

UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL — FACULTÉ DES SCIENCES  
Laboratoire de chimie physique. — Prof. A. BERTHOUD

---

**ADDITION DU BROME OU DE L'IODE  
A QUELQUES COMPOSÉS  
A DOUBLE LIAISON ÉTHYLÈNIQUE**

---

**THÈSE**

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL

pour obtenir le

GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

PAR

**Mario MOSSET**

Chimiste diplômé



1936

# UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL

FACULTÉ DES SCIENCES

---

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

NEUCHÂTEL, le 11 juin 1935.

*Le Doyen :*  
Prof. Dr. CHABLE.

*Ce travail a été exécuté au laboratoire de chimie physique de l'Université de Neuchâtel, pendant les années 1932 et 1933.*

*Je me permets de dire ici, à Monsieur le Professeur A. Berthoud, ma vive reconnaissance pour l'aide qu'il m'a donnée au cours de ces recherches, et pour sa grande bienveillance.*

M. MOSSET.

A MA MÈRE

# ADDITION DU BROME OU DE L'IODE A QUELQUES COMPOSÉS A DOUBLE LIAISON ÉTHYLÉNIQUE

---

## INTRODUCTION

---

L'étude de la cinétique de l'addition du brome ou de l'iode aux composés à double liaison éthylénique n'a pas été, jusqu'ici, l'objet de très nombreux travaux. Ces recherches se sont révélées assez délicates. Les résultats qui ont été obtenus sont souvent irréguliers et parfois contradictoires. En outre, quelques-unes de ces réactions sont photosensibles et dans les premiers travaux qui ont été faits, les auteurs ne prenaient en général pas de précautions vis-à-vis de la lumière.

Les recherches relatives à la photobromuration de l'acide cinnamique, du stilbène <sup>(1)</sup> et du nitrile de l'acide phénylcinnamique <sup>(2)</sup> ont montré que les atomes de brome libres, qui se forment par dissociation des molécules Br<sub>2</sub>, réagissent tout d'abord avec les molécules du composé non saturé en donnant un dérivé monobromé. Celui-ci réagit lui-même avec le brome moléculaire en régénérant le brome atomique. Les conclusions très différentes de GHOSH et divers collaborateurs <sup>(3)</sup> à la suite de leurs travaux relatifs à l'addition du brome à l'éther *m*-nitrobenzylidène malonique, nous ont conduit à reprendre l'étude de cette dernière réaction.

De plus, en vue de soumettre à un contrôle expérimental l'hypothèse émise par BERTHOUD <sup>(4)</sup>, selon laquelle l'addition du brome aux composés organiques non saturés s'effectuerait à l'obscurité suivant le même mécanisme qu'à la lumière, nous avons fait des recherches sur l'addition du brome aux acides fumarique et maléique à l'obscurité.

Enfin l'addition de l'iode à l'alcool allylique a également été étudiée dans ce travail.

---

<sup>(1)</sup> BERTHOUD et BÉLANECK, *J. Ch. phys.*, **24**, 213 (1927).

<sup>(2)</sup> BERTHOUD et NICOLET, *J. Ch. phys.*, **25**, 40 (1928).

<sup>(3)</sup> GHOSH et BASU, *J. of the Indian Chem. Soc.*, **4**, 375 (1927).

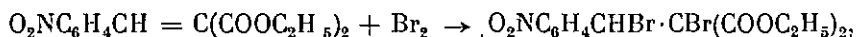
GHOSH, BASU et BHATTACHARYYA, *J. of the Indian Chem. Soc.*, **5**, 183 (1923).

<sup>(4)</sup> BERTHOUD, *Bull. Soc. neuchâteloise des sc. nat.*, **58**, 418 (1931).

## PREMIÈRE PARTIE

### PHOTOADDITION DU BROME A L'ÉTHÉR *m*-NITROBENZYLIDÈNE-MALONIQUE

L'addition du brome à l'éther *m*-nitrobenzylidène-malonique :



a été étudiée par GHOSH, BASU et BHATTACHARYYA (1). Ces auteurs sont arrivés aux conclusions suivantes. Dans les solutions dans le tétrachlorure ou le sulfure de carbone, la réaction est très lente à l'obscurité ; elle est accélérée par la lumière et conduit à un état d'équilibre. Sa vitesse est exprimée par la relation :

$$d[\text{ABr}_2] : dt = k_1 I_0 [\text{A}] [\text{Br}_2] - k_2 I_0^{1/2} [\text{ABr}_2],$$

dans laquelle A représente l'éther et  $\text{ABr}_2$  son dérivé dibromé.

Ces résultats sont inattendus, car d'après les mesures de A. BERTHOUD et de ses collaborateurs (2), la vitesse d'addition du brome à d'autres composés organiques non saturés suit de tout autres lois. Pour expliquer leurs résultats, les auteurs hindous ont dû imaginer un processus compliqué et peu vraisemblable qui d'ailleurs ne rend que très imparfaitement compte des faits qu'ils auraient observés. Nous avons été ainsi conduit à reprendre l'étude de cette réaction.

Toutes les mesures ont porté sur des solutions dans le tétrachlorure de carbone. Ce dissolvant a été purifié de la manière suivante : passage pendant 48 heures d'un courant de chlore dans le tétrachlorure porté à une température voisine du point d'ébullition, lavage avec une solution concentrée d'hydroxyde de sodium, puis à l'eau, séchage sur du chlorure de calcium, puis distillation, abandon pendant plusieurs jours sur du sodium et enfin distillation avec une colonne à spirale. Ces recherches étaient terminées lorsque des expériences faites dans notre laboratoire (3), ont montré qu'il eût été préférable de faire agir le chlore à la lumière.

Le brome a été purifié par congélation puis distillation en présence de bromure de potassium.

(1) GHOSH et BASU, *J. Ind chem. Soc.*, **4**, 375 (1927) ; GHOSH, BASU et BHATTACHARYYA, *Ibid.*, **5**, 183 (1928).

(2) BERTHOUD et BÉRANECK, *J. Ch. phys.*, **24**, 213 (1927) ; BERTHOUD et NICOLET, *Ibid.*, **25**, 40 (1928).

(3) BERTHOUD et D. PORRET, *Helv. chim. acta*, **17**, 1548 (1934).

L'éther *m*-nitrobenzylidène-malonique a été préparé d'après les indications de KÖTZ et KEMPE (1), par condensation de la *m*-nitrobenzaldéhyde et de l'éther malonique, en présence de la pipéridine à 80°. Après lavage à l'alcool, la substance a été cristallisée trois fois dans ce dissolvant. Point de fusion 73°.

Le dérivé dibromé de l'éther *m*-nitrobenzylidène-malonique n'a pas été décrit jusqu'ici. Des essais ont été faits en vue de le préparer pour étudier sa vitesse de décomposition. Nous avons fait agir, pendant des temps variables, le brome sur l'éther *m*-nitrobenzylidène-malonique, sans dissolvant ou en solution dans le chloroforme, l'alcool, le tétrachlorure de carbone ou le benzène. Ces expériences ont été faites dans l'obscurité et à la lumière. Dans tous les cas, on a obtenu, après évaporation éventuelle du dissolvant, une masse sirupeuse qui devait sans doute contenir le composé cherché, mais les tentatives faites en vue de l'isoler, en employant comme dissolvant, l'eau, l'alcool, l'éther, l'éther de pétrole, le chloroforme, le tétrachlorure de carbone et le benzène, sont restées sans succès.

Le dispositif employé dans les mesures relatives à l'action de la lumière était celui qui a été décrit par BERTHOUD et BELLENOT (2). La cuve contenant la solution avait une épaisseur de 2,5 cm., sauf dans les expériences dont les résultats sont consignés dans le tableau 3. Elle était munie d'un agitateur, car, sans agitation, les résultats sont irréguliers. La source lumineuse était une lampe Philips de 500 ou de 750 W.

La marche de la réaction était suivie par des titrages du brome. Le liquide prélevé était versé dans une solution d'iodure de potassium. Après titrage de l'iode par le thiosulfate, la coloration de l'iode réapparaît rapidement ce qui est dû à la décomposition du dibromure. Pour obtenir des résultats exacts, il faut effectuer très rapidement les titrages. Nous y sommes parvenus en ajoutant immédiatement un excès de thiosulfate qui était ensuite titré par une solution d'iode en présence d'amidon.

