l'alcool éthylique, dans l'obscurité, a été soigneusement étudiée par Bugarszki (1). La réaction se fait en deux phases :



La deuxième de ces deux réactions est très rapide par rapport à la première et c'est, par conséquent, celle-ci qui règle l'allure de la transformation. Il y a toujours aussi formation d'acétate d'éthyle, mais ce n'est là qu'un phénomène secondaire dont on peut faire abstraction dans l'étude de la cinétique de l'oxydation.

D'après les mesures de Bugarszki, la vitesse de cette oxydation est proportionnelle à la concentration du brome et à celle de l'alcool. L'acide bromhydrique qui prend naissance a une action retardatrice. On sait que ce corps forme avec le brome le complexe  $\text{Br}^3\text{H}$  et que l'équilibre qui s'établit :



est déterminé par l'égalité :

$$[\text{BrH}] \cdot [\text{Br}^2] = K \cdot [\text{Br}^3\text{H}].$$

D'après Bugarszki, la vitesse de l'action du brome sur l'alcool varie en raison inverse de la concentration de  $\text{BrH}$ , quand cet acide est en grand excès, ce qui indiquerait que le brome moléculaire seul réagit avec l'alcool, à l'exclusion des molécules  $\text{Br}^3\text{H}$  ou des ions  $\text{Br}^3$ .

---

(1) BUGARSZKI, *Zeit. f. phys. Chem.*, **38**, 561 (1901); **48**, 63 (1904); **71**, 705 (1910).

Nous avons étudié cette réaction sous l'action de la lumière. Le phénomène s'est révélé plus complexe que nous ne l'avions prévu et nos recherches laissent plusieurs questions irrésolues.

Pour des raisons qui seront indiquées dans la suite, nous avons fait également quelques mesures de la vitesse de réaction dans l'obscurité.

#### SUBSTANCES EMPLOYÉES

Le bromure de potassium a été purifié par plusieurs cristallisations, et le brome de la même manière que dans nos expériences sur l'action de ce corps avec l'acide cinnamique et le stilbène.

L'alcool (Kahlbaum) a été redistillé deux fois. Il contenait cependant encore des traces d'une impureté donnant lieu à une anomalie. Dans l'étude du phénomène photochimique, nous avons observé régulièrement au début de la réaction un coefficient de vitesse notablement trop élevé. Nos solutions ne contenant que très peu de brome comparativement à la quantité d'alcool (au plus une molécule  $\text{Br}^2$  pour 800 molécules d'alcool), il suffisait de très faibles traces d'une impureté facilement oxydable pour produire cette anomalie. Pour l'éviter nous avons simplement exposé la solution à la lumière pendant quelques instants (5 à 10 minutes) avant le premier titrage dont il a été tenu compte.

#### DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL

Les mesures ont été effectuées toutes à  $0^\circ$ .

Pour l'étude de la réaction thermique, les solutions étaient placées dans des flacons en verre à bouchons rodés, entourés de toile noire, plongés dans un grand bac rempli de glace et enfermé dans une caisse garnie de matières isolantes.

Pour les expériences relatives à la réaction photochimique, le dispositif était le même que dans nos recherches sur la réaction entre le brome et l'acide cinnamique. Ces expériences ont été faites pour la plupart en lumière blanche avec une lampe Philip's de 1 500 bougies placée à 25 centimètres de la cuve à réaction. Entre cette dernière et la lampe était placée une cuve à faces parallèles, d'un centimètre d'épaisseur, contenant de l'eau constamment renouvelée et destinée à absorber la plus grande partie des rayons infrarouges. La cuve à réaction avait également une épaisseur d'un centimètre.

#### TITRAGES

La marche de la réaction était suivie par titrages. A intervalles de temps convenables, on prélevait, au moyen d'une pipette, 10 centimètres cubes de la solution qu'on laissait couler dans une solution de  $\text{IK}$  en excès. L'iode libéré était titré par le thiosulfate avec l'amidon comme indicateur.

A zéro degré, la tension des vapeurs du brome, pour nos solutions contenant une grande quantité de bromure, est assez faible pour que l'on puisse, en prenant quelques précautions, éviter les pertes par évaporation. Pour plus de sûreté et pour réduire à un minimum les variations de volume résultant d'une élévation de la température, la partie renflée de la pipette était entourée d'un manchon contenant de la glace.