Toutes les mesures, sauf indication contraire, se rapportent à la température de 30°.

## RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

### ÉTAT D'ÉQUILIBRE

La réaction étant lente, les expériences faites en vue de déterminer l'état d'équilibre ont été effectuées de la manière suivante. La solution étudiée était soumise à l'action d'une lumière intense (lampe de 500 W à une distance de 10 centimètres), jusqu'à ce que la réaction soit presque arrêtée, puis elle était placée dans un thermostat, à 30 centimètres de la lampe, et des titrages étaient ensuite effectués à intervalles de temps convenables. Il a été constaté ainsi que

(1) KÖTZ et KEMPE, *J. prakt. Chem.* [2], 75, 507 (1907).

(2) BERTHOUD et BELLENOT, *J. Ch. Phys.*, 21, 311 (1924).

la concentration du brome décroît tout d'abord de plus en plus lentement, puis continue à décroître plus ou moins régulièrement sans qu'elle semble tendre vers une limite. A titre d'exemple, nous donnons, dans le tableau 1, une de nos séries de mesures dans laquelle la concentration initiale du brome était  $0,01-n$  et celle de l'éther non saturé  $0,1-m$ . Les temps sont comptés à partir de l'instant où la lampe a été placée à une distance de 30 centimètres.

TABLEAU 1

Temps (min.)	Thiosulfate $0,01 n$	Temps (min.)	Thiosulfate $0,01 n$
0	4,20	220	1,89
100	2,70	280	1,89
150	2,15	340	1,70

Il y a donc lieu de penser que la réaction principale est accompagnée de réactions secondaires (probablement action du brome sur le groupe  $C_2H_5$  ou sur le noyau benzénique), de telle sorte qu'un état d'équilibre ne peut être atteint. Cette manière de voir est confirmée par le fait que la bromuration donne, comme nous l'avons vu, un produit huileux qui ne semble par être un simple mélange de l'éther primitif et de son dérivé dibromé.

### VITESSE D'ADDITION DU BROME

Les solutions étudiées contenaient toujours un excès d'éther *m*-nitrobenzylidène-malonique suffisant pour que la réaction soit presque complète. Les vitesses mesurées au début de la réaction qui seules ont été prises en considération pour établir les lois du phénomène n'étaient donc pas sensiblement influencées par la réaction inverse. D'autre part, l'éther était toujours en quantité suffisante pour que la concentration puisse être considérée comme constante pendant le début de la réaction, c'est-à-dire dans l'intervalle de temps entre les deux premiers titrages. Comme nous le verrons, cette concentration n'a d'ailleurs qu'une faible influence sur la vitesse de la réaction.

**Influence de la concentration du brome. Absorption complète de la lumière.** — Dans ces expériences la lumière était filtrée par une solution de sulfate de cuivre 2,5 % additionnée d'ammoniaque et contenue dans une cuve de 1,5 cm. d'épaisseur. Ce filtre laisse passer les radiations de longueurs d'onde comprises entre 465 et 350  $m\mu$  qui étaient complètement absorbées par nos solutions de brome placées dans une cuve de 2,5 cm. d'épaisseur.

Les résultats de ces mesures sont donnés dans le tableau 2. Si on ne considère que les vitesses du début de la réaction, on voit que le coefficient  $k_1$  des réactions monomoléculaires est presque constant. Pendant le cours de la réaction,  $k_1$  a une tendance à augmenter.

TABLEAU 2

Lampe de 500 w, distance 30 cm. Lumière bleuë. Temp. 30°.

N°	Ether	Br <sub>2</sub>	Temps (min.)	Thiosulfate 0,01 n	k <sub>1</sub> ·10 <sup>5</sup>	Temps (min.)	Thiosulfate 0,01 n	k <sub>1</sub> ·10 <sup>5</sup>	k <sub>1</sub> ·10 <sup>5</sup> moyenne	
1	0,1 n	0,01 n	0	9,47	113	0	9,49	119	116	
			100	7,30		100	7,22			134
			200	5,43		200	5,30			
2	0,1	0,02	0	18,98	118	0	19,11	107	112,5	
			90	14,84		100	14,95			417
			200	11,17		200	11,43			
3	0,1	0,05	0	19,61	109	—	—	—	109	
			100	15,27		—	—			
			300	9,20		—	—			
4	0,025	0,01	0	9,41	110	0	9,51	106	108	
			110	7,12		90	7,63			102
			230	5,00		230	5,49			
5	0,05	0,01	0	9,60	113	0	9,60	123	118	
			100	7,40		130	6,60			130
			265	4,82		260	4,47			130

**Absorption faible de la lumière.** — Les expériences ont été faites avec des solutions diluées de brome, contenues dans une cuve d'un centimètre d'épaisseur. La lumière employée traversait un filtre constitué par une solution de vert S. F. qui ne laisse passer que la région spectrale comprise entre 473 et 579  $m\mu$ . Pour la longueur d'onde moyenne (526  $m\mu$ ), le coefficient d'extinction du brome dissous dans le tétrachlorure de carbone est égal à 40 environ. On en déduit que les solutions de brome les plus concentrées que nous avons employées (0,0025-n) n'absorbaient que 20 % de ces radiations.

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 3. On voit que le coefficient  $k_1$  croît avec la concentration initiale du brome, tandis que  $k_{3/2}$ , calculé par la formule des réactions sesquimoléculaires, en est indépendant. Cependant à mesure que la concentration du brome diminue pendant le cours de la réaction,  $k_1$  subit un accroissement sensible (série 3).

TABLEAU 3

Ether *m*-nitrobenzylidène-malonique 0,1 m. Lampe de 750 w, distance 25 cm. Lumière verte. Temp. 30°.

N°	Br <sub>2</sub>	Temps (min.)	Thiosulfate 0,005 n	k <sub>1</sub> ·10 <sup>5</sup>	k <sup>3/2</sup> / <sub>2</sub> ·10 <sup>5</sup>	Temps (min.)	Thiosulfate 0,005 n	k <sub>1</sub> ·10 <sup>5</sup>	k <sup>3/2</sup> / <sub>2</sub> ·10 <sup>5</sup>	k <sup>3/2</sup> / <sub>2</sub> ·10 <sup>5</sup> moyenne	
1	0,000625 n	0	2,60	99	341	0	2,60	94	325	333	
		140	1,89			150	1,88				
2	0,00125	0	5,03	141	352	0	5,30	131	317	334	
		90	3,75			100	3,92				
3	0,0025	0	9,46	178	331	0	10,49	178	312	322	
		100	6,28			100	6,97				162
		200	4,42			200	4,79				

**Influence de la concentration de l'éther *m*-nitrobenzylidène-malonique.** — Les résultats donnés dans le tableau 2 (séries 1, 4 et 5), montrent que la vitesse est à peu près indépendante de la concentration du composé non saturé.

**Influence de l'intensité lumineuse.** — Les variations de l'intensité lumineuse ont été obtenues en changeant la distance de la lampe à la cuve contenant la solution. Les résultats donnés dans les tableaux 2 (série 1) et 4 et résumés dans le tableau 5, montrent que la vitesse de la réaction est proportionnelle à la racine carrée de l'intensité lumineuse.

TABLEAU 4

Ether *m*-nitrobenzylidène-malonique 0,1 *m*. Br<sub>2</sub> 0,01 *n*. Lampe de 500 w, distance 30 cm.  
Filtre bleu. Temp. 30°.

Intensité lumineuse	Temps (min.)	Thiosulfate 0,01 <i>n</i>	$k_1 \cdot 10^5$	Thiosulfate 0,01 <i>n</i>	$k_1 \cdot 10^5$	$k_1 \cdot 10^5$ moyenne
1/2	0	10,55	76	10,40	77	77
	120	8,54		8,39		
1/4	0	9,58	58	9,65	55	57
	150	7,84		7,99		

TABLEAU 5

Intensité lumineuse	$k_1 \cdot 10^5$	Rapports
1	116	1,59 } 2,04 1,35 }
1/2	72	
1/4	57	

**Influence de la température.** — D'après les mesures faites à 25° et à 35° (tableau 6), le coefficient thermique est égal à 1,9.