Ainsi que Berthoud et Belletot<sup>(1)</sup> l'ont déjà signalé, il y a avantage, quand la concentration du brome est faible, à opérer le titrage en solution légèrement acide. Voici brièvement résumées quelques observations faites à ce sujet.

Quand on titre en solution neutre l'iode mis en liberté par le brome, on observe trop tôt le virage, mais la coloration bleue réapparaît peu à peu. Pour obtenir un virage définitif, il faut encore ajouter plusieurs fois une petite quantité de thiosulfate.

Deux solutions de IK 0,1-n et de brome approximativement 0,0075-n ont été mélangées (rapport des volumes 1:10), puis le mélange a été titré après différents intervalles de temps. Les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

1 <sup>re</sup> série		2 <sup>e</sup> série	
Temps	cm <sup>3</sup> de thios. 0,01-n	Temps	cm <sup>3</sup> de thios. 0,01-n
1 min. ....	6,50 1 <sup>er</sup> virage	1 min.	7,42 1 <sup>er</sup> virage
10 » .....	6,78 »	8 »	7,63 »
20 » .....	6,79 »	12 »	7,63 »
60 » .....	6,85 virage définitif	13 » (3 g. ClH <sub>2</sub> n)	8,04 virage définitif
62 » (ajouté 3 gouttes HCl <sub>2</sub> n)....	6,83 »	14 » »	8,00 »

D'autre part, une solution de brome à peu près 0,01-n a été titrée en solution neutre ou après addition d'un acide. Les résultats ont été les suivants :

	cm <sup>3</sup> de thios. 0,01-n
10 cm <sup>3</sup> solut. Br <sup>2</sup> .....	8,15 1 <sup>er</sup> virage
» » » + 2,5 cm <sup>3</sup> HCl <sub>2</sub> n.....	8,60 virage définitif
» » » .....	7,90 1 <sup>er</sup> virage
» » » + 1,0 cm <sup>3</sup> HCl <sub>2</sub> n.....	8,60 virage définitif
» » » + 0,1 .....	8,60 » »

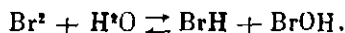
On voit qu'en solution neutre, on n'obtient d'emblée un virage définitif que si on laisse préalablement reposer la solution (mélange de Br<sup>2</sup> et de IK), pendant un

(1) BERTHOUD et BELLENOT, *J. Ch. phys.*, 21, 312 (1924).

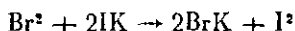
vingtaine de minutes tandis qu'en solution acide on peut titrer immédiatement sans voir réapparaître la coloration bleue une fois qu'elle a disparu.

Ces phénomènes doivent sans doute s'expliquer de la manière suivante.

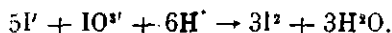
Dans l'eau de brome, il se produit un équilibre représenté par le schéma :



Quand on ajoute de l'iodure de potassium, on a les réactions :



Cette seconde réaction est suivie d'une troisième :



En solution non acidulée la réaction IV est lente et si on titre immédiatement on ne détermine que la quantité d'iode mise en liberté par la réaction II. Si on ajoute un acide, on accélère la réaction IV et la totalité de l'iode correspondant à  $\text{I}^2$  et BrOH est très rapidement libérée.

La comparaison entre les quantités de thiosulfate nécessaires pour produire le premier virage dans un titrage immédiat en solution neutre ou pour produire le virage définitif (titrage immédiat en solution acide ou en solution neutre après un temps suffisant), permet de se faire une idée de la quantité de BrOH contenue dans les solutions de brome. D'après les chiffres des tableaux précédents on voit que cette quantité, dans les solutions étudiées, atteint presque le 10 % de la quantité totale de brome titrable.

Il est à remarquer que les solutions de brome plus concentrées, par exemple 1-2 N peuvent être titrées facilement sans addition d'acide. Cela se conçoit à peu près ce qui précède. En appliquant la loi d'action de masse à l'équilibre I, on voit immédiatement que la proportion de brome qui est à l'état de BrOH va en croissant avec la concentration du brome. D'autre part, la vitesse de la réaction IV est naturellement beaucoup plus rapide en solution concentrée qu'en solution diluée.