TABLEAU 6

Ether *m*-nitrobenzylidène-malonique 0,025 *m*. Br<sub>2</sub> 0,01 *n*. Lampe de 500 w, distance 30 cm. Filtre bleu.

Temp.	Temps (min.)	Thiosulfate 0,01 <i>n</i>	$k_1 \cdot 10^5$	Temps (min.)	Thiosulfate 0,01 <i>n</i>	$k_1 \cdot 10^5$	$k_1 \cdot 10^5$ moyenne
25°	0	9,11	65	0	9,19	69	67
	100	7,85		100	7,47		
35°	0	8,05	139	0	8,84	143	141
	130	5,89		100	6,36		

**Conclusions.** — La vitesse d'addition du brome à l'éther *m*-nitrobenzylidène-malonique en solution dans le tétrachlorure de carbone et sous l'action de la lumière, mesurée dans des conditions où la réaction inverse est sans influence sensible, suit les mêmes lois que la photobromuration de l'acide cinnamique ou du stilbène. Elle est donnée approximativement par la formule :

$$-d[\text{Br}_2] : dt = k_1^{1/2} [\text{Br}_2].$$

Pour expliquer ce résultat on peut admettre le processus qui a été proposé par BERTHOUD et BERANECK (1) pour la photobromuration de l'acide cinnamique.

Il y a lieu d'admettre que la décomposition du dérivé dibromé s'effectue suivant les mêmes lois que celle du dérivé dibromé du nitrile de l'acide  $\alpha$ -phénylcinnamique (2).

L'accroissement, pendant le cours de la réaction, du coefficient  $k_1$  quand l'absorption de la lumière est totale, et du coefficient  $k_{3/2}$  quand cette absorption est faible, doit être attribué, sans doute, à une impureté agissant comme anticatalyseur et contenue en très petite quantité dans le tétrachlorure, malgré les opérations auxquelles il a été soumis pour le purifier.

(1) BERTHOUD et BERANECK, *J. Ch. phys.*, **24**, 213 (1927).

(2) BERTHOUD et NICOLET, *J. Ch. phys.*, **25**, 40 (1928).

## DEUXIÈME PARTIE

### ADDITION DU BROME AUX ACIDES FUMARIQUE ET MALÉIQUE EN SOLUTIONS AQUEUSES

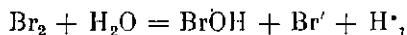
D'après les expériences de BRUNER et KROLIKOWSKI<sup>(1)</sup>, la vitesse de l'addition du brome aux acides fumarique et maléique est proportionnelle à la concentration du brome et à celle de l'acide étudié et inversement proportionnelle à la concentration des ions H<sup>+</sup>.

Il nous a paru utile de reprendre ces mesures en les complétant.

Les solutions étudiées étaient contenues dans des flacons à bouchon rodé, placés dans un thermostat. La vitesse de la bromuration était déterminée par des titrages iodométriques du brome, par le thiosulfate et avec l'amidon comme indicateur.

Les deux réactions sont complètes et la lumière est sans influence sur leur vitesse.

L'acide hypobromeux qui prend naissance par l'action du brome sur l'eau :



peut se combiner aux composés non saturés en donnant des bromhydrines. Par des titrages acidimétriques, on peut déterminer la quantité d'acide hypobromeux qui s'est ainsi additionné, puisque, pour chaque molécule BrOH qui se combine, il se forme une molécule BrH. Comme on peut le prévoir et ainsi que plusieurs auteurs l'ont déjà observé, la quantité de bromhydrine qui se forme à côté du dérivé dibromé, décroît quand on augmente la concentration des ions H<sup>+</sup> ou celle des ions Br'. Quelques essais ont été faits en vue de déterminer les conditions dans lesquelles la quantité de bromhydrine formée devient négligeable. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 1. La dernière colonne donne les nombres de molécules BrOH qui se sont additionnées, pour cent molécules de brome disparues de la solution. Ces mesures n'ont été faites que pour des concentrations relativement faibles d'acide chlorhydrique. Pour des concentrations plus élevées l'accroissement de l'acidité dû à la formation de BrH est faible relativement à l'acidité totale et, par conséquent, difficile à mesurer exactement.

L'acide chlorhydrique n'a pas seulement comme effet d'empêcher la formation des bromhydrines. Il permet aussi de rendre constante la concentration des ions H<sup>+</sup>, quand on opère avec des concentrations variables d'acide fumarique ou maléique, et cela est nécessaire, car ces ions ont une influence retardatrice.

(1) BRUNER et KROLIKOWSKI, *Anz. Akad. Wiss. Krakau*, A, p. 194 (1910) 22/7.

TABLEAU 1

		BrK	ClH	Br <sub>2</sub>	% de bromhydrine formée
Ac. maléique .....	0,1 m	n	0	0,08 n	2
	0,1	0,1 n	0,25 n	0,08	5
Maléate acide .....	0,1 m	n	0	0,08	15
Ac. fumarique .....	0,03 m	n	0,25	0,04	4
	0,021	n	0,05	0,05	6
	0,035	n	0,005	0,05	18
Fumarate acide.....	0,1 m	n	0	0,1	35

Dans toutes nos mesures, la concentration des acides fumarique ou maléique était beaucoup plus grande que celle du brome de telle sorte qu'elle pouvait être considérée comme invariable entre le premier et le dernier titrage. D'ailleurs, pour éviter les erreurs dues à l'évaporation du brome, particulièrement à craindre quand la concentration des ions Br<sup>-</sup> est faible, les mesures ont porté, en général seulement sur le début de la réaction et la quantité de liquide prélevé pour les titrages ne formait jamais qu'une petite partie de la quantité totale contenue dans le flacon plongé dans le thermostat.

Dans les tableaux qui suivent,  $k_1$  désigne le coefficient de vitesse calculé par la formule des réactions monomoléculaires.

### RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

**Addition du brome à l'acide fumarique.** — La vitesse de cette réaction est proportionnelle à la concentration du brome (tableau 2) et à celle de l'acide fumarique, quand la concentration des ions H<sup>+</sup> est invariable (tableau 3).

TABLEAU 2

Ac. fumarique 0,0215 m. BrK n, ClH 0,2 n. Temp. 25°.

Br <sub>2</sub>	Temps (min.)	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Na <sub>2</sub>	$k_1 \cdot 10^6$	Temps (min.)	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Na <sub>2</sub>	$k_1 \cdot 10^6$	$k_1 \cdot 10^6$ (moyenne)
0,0015 n	0	17,30	236	0	16,82	231	233
	437	13,63		426	13,20		
0,003	0	16,15	229	0	15,92	231	230
	470	12,60		466	12,40		
0,006	0	17,10	242	0	17,05	230	236
	434	13,44		436	13,55		

TABLEAU 3

 BrK  $n$ , Br<sub>2</sub> 0,002  $n$ , ClH 0,05  $n$ . Temp. 25°.

Acide fumarique	Temps (min.)	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Na <sub>2</sub>	$k_1 \cdot 10^6$	Temps (min.)	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Na <sub>2</sub>	$k_1 \cdot 10^6$	$k_1 \cdot 10^6$ (moyenne)
0,0086 $m$	0	11,18	114	0	12,88	121	118
	875	8,88		510	11,18		
0,0172	0	13,17	248	0	12,66	249	249
	270	11,29		270	10,84		

L'influence retardatrice des ions H<sup>+</sup> est mise en évidence dans les tableaux 4 et 5. Les nombres qui figurent dans la dernière colonne du tableau 4 ont été calculés par la formule :

$$(1) \quad k_1 \cdot 10^6 = 200 + \frac{6}{[H^+]}$$

TABLEAU 4

 Ac. fumarique 0,0215  $m$ , BrK  $n$ , Br<sub>2</sub> 0,003  $n$ . Temp. 25°.