Notons enfin que dans nos expériences, il y a formation de BrII et que, par conséquent, l'addition d'un acide n'est utile que dans les premiers titrages.

#### RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Les expériences ont été faites à 0° pour diminuer autant que possible la vitesse de la réaction thermique par rapport à celle du phénomène photochimique. La mesure de ces vitesses n'était cependant pas négligeable relativement à la seconde. Pour obtenir l'effet photochimique réel, il était donc nécessaire d'apporter une

correction aux résultats des mesures. C'est en vue de cette correction que nous avons effectué quelques déterminations de la vitesse de la réaction dans l'obscurité.

Les solutions étudiées contenaient toujours un grand excès d'alcool et une quantité relativement grande de BrK. Les concentrations de l'alcool et des ions Br' pouvaient donc être considérées comme constantes pendant tout le cours de la réaction.

Chaque expérience a été faite à double. Nous ne donnerons les résultats complets que pour une des deux séries parallèles et nous bornerons, pour la seconde, à noter la constante moyenne de la vitesse.

REACTION THERMIQUE

Les résultats obtenus dans l'étude de la réaction thermique sont consignés dans

TABLEAU I

Réaction à l'obscurité  
Br 0,005-n (approximativement)

Alcool 10 % ; BrK 0,02-n			Alcool 40 % ; BrK 0,02-n		
Temps (minutes)	cm <sup>3</sup> thiosulfate 0,005-n	k <sub>obs.</sub> · 10 <sup>5</sup>	Temps (minutes)	cm <sup>3</sup> thiosulfate 0,005-n	k <sub>obs.</sub> · 10 <sup>5</sup>
0	12,67	20,0	0	12,61	112,7
420	11,65	22,1	210	9,95	111,3
1410	9,36	23,7	390	8,14	108,8
2850	6,66	24,2	1170	3,48	104,9
4350	4,64	26,0	1470	2,54	103,7
7860	1,86	25,3	1770	1,86	103,9
10400	0,98		2630	0,76	
	Moyenne .....	23,5		Moyenne .....	107,5
	2 <sup>e</sup> série, » .....	23,2		2 <sup>e</sup> série, » .....	106,0
	Moyenne générale.....	23,4		Moyenne générale.....	106,8
Alcool 20 % ; BrK 0,02-n			Alcool 20 % ; BrK 0,04-n		
0	10,06	42,3	0	9,89	31,3
180	9,32	44,6	370	8,81	32,4
480	8,15	43,7	1160	6,81	31,3
1140	6,11	45,1	1820	5,54	35,4
1500	5,19	42,1	2600	4,20	32,2
1920	4,35	49,9	4040	2,64	31,9
2580	3,13	45,1	6920	1,05	
3320	2,24				
	Moyenne .....	44,7		Moyenne .....	32,4
	2 <sup>e</sup> série, » .....	43,0		2 <sup>e</sup> série, » .....	34,3
	Moyenne générale.....	43,9		Moyenne générale.....	33,3

TABLEAU II

Résumé

BrK 0,02-n			Alco 120 %		
Alcool	$k_{\text{obs.}} \cdot 10^5$ (moyennes)	Rapports	BrK	$k_{\text{obs.}} \cdot 10^5$ (moyennes)	Rapport
40 %	106,8		0,02-n	43,9	
20 %	43,9	2,43	0,04-n	33,3	1,32
10 %	23,4	1,87			

le tableau I et résumés dans le tableau II. Les constantes  $k_{\text{obs.}}$  ont été calculées par la formule des réactions monomoléculaires :

$$k_{\text{obs.}} = \frac{1}{0,4343(t_2 - t_1)} \cdot \log \frac{a - x_1}{a - x_2}$$

On peut conclure de ces mesures que la vitesse de la réaction croît proportionnellement à la concentration du brome et, approximativement au moins, à celle de l'alcool. Nos résultats concordent à cet égard avec ceux de Bugarszki. Ils en diffèrent en ce qui concerne l'influence de BrK. Ce sel a bien une action retardatrice, mais la vitesse, d'après nos mesures, ne varie pas en raison inverse de sa concentration. Quand celle-ci passe de 0,02 à 0,04-n, la vitesse de la réaction devient seulement 1,3 fois plus faible. Cela semble indiquer que ce ne sont pas seulement les molécules  $\text{Br}^2$  qui peuvent agir sur l'alcool, mais aussi les molécules  $\text{Br}^2\text{K}$  ou les ions  $\text{Br}^{\text{d}}$ , dont l'activité serait toutefois plus faible que celle des molécules  $\text{Br}^2$ .