ClH	Temps (min.)	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Na <sub>2</sub>	$k_1 \cdot 10^6$	Temps (min.)	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Na <sub>2</sub>	$k_1 \cdot 10^6$	$k_1 \cdot 10^6$ moyenne	$k_1 \cdot 10^6$ calculé
0,4 $n$	0	16,50	215	0	16,34	212	213	215
	498	12,90		501	12,80			
0,2	0	16,15	229	0	15,92	231	230	230
	470	12,60		466	12,40			
0,1	0	16,11	255	0	15,88	260	257	260
	462	12,43		439	12,24			
0,05	0	15,81	320	0	15,73	298	309	320
	440	11,70		405	11,93			
0,025	0	15,70	439	0	15,75	460	450	440
	378	10,71		372	10,62			

Les constantes de vitesse (moyennes de deux valeurs) qui sont données dans le tableau 5 ont été obtenues avec des solutions ayant les concentrations indiquées dans le tableau 4 et contenant en outre des quantités de chlorure de potassium telles que la concentration totale des ions soit toujours la même. On voit que, dans les conditions où ces expériences ont été faites, le chlorure de potassium n'a qu'une très faible influence sur la vitesse de la réaction.

TABLEAU 5

ClH.....	0,4	0,2	0,1	0,05	0,025 $n$
ClK.....	—	0,2	0,3	0,35	0,375 $n$
$k_1 \cdot 10^6$ .....	213	234	265	325	476

Nous reviendrons dans la suite aux résultats consignés dans les tableaux 6 et 7 qui mettent en évidence l'influence des ions Br'.

TABLEAU 6

Ac. fumarique 0,0173 *m*, ClH *n*, Br<sub>2</sub> 0,005 *n*. Temp. 25°.

BrK	Temps (min.)	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Na <sub>2</sub>	k <sub>1</sub> ·10 <sup>6</sup>	Temps (min.)	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Na <sub>2</sub>	k <sub>1</sub> ·10 <sup>6</sup>	k <sub>1</sub> ·10 <sup>6</sup> (moyenne)
0,64 <i>n</i>	0	18,35	177	0	18,00	178	177
	565	14,50		562	14,30		
0,32	0	18,16	167	0	18,00	175	171
	566	14,60		547	14,40		
0,16	0	17,84	149	0	17,80	153	151
	399	15,55		397	15,48		
0,08	0	17,70	146	0	17,58	145	145
	407	15,40		397	15,40		
0,04	0	18,28	130	0	18,25	137	133
	442	16,05		436	15,90		
0,02	0	17,90	154	0	18,05	161	157
	416	15,44		407	15,52		
0,01	0	18,10	215	0	18,10	220	217
	392	14,90		371	15,04		
0,005	0	17,10	282	0	17,52	310	301
	341	13,70		348	13,70		

TABLEAU 7

BrK .....	0,64	0,32	0,16	0,04	0,02	0,01	0,005 <i>n</i>
ClK .....	—	0,32	0,48	0,60	0,62	0,64	0,64 <i>n</i>
k <sub>1</sub> ·10 <sup>6</sup> .....	179	174	166	180	219	297	446

Comme on pouvait s'y attendre puisque les ions H<sup>+</sup> ont une action retardatrice, le brome s'additionne beaucoup plus rapidement au fumarate acide de sodium qu'à l'acide fumarique (tableau 8). Avec le fumarate neutre, la réaction est pratiquement instantanée.

TABLEAU 8

Fumarate acide 0,0173 *m*, BrK *n*, Br<sub>2</sub> 0,004 *n*. Temp. 25°.

Temps (min.)	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Na <sub>2</sub>	k <sub>1</sub> ·10 <sup>6</sup>	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Na <sub>2</sub>	k <sub>1</sub> ·10 <sup>6</sup>
0	7,49	51300	7,60	51300
5	4,15		4,20	

**Addition du brome à l'acide maléique.** — L'acide maléique étant plus soluble que l'acide fumarique les expériences relatives au premier ont été faites avec des solutions plus concentrées que celles qui ont été employées pour l'acide fumarique.

La vitesse de la réaction est proportionnelle à la concentration du brome (tableaux 9 et 11), et à celle de l'acide maléique (tableau 10).

TABLEAU 9

 Acide maléique 0,1 m, Br<sub>2</sub> 0,01 n, BrK n. Temp. 25°.

Temps (min.)	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Na <sub>2</sub>	k <sub>1</sub> · 10 <sup>6</sup>	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Na <sub>2</sub>	k <sub>1</sub> · 10 <sup>6</sup>
0	23,66		21,83	
20	18,31	556	16,71	581
40	14,01	580	12,67	600
70	9,47	566	8,54	570
120	4,97	560	4,46	564
170	—		2,42	531

TABLEAU 10

 Br<sub>2</sub> 0,01 n, BrK n, ClH n. Temp. 25°.

Acide maléique	Temps (min.)	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Na <sub>2</sub>	k <sub>1</sub> · 10 <sup>6</sup>	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Na <sub>2</sub>	k <sub>1</sub> · 10 <sup>6</sup>	k <sub>1</sub> · 10 <sup>6</sup> moyenne
0,05 m	0	18,99	13,5	18,63	12,9	13,2
	360	16,93		16,73		
0,1	0	17,39	27,0	22,51	24,0	25,5
	240	14,98		19,71		
0,2	0	16,52	52	16,48	51	51,5
	120	14,31		14,32		

Les mesures relatives à l'influence de la concentration des ions H<sup>+</sup> sont données dans les tableaux 11 et 12. Les nombres qui figurent dans la dernière colonne du tableau 11 sont donnés par la relation :

$$(2) \quad k_1 \cdot 10^6 = 10 + \frac{16}{[H^+]}$$

On voit qu'ils concordent bien avec les valeurs expérimentales. Dans le tableau 12 sont consignées des constantes de vitesse obtenues avec des solutions ayant les concentrations indiquées dans le tableau 11 et contenant en outre des quantités de chlorure de potassium telles que la concentration totale des ions soit toujours la même. On voit que le chlorure de potassium est presque sans influence.

TABLEAU 11

Acide maléique 0,1 *m*, Br<sub>2</sub> 0,01 *n*, BrK *n*. Temp. 25°.

ClH	Temps (min.)	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Na <sub>2</sub>	k <sub>1</sub> ·10 <sup>5</sup>	Temps (min.)	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Na <sub>2</sub>	k <sub>1</sub> ·10 <sup>5</sup>	k <sub>1</sub> ·10 <sup>5</sup> moyenne	k <sub>1</sub> ·10 <sup>5</sup> calculé
0,125 <i>n</i>	0	17,64	139	0	19,73	141	140	138
	50	15,03		50	16,78			
0,25	0	19,40	79	0	22,41	72	75	74
	80	16,78	74	60	20,29	72		
	175	14,28	77	150	17,49	75		
	305	11,34	71	250	14,69	71		
	420	9,39		375	11,98			
0,5	0	19,14	43	0	22,67	41	42	42
	205	15,57		180	19,07			
1		(Voir tableau 10)					25,5	26

TABLEAU 12

ClH .....	1	0,5	0,25	0,125 <i>n</i>
ClK .....	—	0,5	0,75	0,875 <i>n</i>
k <sub>1</sub> ·10 <sup>5</sup> .....	25,5	42,4	77	146

L'influence retardatrice des ions Br' est mise en évidence dans les tableaux 13 et 14 auxquels nous aurons à revenir.

TABLEAU 13

Acide maléique 0,05 *m*, ClH *n*, Br<sub>2</sub> 0,01 *n*. Temp. 25°.

BrK	Temps (min.)	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Na <sub>2</sub>	k <sub>1</sub> ·10 <sup>5</sup>	Temps (min.)	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Na <sub>2</sub>	k <sub>1</sub> ·10 <sup>5</sup>	k <sub>1</sub> ·10 <sup>5</sup> moyenne	k <sub>1</sub> ·10 <sup>5</sup> calculé
1 <i>n</i>	0	20,48	13,3	0	20,53	13,5	13,4	13,5
	512	17,55		485	17,65			
0,5	0	20,39	16,3	0	20,23	15,8	16,0	16,7
	476	17,05		462	17,10			
0,25	0	20,25	20,4	0	20,12	21,1	20,7	22,1
	424	16,59		420	16,40			
0,125	0	19,65	31,1	0	19,79	30,9	31,0	30,2
	386	14,90		382	15,08			

TABLEAU 14

BrK .....	1	0,5	0,25	0,125 <i>n</i>
ClK .....	—	0,5	0,75	0,875 <i>n</i>
k <sub>1</sub> ·10 <sup>5</sup> .....	13,7	16,6	23,2	39

Les constantes  $k$ , données dans les tableaux 5, 7, 12 et 14 sont les moyennes de deux valeurs.

TABLEAU 15

 Maléate acide 0,05 *m*, BrK *n*, Br<sub>2</sub> 0,01 *n*. Temp. 25°.

Temps (min.)	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Na <sub>2</sub>	$k_1 \cdot 10^5$	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Na <sub>2</sub>	$k_1 \cdot 10^5$	$k_1 \cdot 10^5$ moyenne
0	11,17	1490	9,70	1350	1420
5	2,00		2,30		

L'addition du brome au maléate acide de sodium est très rapide, comme on le voit dans le tableau 15. Avec le maléate neutre, la réaction est presque instantanée.

### DISCUSSION ET INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS

Dans les conditions où l'influence de la concentration des ions H<sup>+</sup> a été étudiée, l'addition du chlorure de potassium pour maintenir constante la concentration totale des ions est sans influence notable sur la vitesse de bromuration des acides fumarique ou maléique. Il faut en conclure que dans ces expériences, le champ électrique constitué par les ions n'a qu'une influence négligeable sur l'activité des corps qui réagissent entre eux.

La vitesse de bromuration des acides fumarique et maléique n'est pas, comme BRUNNEN et KROLIKOWSKI ont cru l'observer, inversement proportionnelle à la concentration des ions H<sup>+</sup>.

Pour une concentration donnée des ions Br' et de l'acide non saturé, cette vitesse, d'après les formules 1 et 2, est donnée par la relation générale :

$$(3) \quad d[\text{Br}_t] : dt = k_1[\text{Br}_t] = (a + b/[\text{H}^+])[\text{Br}_t],$$

dans laquelle  $a$  et  $b$  désignent des constantes et  $[\text{Br}_t]$  la concentration du brome titrable, soit la somme  $[\text{Br}_2] + [\text{Br}'_3]$ .

La vitesse étant, d'autre part, proportionnelle à la concentration de l'acide non saturé, on a, pour une concentration constante des ions Br' :

$$(4) \quad d[\text{Br}_t] : dt = (k + k_2/[\text{H}^+])[\text{acide non saturé}][\text{Br}_t]$$

Les acides fumarique et maléique étant des acides faibles, on peut, surtout en solutions contenant un acide fort comme l'acide chlorhydrique, les considérer comme des électrolytes binaires, en négligeant la seconde phase de la dissociation. Si donc on représente l'acide non dissocié par AH<sub>2</sub> et l'anion portant une simple charge par AH', on a :

$$(5) \quad [\text{H}^+] = K_1 \frac{[\text{AH}_2]}{[\text{AH}']},$$

où  $K_1$  désigne la première constante de dissociation. En tenant compte de cette égalité, on déduit de 4 :

$$(6) \quad d[\text{Br}_t] : dt = \left( k[\text{AH}_2] + \frac{k_2[\text{AH}_2]}{[\text{H}^+]} \right) [\text{Br}_t] = \left( k[\text{AH}_2] + \frac{k_2[\text{AH}']}{K_1} \right) [\text{Br}_t],$$

ou bien :

$$(7) \quad d[\text{Br}_t] : dt = (k[\text{AH}_2] + k'[\text{AH}']) [\text{Br}_t].$$

De cette relation, on peut conclure que le brome agit simultanément, mais avec des vitesses différentes, avec les molécules neutres de l'acide et avec les ions  $\text{AH}'$ . Il est facile de calculer les coefficients  $k$  et  $k'$  qui correspondent aux activités des molécules neutres et des ions.

Considérons tout d'abord, l'acide fumarique. Des relations 3, 6 et 7, on déduit évidemment :

$$(8) \quad k = \frac{a}{[\text{AH}_2]} \quad \text{et} \quad k' = \frac{b}{K_1[\text{AH}_2]}.$$

La première constante de dissociation  $K_1$  de l'acide fumarique est égale à  $9,3 \cdot 10^{-4}$  (1). D'autre part, quand la concentration de l'acide fumarique est égale à  $0,0215$ - $m$ , on a d'après la formule 1 :

$$a = 200 \cdot 10^{-6} \quad \text{et} \quad b = 6 \cdot 10^{-6}$$

On en déduit :

$$k = 0,0093 \quad \text{et} \quad k' = 0,30.$$

Les ions  $\text{AH}'$  de l'acide fumarique sont donc  $0,30 : 0,0093$ , c'est-à-dire 32 fois plus actifs que les molécules neutres.

Dans le tableau 8 sont donnés les résultats des mesures faites avec une solution de fumarate acide de sodium  $0,0173$ - $n$ . Si on suppose que ce sel est dissocié seulement en ions  $\text{AH}'$  et  $\text{Na}^+$  et que cette dissociation est complète, on devrait s'attendre à ce que le coefficient  $k_1$  soit égal à  $0,30 \cdot 0,0173$ , soit à  $0,0052$ , tandis qu'en réalité, il est égal à  $0,0513$ . Si, d'après les données du tableau 1, on considère que les 35% du brome titrable disparaissent dans cette réaction en raison de l'addition de  $\text{BrOH}$  au fumarate, la constante de vitesse de la formation du produit d'addition dibromé se réduit à  $0,65 \cdot 0,0513$  soit à  $0,033$ . Il est vraisemblable que la discordance entre ce nombre et la valeur calculée ( $0,0052$ ), tient à ce que la solution de fumarate acide contient, à côté des ions  $\text{AH}'$  une petite quantité d'ions  $\text{A}''$  portant double charge, beaucoup plus actifs. Si on admet comme deuxième constante de dissociation de l'acide fumarique, le nombre  $3,9 \cdot 10^{-5}$  donné par SMITH (2), on calcule aisément que, pour expliquer cette discordance, il faudrait que les ions  $\text{A}''$  soient environ 130 fois plus actifs que les ions  $\text{AH}'$ . Ce rapport n'est d'ailleurs donné que sous toutes réserves, en parti-

(1) OSTWALD, *Zeit. phys. Chem.*, **3**, 380 (1889).

(2) SMITH, *Zeit. phys. Chem.*, **25**, 242 (1893).

culier parce que la concentration des ions  $A''$  dans une solution de fumarate acide ne peut être calculée qu'approximativement.

L'acide fumarique est suffisamment faible pour que, dans les conditions où nous avons opéré, la concentration des molécules non dissociées soit pratiquement assimilable à la concentration totale de l'acide, ainsi que nous l'avons admis implicitement dans les calculs. Pour l'acide maléique, dont la première constante de dissociation est égale à  $1,17 \cdot 10^{-2}$  (<sup>1</sup>), il n'en est plus exactement ainsi. Dans nos expériences relatives à la concentration des ions  $H^+$ , la partie non dissociée de l'acide maléique a varié de 98,8 % (ClH-n), à 92 % (ClH 0,125-n). Si on admet la valeur moyenne 95,4 et si on considère que, d'après la formule 2 :

$$a = 1000 \cdot 10^{-6} \text{ et } b = 160 \cdot 10^{-6},$$

on obtient en appliquant les formules 8 :

$$k = 0,00105 \text{ et } k' = 0,144.$$

Les ions  $AH'$  de l'acide maléique sont donc environ 140 fois plus actifs que les molécules neutres.

Pour une solution 0,05 *m* de maléate acide de sodium, nous avons trouvé une valeur de  $k_1$  égale à 0,0142 (tableau 15). Si on admet (tableau 1), que 15 % du brome disparaît ensuite de l'addition de BrOH au maléate, le coefficient de vitesse de formation du dérivé dibromé se réduit à 0,012. Si le maléate acide était simplement dissocié en  $AH'$  et  $Na^+$ , on devrait s'attendre à une valeur plus faible soit à 0,050 · 0,144 ou 0,0072. On peut ici, comme dans le cas du fumarate, attribuer cette discordance à la présence d'ions de l'acide maléique portant double charge. Si la deuxième constante de dissociation de cet acide est égale à  $2 \cdot 10^{-7}$  (<sup>2</sup>), il faudrait pour rendre compte de la discordance, que les ions  $A''$  soient environ 350 fois plus actifs que les ions  $AH'$ . Ce nombre aussi n'est donné que sous réserves.