RÉACTION PHOTOCHEMIQUE

**Influence de la concentration du brome.** — Les résultats des mesures effectuées en lumière blanche sont consignés dans le tableau III.

Les coefficients  $k_1$  calculés par la formule des réactions monomoléculaires vont en croissant régulièrement pendant le cours de la réaction. Les coefficients  $k_{1/2}$  des réactions semimoléculaires :

$$k_{1/2} = \frac{2}{t_2 - t_1} [(a - x_1)^{1/2} - (a - x_2)^{1/2}]$$

ont au contraire une tendance à décroître.

Ainsi que nous l'avons déjà signalé, la vitesse de la réaction thermique, dans les conditions où nous avons opéré, n'est pas négligeable par rapport à celle du phénomène photochimique. La première est d'ordre *un* relativement au brome. Si

**TABEAU III**  
**Réaction à la lumière**  
**Br 0,005-n (approximativement)**

Alcool 10 % ; BrK 0,02-n				Alcool 40 % ; BrK 0,02-n			
Temps (minutes)	cm <sup>3</sup> thiosulfate 0,005-n	$k_{1/2} \cdot 10^4$	$k'_{1/2} \cdot 10^4$	Temps (minutes)	cm <sup>3</sup> thiosulfate 0,005-n	$k_{1/2} \cdot 10^4$	$k'_{1/2} \cdot 10^4$
0	12,40			0	12,25		
55	11,42	51,6	40	20	11,18	156	120
125	10,34	46,6	39	45	9,89	159	125
205	9,10	49,7	43	75	8,51	152	120
295	7,83	48,7	42	115	6,83	152	123
395	6,46	51,2	45	190	4,85	140	115
515	4,91	54,3	48	250	2,85	133	113
635	3,68	52,0	47				
	Moyenne.....		44		Moyenne.....		120
	2 <sup>e</sup> série, » .....		46		2 <sup>e</sup> série, » .....		123
	Moyenne générale .....		45		Moyenne générale .....		122

Alcool 20 % ; BrK 0,02-n				Alcool 20 % ; BrK 0,04-n			
Temps (minutes)	cm <sup>3</sup> thiosulfate 0,005-n	$k_{1/2} \cdot 10^4$	$k'_{1/2} \cdot 10^4$	Temps (minutes)	cm <sup>3</sup> thiosulfate 0,005-n	$k_{1/2} \cdot 10^4$	$k'_{1/2} \cdot 10^4$
0	9,96			0	9,99		
40	8,92	84,5	70,8	60	8,98	54,7	44,2
90	7,71	84,0	71,2	130	7,97	49,7	39,8
155	6,81	81,5	69,7	210	6,79	54,2	44,9
235	4,77	82,0	71,5	350	5,04	51,6	43,3
325	3,32	80,1	71,2	475	3,73	50,2	43,1
415	2,22	73,8	66,4				
	Moyenne.....		70,8		Moyenne.....		43,1
	2 <sup>e</sup> série, » .....		69,8		2 <sup>e</sup> série, » .....		46,9
	Moyenne générale .....		70,0		Moyenne générale .....		45,0

la seconde est semi-moléculaire, la constante réelle de sa vitesse  $k'_{1/2}$  peut être calculée par la relation suivante (1) :

$$k'_{1/2} = k_{1/2} - \frac{(a - x_1)^{1/2} + (a - x_2)^{1/2}}{2} \cdot k_{obs.}$$

dans laquelle  $k_{obs}$  représente la constante de vitesse de la réaction obscure (tableaux I et II). Cette formule a été établie dans l'hypothèse d'une simple additivité des deux réactions simultanées. Cette hypothèse semble ici justifiée, car les deux réactions obscure et photochimique n'ont pas la même cinétique et par conséquent ne s'effectuent pas suivant le même processus (2).