BRUNNER et KROLIKOWSKI, dans des expériences faites sans bromure de potassium et en présence d'acide chlorhydrique 0,07-n, soit dans des conditions où l'addition de l'acide hypochromeux devait jouer un rôle, ont constaté que la bromuration de l'acide maléique est 15 fois plus rapide que celle de l'acide fumarique et ils en ont conclu que le premier est 15 fois plus actif que le second. En réalité, les molécules neutres de l'acide maléique sont moins actives que celles de l'acide fumarique (coefficient 0,0010 et 0,0093) et les ions  $AH'$  de l'acide maléique sont aussi moins actifs que ceux de l'acide fumarique (coefficients 0,144 et 0,30). Si malgré cela, la réaction était, dans les expériences de BRUNNER et KROLIKOWSKI, plus rapide avec l'acide maléique qu'avec l'acide fumarique, c'est que le premier est plus fort que le second et que, par conséquent, les ions  $AH'$  de l'acide maléique avaient une concentration plus forte et prenaient une plus grande part à la réaction que ceux de l'acide fumarique.

(<sup>1</sup>) OSTWALD, *Loc. cit.*

(<sup>2</sup>) SMITH, *loc. cit.*

Le bromure de potassium a une influence retardatrice sur la bromuration de l'acide maléique (tableaux 13 et 14). La première idée qui vient à l'esprit pour expliquer cette influence est que les ions  $\text{Br}_3'$  sont moins actifs que les molécules  $\text{Br}_2$ . S'il en est ainsi, les variations de  $k_1$  doivent être exprimées par la relation :

$$(9) \quad k_1 = m[\text{Br}_3'] + n[\text{Br}_2],$$

dans laquelle  $m$  et  $n$  sont des constantes. Connaissant la constante de dissociation de  $\text{Br}_3'$  (0,062 à 25°), on peut calculer les concentrations des molécules  $\text{Br}_2$  et des ions  $\text{Br}_3'$  dans une solution donnée et déterminer ensuite les valeurs de  $m$  et de  $n$  qui donnent les valeurs de  $k_1$  qui concordent le mieux avec les constantes expérimentales. Pour l'acide maléique, on trouve  $m = 2000$  et  $n = 14000$ . Comme on le voit dans le tableau 13, les valeurs ainsi calculées (dernière colonne), concordent bien avec les valeurs observées. Il faut en conclure que les molécules  $\text{Br}_2$  sont 7 fois plus actives que les ions  $\text{Br}_3'$ .

Dans le cas de l'acide fumarique, l'influence du bromure de potassium est tout autre. Lorsque la concentration du bromure diminue à partir de 0,64- $n$ , la vitesse de la réaction va tout d'abord en diminuant, puis en croissant après avoir passé par un minimum (tableaux 6 et 7). Le même phénomène s'observe si on opère en présence le chlorure de potassium en quantités telles que la concentration totale des ions soit invariable, mais le minimum est alors moins marqué ; le chlorure de potassium a une action accélératrice quand la concentration du bromure est inférieure à 0,32- $n$  et qui pour les faibles concentrations de ce sel devient très forte. Il est à remarquer qu'une influence analogue semble se produire aussi dans le cas de l'acide maléique (tableaux 13 et 14), mais ici nous ne sommes pas descendu à une concentration du bromure inférieure à 0,125- $n$ .

Pour expliquer la diminution de la vitesse de bromuration de l'acide fumarique quand la concentration du bromure décroît, il faudrait admettre qu'ici les ions  $\text{Br}_3'$  sont plus actifs que les molécules  $\text{Br}_2$ . On ne peut songer à appliquer ici la relation 9, car d'autres influences interviennent comme nous allons le voir. Nous nous contentons de mettre en regard les valeurs de  $k_1$  (tableaux 6 et 7) et les concentrations de  $\text{Br}_2$  et de  $\text{Br}_3'$ . (tableau 16).

TABLEAU 16

BrK.....	0,64	0,32	0,16	0,08	0,04	0,02	0,01	0,005 n
$k_1 \cdot 10^4$ (sans ClK) .....	177	175	153	145	133	157	217	301
$k_1 \cdot 10^4$ (avec ClK) .....	179	174	166	—	180	219	297	446
$[\text{Br}_2] \cdot 10^4$ .....	22	41	70	110	153	189	216	232 n
$[\text{Br}_3'] \cdot 10^4$ .....	228	209	180	140	97	61	34	18 n

Quant à l'accroissement de  $k_1$  quand la concentration de bromure devient suffisamment faible, il faut sans doute l'attribuer à l'action de l'acide hypobromeux. D'après le tableau 1, cette action est déjà très sensible en présence de bromure normal quand la concentration de l'acide chlorhydrique tombe à 0,05- $n$ . Elle doit être plus forte encore dans une solution de ClH normale et de BrK 0,04- $n$ ,

car les ions  $\text{Br}'$  contrarient davantage la formation de  $\text{BrOH}$  que les ions  $\text{H}'$ . Ils agissent comme ces derniers dans l'équilibre  $\text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Br}' + \text{H}' + \text{BrOH}$  et en outre ils agissent dans l'équilibre  $\text{Br}_2 + \text{Br}' \rightleftharpoons \text{Br}_3'$ . Il est donc très probable que l'addition de  $\text{BrOH}$  se fait déjà avec une vitesse appréciable pour des concentrations du bromure supérieures à  $0,04-n$ . S'il en est ainsi, on doit admettre enfin que c'est sur cette addition et non sur l'addition directe du brome que le chlorure de potassium a une action accélératrice.

---

## TROISIÈME PARTIE

### VITESSE DE L'ADDITION DE L'IODE A L'ALCOOL ALLYLIQUE EN SOLUTION DANS L'EAU ET DANS LE TÉTRACHLORURE DE CARBONE

La vitesse de l'addition de l'iode à l'alcool allylique a déjà été étudiée par HERZ et MYLIUS <sup>(1)</sup> dont les recherches ont porté sur des solutions dans le chloroforme, le sulfure et le tétrachlorure de carbone et dans des mélanges de ces dissolvants. Les résultats obtenus sont inattendus et peu vraisemblables. C'est ainsi que, dans le chloroforme, la constante des réactions bimoléculaires serait tout d'abord constante, puis augmenterait et enfin irait en diminuant. Dans ces mesures, aucune précaution n'a été prise pour éviter l'influence de la lumière qui, dans les dissolvants employés, a une action accélératrice. Il nous a donc paru intéressant de reprendre l'étude de cette réaction. Nos expériences ont été faites avec des solutions ou aqueuses ou dans le tétrachlorure de carbone. Elles étaient terminées lorsque nous avons eu connaissance des recherches faites par CAUGHLEY et ROBERTSON <sup>(2)</sup> qui ont opéré dans divers dissolvants (tétrachlorure de carbone, benzène, toluène et hexane), à l'obscurité et sous l'action de la lumière. Ces recherches auxquelles nous reviendrons, n'ont pas été effectuées dans les mêmes conditions que les nôtres, spécialement en ce qui concerne la réaction obscure. Elles ne diminuent donc pas l'intérêt de nos résultats.

#### RÉACTION EN SOLUTION AQUEUSE

Comme on le voit dans le tableau 1, la lumière n'a qu'une action accélératrice relativement faible sur l'addition de l'iode à l'alcool allylique, en solution aqueuse, et nous n'avons, par conséquent, étudié que la réaction obscure.

Les solutions étudiées étaient placées dans des flacons entourés de toile noire et plongés dans un thermostat. La marche de la réaction était suivie par des titrages de l'iode. On laissait couler le contenu de la pipette dans de l'eau, ce qui ralentit la réaction, et on titrait par le thiosulfate en présence d'amidon.

<sup>(1)</sup> *Ber. deut. chem. Ges.*, **40**, 2898 (1907).

<sup>(2)</sup> *J. chem. Soc.*, 1933, 1323.

TABLEAU 1

Alcool allylique 0,1 m. J<sub>2</sub> 0,01 n. JK 0,05 n, Temp. 15°.