On voit que les coefficients  $k'_{1/2}$  sont pratiquement constants.

(1) Voir BERTHOUD et BELLENOT, *J. Ch. phys.*, 21, 322 (1924).

(2) Voir BERTHOUD, *J. Ch. phys.*, 23, 251 (1926).

Deux séries de mesures ont été faites en lumière bleue et en lumière violette. Comme « filtre violet », nous avons employé une solution de violet cristallisé et comme « filtre bleu », une solution de sulfate de cuivre ammoniacal. Les résultats sont contenus dans le tableau IV.

TABLEAU IV  
Br 0,005-n; Alcool 40 %; BrK 0,02-n

Filtre « violet »				Filtre « »			
Temps (minutes)	cm <sup>3</sup> thiosulfate 0,005-n	$k_{\frac{1}{2}} \cdot 10^4$	$k'_{\frac{1}{2}} \cdot 10^4$	Temps (minutes)	cm <sup>3</sup> thiosulfate 0,005-n	$k_{\frac{1}{2}} \cdot 10^4$	$k'_{\frac{1}{2}} \cdot 10^4$
0	9,79			0	11,76		
40	8,32	125	93	60	9,65	108	74
80	7,09	111	82	100	8,34	109	74
130	5,78	104	77	210	5,19	110	83
190	4,37	104	80	280	3,86	90	68
270	2,94	94	74	375	2,46	84	66

On voit qu'ici les coefficients  $k'_{\frac{1}{2}}$  ont une tendance à décroître.

Bien que nous ayons opéré avec des solutions d'une faible teneur en brome et avec une cuve peu épaisse (un centimètre), l'absorption de la lumière n'était pas très faible et par conséquent ne variait pas proportionnellement à la concentration du brome. D'après des mesures faites au moyen de la pile thermo-électrique, l'absorption des rayons violets était de 50 % dans la solution 0,0025-n et de 28 % dans la solution 0,00125-n. Dans les expériences faites en lumière blanche l'absorption de l'ensemble des rayons actifs est plus faible. Il y a donc lieu de penser qu'avec des solutions plus diluées encore et pour lesquelles l'absorption serait vraiment proportionnelle à la concentration, le coefficient  $k'_{\frac{1}{2}}$  ne serait plus constant, mais irait en décroissant, c'est-à-dire que l'ordre de la réaction serait un peu supérieur à 0,5. Cette décroissance de  $k'_{\frac{1}{2}}$  devrait semble-t-il s'observer particulièrement quand on opère avec des rayons peu absorbables. Il est donc inattendu qu'elle ne se manifeste pas dans nos expériences en lumière blanche, mais bien dans les mesures en lumière bleue ou violette, dont l'absorption est relativement forte.

**Influence de la concentration de l'alcool.** — D'après les données contenues dans le tableau III et résumées ci-dessous, on voit que la vitesse de la réaction croît plus lentement que la concentration de l'alcool. L'ordre relativement à ce corps est compris entre 0,5 et l'unité. Il n'est d'ailleurs pas constant et croît avec la concentration de l'alcool.

RÉSUMÉ

Concentration de C <sup>2</sup> H <sup>5</sup> OH	40 %	20 %	10 %
$k'_{\frac{1}{2}}$ (moyennes).....	122	70	45
Rapports des constantes.....	1,74	1,55	

**Influence de la concentration du bromure.** — Cette influence est exprimée par les résultats suivants empruntés au tableau III.

Concentration de BrK	RÉSUMÉ	0,02-n	0,04-n
$k'_{1/2}$ (moyennes) .....		70	45
Rapport des constantes : 70 : 45 = 1,55.			

Le BrK a donc une influence retardatrice. La vitesse semble varier à peu près en raison inverse de la racine carrée de la concentration de ce sel. Des mesures plus nombreuses seraient cependant nécessaires pour s'assurer qu'il en est bien ainsi.

**Influence de l'intensité lumineuse.** — Cette influence a été déterminée par la méthode du disque tournant, comme dans nos recherches sur l'action du brome avec l'acide cinnamique et le stilbène.

D'après les résultats donnés dans les tableaux III et V et résumés dans le tableau VI, on voit que la vitesse croit un peu plus rapidement que la racine carrée de l'intensité lumineuse. L'exposant de  $t_0$  dans l'expression de la vitesse est toutefois nettement supérieur à 0,5 et semble décroître quand l'intensité augmente.

**TABLEAU V**  
Br 0,005-n (approximativement); Alcool 40 %; BrK 0,02-n

Intensité $1/2$				Intensité $1/4$			
Temps (minutes)	cm <sup>3</sup> thiosulfate 0,005-n	$k'_{1/2} \cdot 10^4$	$k'_{1/2} \cdot 10^4$	Temps (minutes)	cm <sup>3</sup> thiosulfate 0,005-n	$k'_{1/2} \cdot 10^4$	$k'_{1/2} \cdot 10^4$
0	11,52	112	77	0	11,22	82	47
40	10,05	114	81	50	9,80	82	50
90	8,33	104	76	110	8,40	77	48
170	6,11	103	79	180	6,90	73	47
230	4,68	94	74	260	5,45	72	49
305	3,28			340	4,19		
	Moyenne .....		78		Moyenne .....		48
	2 <sup>e</sup> série, » .....		80		2 <sup>e</sup> série, » .....		49
	Moyenne générale .....		79		Moyenne générale .....		49

**TABLEAU VI**  
Résumé

Intensités	$k'_{1/2} \cdot 10^4$	Rapports
1	122	1,54 } 2,49
$1/2$	79	
$1/4$	49	

**Rendement quantique.** — Des mesures effectuées au moyen de la pile thermo-électrique, et en prenant comme base de comparaison le rayonnement de la lampe Hefner-Alteneck, ont conduit à la conclusion que dans nos expériences photochimiques en lumière violette, la quantité d'énergie absorbée en 40 minutes par 10 centimètres cubes de solution de brome 0,005-n est égale à :

$$72 \cdot 10^{-2} \text{ cal.-gr.}$$

D'autre part, pour les rayons de longueur d'onde moyenne  $0,435 \mu$  qui traversent le filtre au violet cristallisé, le produit  $Nh\nu$  est égal à :

$$\frac{26500}{\lambda(\mu)} = 65600 \text{ cal.-gr.}$$

D'après la loi de l'équivalence, la quantité de brome qui devrait se transformer pendant 40 minutes dans 10 centimètres cubes de la solution envisagée est égale à :

$$\frac{72 \cdot 10^{-2}}{65600} = 1,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol.-gr.}$$

En réalité, la quantité de brome qui s'est transformée (tableau IV, premier intervalle de 40 minutes) est égale à :

$$\frac{1,47}{2 \times 200 \times 1000} = 0,37 \cdot 10^{-5} \text{ mol.-gr.}$$

En fait, une partie seulement de cette quantité de brome, soit  $0,27 \cdot 10^{-5}$  mol.-gr., a réagi sous l'action de la lumière ; la différence  $0,10 \cdot 10^{-5}$  correspond à la réaction thermique. Le rendement quantique est donc égal à :

$$0,27 : 1,1 = 0,25.$$

Dans les conditions où nous avons opéré, le rendement quantique est donc inférieur à l'unité. Il dépend d'ailleurs des concentrations des substances réagissantes et de l'intensité lumineuse.

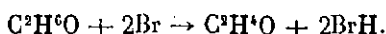
Nous avons signalé à propos de la réaction entre le brome et l'acide cinnamique que les mesures faites avec le filtre au sulfate de cuivre ammoniacal ne se prêtent pas au calcul du rendement.

#### CONSIDÉRATIONS SUR LE PROCESSUS DE LA RÉACTION

D'après les résultats qui précèdent, la vitesse de l'oxydation de l'alcool par le brome à la lumière est une fonction complexe de l'intensité lumineuse et des concentrations, fonction qui ne peut être exactement exprimée par une fonction mathématique. Quoique ces résultats ne suffisent pas à nous faire connaître le processus complet de la réaction, on peut en tirer quelques conclusions qui ne sont pas sans intérêt.