	Temps (min.)	Thiosulfate 0,005 n	$\Delta c/\Delta t$	Temps (min.)	Thiosulfate 0,005 n	$\Delta c/\Delta t$
Obscurité .....	0	18,87	0,077	0	19,11	0,077
	10	18,10		15	17,96	
Lampe de 500 w à 20 cm.	0	21,40	0,107	0	20,98	0,102
	15	19,80		15	19,45	

Il ne se forme pas d'acide iodhydrique pendant la réaction et, par conséquent il ne se produit pas d'autre phénomène que l'addition de l'iode. Cette réaction est réversible et, en vue d'étudier la vitesse de décomposition du dérivé diodé, nous avons préparé ce corps par action de l'iode sur l'alcool allylique suivant les indications de HÜBNER et LELLMANN<sup>(1)</sup>, mais il se décompose spontanément pendant qu'on le purifie, comme RENSHAW<sup>(2)</sup> l'a déjà observé. Des essais de purification rapide par lavage à l'alcool ou à l'éther, à l'abri de la lumière, ne nous ont donné qu'un produit fortement coloré. Nous avons donc renoncé à mesurer la vitesse de décomposition de ce corps. Nous l'avons fait d'autant plus facilement que les lois qui régissent ce phénomène peuvent être trouvées indirectement.

**Etat d'équilibre.** — Comme on le voit dans le tableau 2, la réaction, rapide au début, se ralentit peu à peu. Elle devient finalement très lente, mais ne semble pas s'arrêter totalement. Il y a donc lieu de penser que l'addition de l'iode avec formation de 2,3-diiodopropanol-1 est accompagnée d'une réaction secondaire beaucoup plus lente. Nous pouvons cependant parler d'un état d'équilibre en entendant par là l'état vers lequel tendrait le système si cette réaction secondaire n'existait pas. Pour le déterminer, la marche de la réaction était suivie jusqu'à ce qu'il soit presque atteint. Les dernières mesures permettaient de déterminer comment la vitesse varie en fonction du temps et de trouver l'état d'équilibre par extrapolation.

TABLEAU 2

Alcool allylique 0,1 m, J<sub>2</sub> 0,01 n, JK 0,05 n.

Temps.....	0	10	26	67	360	855	1495	4330
Thiosulfate 0,005 n.....	18,87	18,10	16,90	14,61	10,89	10,59	10,09	8,52
$\Delta c/\Delta t. 10^3$ .....		77	75	56	12	0,6	0,8	0,5

D'après la loi d'action de masse, on a la relation :

$$(1) \quad K = \frac{[J_2][A]}{[AJ_2]}$$

dans laquelle A représente l'alcool allylique et AJ<sub>2</sub> son dérivé diodé.

(1) *Ber. deut. chem. Ges.*, **14**, 207 (1881).

(2) *J. Am. chem. Soc.*, **36**, 543.

D'autre part :

$$(2) \quad [J_2] = K_1 \frac{[J_3']}{[J']}$$

De ces deux égalités, on déduit :

$$K = \frac{K_1 [J_3'] [A]}{[AJ_2] [J']}$$

D'après FEDOTIEFF (1),  $K_1$  prend les valeurs suivantes :  $1,15 \cdot 10^{-3}$  à  $15^\circ$ ;  $1,32 \cdot 10^{-3}$  à  $25^\circ$ ;  $1,51 \cdot 10^{-3}$  à  $30^\circ$ . A partir de ces nombres, on trouve par extrapolation,  $0,79 \cdot 10^{-3}$  à  $0^\circ$ .

TABLEAU 3

Température	Concentrations initiales en mol gr/l.			Concentrations à l'équilibre en mol. gr/l			K. 10 <sup>5</sup>
	Alcool allylique	Iode	JK	Alcool allylique	Iode	AJ <sub>2</sub>	
15°	0,1	0,00488	0,05	0,09783	0,00271	0,00217	283
	0,1	0,00488	0,05	0,09783	0,00271	0,00217	283
	0,1	0,00971	0,05	0,09558	0,00529	0,00442	294
	0,1	0,00946	0,05	0,09565	0,00511	0,00435	292
	0,2	0,00474	0,05	0,19708	0,00182	0,00292	299
	0,2	0,00483	0,05	0,19707	0,00190	0,00293	297
	0,1	0,00485	0,1	0,09859	0,00354	0,00141	292
	0,1	0,00481	0,1	0,09860	0,00341	0,00140	282
0°	0,1	0,00484	0,05	0,09769	0,00253	0,00231	173
	0,1	0,00489	0,05	0,09745	0,00255	0,00234	171
30°	0,1	0,00468	0,05	0,09714	0,00286	0,00182	479
	0,1	0,00468	0,05	0,09714	0,00286	0,00182	479

La constante  $K_1$  étant connue, ainsi que la concentration de l'iode titrable et de l'iodure de potassium dans l'état d'équilibre, on peut calculer le rapport  $[J_2'] : [J']$ . Connaissant d'autre part,  $[A]$  et  $[AJ_2]$ , on peut calculer  $K$ . Les résultats obtenus sont contenus dans le tableau 3. On voit que  $K$  est, à une température donnée, pratiquement constant. Sa valeur moyenne à  $15^\circ$  est 0,00283. Quand la température s'élève,  $K$  va en croissant, ce qui signifie que la réaction :



est exothermique. D'après les valeurs ( $173 \cdot 10^{-5}$  et  $472 \cdot 10^{-5}$ ), de la constante  $K$  à  $0^\circ$  et à  $15^\circ$ , on calcule, en utilisant la relation :

$$\ln \frac{K_1}{K_2} = \frac{Q}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right),$$

que l'effet thermique de cette réaction est égal à 5500 cal. gr.

(1) FEDOTIEFF, *Zeit. anorg. Chem.*, **69**, 32 (1911).

**Vitesse d'addition de l'iode.** — Les mesures relatives à cette addition ont été faites avec des solutions contenant un grand excès d'alcool allylique et d'iodure de potassium, de telle sorte que les concentrations de ces corps étaient pratiquement constantes pendant la réaction. D'ailleurs, celle-ci étant réversible, sa vitesse n'a été mesurée qu'au début, pendant que la réaction inverse est encore négligeable.

On voit dans le tableau 4 que le coefficient  $k_1$  calculé par la formule des réactions monomoléculaires est indépendant de la concentration de l'iode (séries 1, 2 et 4), et qu'il est proportionnel à la concentration de l'alcool allylique (séries 4 et 11). On voit aussi que les ions  $H^+$  sont sans influence appréciable (séries 2 et 3).

TABLEAU 4  
Alcool allylique 0,1 m.

N°	Temp.	JK	Iode	Temps (min.)	Thiosulfate	$k_1 \cdot 10^6$	Thiosulfate	$k_1 \cdot 10^6$
1	15°	0,05 n	0,005 n	0	19,30	218	18,90	208
				15	17,90		17,59	
2	15°	0,05	0,01	0	19,51	200	19,17	215
				15	18,21		17,80	
3	15°	0,05 + ClH 0,1 n	0,01	0	19,99	210	19,69	214
				15	18,59		18,29	
4	15°	0,05	0,02	0	18,81	214	18,81	214
				15	17,47		17,47	
5	15°	0,01	0,01	0	20,73	295	21,31	304
				15	18,72		19,18	
6	15°	0,025	0,01	0	19,08	231	18,64	250
				15	17,62		17,20	
7	15°	0,1	0,01	0	19,63	187	19,29	194
				15	18,40		18,04	
8	0°	0,05	0,01	0	21,20	37	21,19	37
				10	19,31		19,30	
9	25°	0,05	0,01	0	20,08	584	19,20	584
				6	18,51		17,20	
10	30°	0,05	0,01	0	20,18	877	20,18	868
				4	18,61		18,63	
Alcool allylique 0,2 m.								
11	15°	0,05	0,01	0	19,70	424	19,30	437
				7	18,40		17,99	

Les résultats des mesures relatives à l'influence de l'iodure de potassium sont données aussi dans le tableau 4 (séries 2, 5 et 6). Ces mesures ont donné lieu à des calculs dont les résultats sont rassemblés dans le tableau 5. Les concentrations  $[J_2]$ ,  $[J']$  et  $[J_3']$  ont été calculées pour chacune des solutions auxquelles se rapportent les mesures, en utilisant la relation 2.