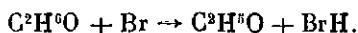
Le fait que la vitesse de la réaction croît proportionnellement à la racine carrée de l'intensité lumineuse et de la concentration du brome, indique que la lumière a pour effet de dissocier les molécules de brome. La déshydrogénation de l'alcool serait ainsi produite par le brome atomique. Au sujet de cette action, on peut faire essentiellement deux hypothèses :

1° Deux atomes de brome agissent simultanément sur une molécule d'alcool suivant l'équation :



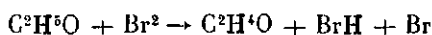
S'il en était ainsi, la vitesse de la réaction serait proportionnelle à l'intensité lumineuse et à la concentration du brome. Ce processus ne correspond donc pas aux faits observés et s'il intervient ce ne peut être que comme phénomène secondaire.

2° La transformation de l'alcool en aldéhyde se fait en deux phases. Dans la première un atome de brome réagit avec une molécule d'alcool, suivant l'équation :



Cette seconde hypothèse seule permet de rendre compte de la proportionnalité entre la vitesse et la racine carrée de la quantité de lumière absorbée.

Quant aux phases suivantes il y a plusieurs possibilités. On peut supposer que la molécule instable  $C^2H^5O$  réagit avec une molécule de brome suivant l'équation :

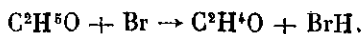


et que, d'autre part, les atomes de brome disparaissent en se recombinant entre eux :



Le processus serait analogue à celui qu'il faut admettre dans l'action du brome sur l'oxalate de potassium.

On peut supposer aussi une réaction entre le composé intermédiaire  $C^2H^5O$  et un atome de brome :



Aucune de ces hypothèses ne suffit à elle seule pour rendre compte des faits observés.

Il est à remarquer que le bromure de potassium, qui est sans influence dans l'oxydation de l'oxalate de potassium par le brome, retarde la réaction avec l'alcool. Cette influence s'explique si dans l'oxydation de l'alcool intervient l'acide hypobromeux (ou l'hypobromite), qui peut se former par l'action du brome sur l'eau à la lumière (1).

---

(1) D'après des recherches effectuées par M. Berger et qui seront publiées prochainement, l'oxydation du  $NO^2K$  par l'iode est due à l'action du  $IOK$  qui se forme sous l'action de la lumière. En pareil cas, l'influence retardatrice de  $IK$  est plus forte que dans les réactions où c'est l'iode atomique ou moléculaire qui est actif.

Quoiqu'il en soit, il nous paraît probable que la réaction entre le brome et l'alcool ne s'effectue pas suivant un processus unique, mais les données expérimentales ne permettent pas de donner des précisions. L'interprétation du phénomène est rendue plus difficile encore par le fait que le brome atomique intervient vraisemblablement aussi dans la transformation de l'aldéhyde en acide acétique.

### RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

Dans l'obscurité, la vitesse de l'oxydation de l'alcool par le brome est proportionnelle au produit des concentrations de ces deux substances, ainsi que l'a constaté déjà Bugarszki. D'après nos mesures, le  $\text{BrK}$  a une influence retardatrice plus faible que celle qui a été observée par cet auteur.

Sous l'action de la lumière et quand l'absorption est faible, la vitesse croît un peu plus rapidement que la racine carrée de l'intensité lumineuse et que celle de la concentration du brome.

L'ordre de réaction par rapport à l'alcool n'est pas constant. Il est compris entre 0,5 et l'unité.

Le bromure de potassium a une action retardatrice.

Le rendement quantique, variable avec les conditions expérimentales, est inférieur à la valeur calculée d'après la loi de l'équivalence.

De ces résultats on peut tirer la conclusion que la lumière a pour effet de dissocier les molécules de brome et que, très probablement, il y a formation d'un composé intermédiaire  $\text{C}^2\text{H}^5\text{O}$ , par l'action d'un atome de brome sur une molécule d'alcool.

Les données expérimentales ne permettent pas de pousser plus loin l'analyse du phénomène qui est complexe et qui très probablement ne s'effectue pas suivant un mode unique.

---

---

IMPRIMERIE DES PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE, 49, Boulevard Saint-Michel, Paris. — 834  
Septembre 1927.

---