Les coefficients  $k_1$ , dont les valeurs moyennes sont données dans la cinquième colonne du tableau 5, ont été calculés en supposant la vitesse proportionnelle à la concentration de l'iode titrable  $J_1$ . Des nombres ainsi trouvés, on a déduit les valeurs  $k''$  qu'aurait le coefficient de vitesse si celle-ci était proportionnelle à la concentration des ions  $J_3'$ . Les coefficients  $k_1$  et  $k''$  sont donc liés par la relation :

$$-d[J_1] : dt = k_1[J_1] = k''[J_3'].$$

On voit que les valeurs de  $k''$  ainsi obtenues concordent assez bien avec celles qui se trouvent dans la septième colonne du tableau 5 et qui sont données par la relation :

$$k'' = 10^{-5} \left( 180 + \frac{1,15}{[J_3']} \right) [J_3'].$$

Si, dans cette égalité, on remplace  $[J_3']$  par sa valeur tirée de (2), on obtient :

$$d[J_1] : dt = 10^{-5} \left( 180[J_3'] + \frac{1,15[J_2]}{K_1} \right),$$

ou bien puisque  $K_1 = 1,15 \cdot 10^{-3}$  :

$$d[J_1] : dt = 0,0018[J_3'] + 0,0100[J_2].$$

Les coefficients de  $[J_3']$  et de  $[J_2]$  ne sont égaux à 0,0018 et 0,0100 que si la concentration de l'alcool allylique est égale à 0,1 *n*. Comme la vitesse est proportionnelle à la concentration  $[A]$  de cet alcool, on a la relation générale :

$$(3) \quad d[J_1] : dt = (k[J_3'] + k'[J_2])[A],$$

dans laquelle  $k$  est égal à 0,018 et  $k'$  à 0,100, à la température de 15°.

On peut conclure de ces résultats que l'addition de l'iode se fait simultanément par action des molécules  $J_2$  et par action des ions  $J_3'$  et que les premières sont 100 : 18, soit environ cinq fois plus actives que les seconds, à 15°.

Les mesures relatives à l'influence de la température sont données dans le tableau 4 (séries 2, 8, 9 et 10). Des résultats obtenus, on déduit que le coefficient thermique est égal à 3,2 entre 0° et 15°, à 2,8 entre 15° et 25° et à 2,2 entre 25° et 30°.

TABLEAU 5

Alcool allylique 0,1 *m*. Iode initial 0,01 *n*.

JK	$J_1 \cdot 10^4$	$J_3' \cdot 10^6$	$J_2 \cdot 10^6$	$k_1 \cdot 10^5$	$k''_{\text{obs.}} \cdot 10^5$	$k''_{\text{calc.}} \cdot 10^5$
0,01 <i>n</i>	58,2	418	820	300	365	377
0,025	203	473	269	241	257	237
0,05	451	488	125	208	213	206
0,1	951	494	60	191	193	192

D'après les résultats obtenus concernant l'influence des concentrations de l'iode et de l'iodure, la réaction présente la plus grande analogie avec l'addition du brome aux acides fumarique et maléique. Elle en diffère en ce qu'elle est réversible et n'est pas influencée par les ions H<sup>+</sup>. Ce dernier fait confirme l'interprétation qui a été donnée de l'influence de ces ions dans la bromuration des acides sus-mentionnés.

**Vitesse de décomposition du 2,3-diiodopropanol.** — Cette vitesse n'a pas été mesurée directement pour les raisons qui ont été données plus haut, mais d'après les résultats qui précèdent, on peut calculer comment elle varie en fonction des concentrations des corps qui interviennent dans le phénomène.

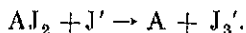
Lorsque l'équilibre est atteint, la vitesse  $\nu$  de l'addition de l'iode est égale à la vitesse  $\nu'$  de la décomposition du dérivé diiodé. Chacune de ces deux vitesses est donc donnée par la relation (3). Si on tient compte de (2), cette relation peut être mise sous la forme :

$$(4) \quad \nu = \nu' = \left( k + \frac{k'K_1}{[J']} \right) [J_3][A].$$

Des égalités 1 et 4, on déduit :

$$\nu' = \frac{kK}{K_1} [AJ_2][J'] + k'K[AJ_2] = k_i[AJ_2] + k'_i[AJ_2][J'].$$

Cette relation indique que la décomposition du composé AJ<sub>2</sub> s'effectue simultanément de deux manières différentes. Elle se fait spontanément et sous l'influence des ions J', selon l'équation :



Connaissant les valeurs de  $k$ ,  $k'$ ,  $K$  et  $K_1$  qui sont données plus haut, on peut calculer les deux coefficients  $k_i$  et  $k'_i$ . On obtient pour la température de 15° :

$$k_i = 283 \cdot 10^{-6} \quad \text{et} \quad k'_i = 445 \cdot 10^{-6}.$$

## RÉACTIONS EN SOLUTION DANS LE TÉTRACHLORURE DE CARBONE

CAUGHLEY et ROBERTSON (1) ont constaté que la réaction, en solution dans le tétrachlorure de carbone, le benzène, le toluène ou l'hexane, est réversible. Ils ont déterminé la constante d'équilibre dans ces différents dissolvants ainsi que les vitesses d'addition de l'iode et de décomposition du dérivé diiodé. Ces mesures les ont conduits aux conclusions suivantes.

(1) CAUGHLEY et ROBERTSON, *loc. cit.*

La vitesse de la réaction est donnée par la relation :

$$v = k(a - x)^2 - k'x,$$

où  $a - x$  représente la concentration de l'iode et celle de l'alcool (toujours égales dans ces expériences), et  $x$  celle du produit d'addition diodé. La même relation, avec des valeurs différentes de  $k$  et de  $k'$ , est applicable à la réaction photochimique. La lumière accélère dans le même rapport les deux réactions inverses et, par conséquent, ne modifie pas l'équilibre qui s'établit dans l'obscurité.

Comme nous le verrons, nos résultats ne concordent pas à tous égards avec ceux de CAUGHLEY et ROBERTSON. Signalons tout d'abord que, d'après ces auteurs, la réaction est peu sensible aux influences catalytiques, tandis que nous l'avons trouvée très sensible à des causes mal définies. Malgré les précautions prises pour opérer dans des conditions bien déterminées, des discordances dans les résultats ont été plus d'une fois observées. Quand cela s'est produit, nous avons cependant pu, en répétant plusieurs fois les mesures, obtenir un nombre suffisant de valeurs concordantes pour qu'il soit permis d'éliminer les résultats discordants et possible de tirer des conclusions sûres. Les résultats que nous donnerons dans la suite, ne représentent donc qu'une partie de ceux que nous avons obtenus, car nous n'avons pas éliminé seulement des mesures discordantes, mais aussi d'autres qui, sans concorder toujours parfaitement avec celles que nous donnons, ne faisaient que confirmer les conclusions qu'on peut en tirer.

Les irrégularités constatées dans les résultats sont sans doute imputables à des actions catalytiques. Il a été constaté que ni l'humidité, ni le chlorure d'ammonium n'ont une influence appréciable. Quelques essais ont montré aussi que les résultats n'étaient pas plus réguliers quand l'iode employé avait été résublimé avec de l'iodure de potassium ou quand l'alcool allylique avait été traité par la chaux, puis distillé.

Le tétrachlorure employé dans toutes les opérations a été purifié par action du chlore suivant la méthode décrite à propos de nos expériences sur la bromuration de l'éther *m*-nitrobenzylidène-malonique. L'acide iodhydrique utilisé dans l'étude de la réaction obscure a été préparé par l'action de l'iode sur le phosphore rouge, en présence de l'eau. Le gaz était recueilli dans du tétrachlorure de carbone purifié. Cette préparation a été faite plusieurs fois, toujours dans les mêmes conditions. Nous avons cependant constaté que les différents lots ainsi obtenus ne donnaient pas toujours les mêmes résultats. Il convenait par conséquent, de ne comparer entre eux que les résultats obtenus avec l'acide iodhydrique provenant d'une même préparation.

Pour l'étude de la réaction obscure, les solutions étaient contenues dans des flacons à bouchon rodé, entourés de toile noire et plongés dans un thermostat. Pour la réaction photochimique, le dispositif était le même que dans nos expériences relatives à la bromuration de l'éther *m*-nitrobenzylidène-malonique.

Dans les premiers essais relatifs à l'action de la lumière, la solution étudiée était placée dans une petite cuve en verre, à parois parallèles, de construction très soignée. Pour des raisons qui nous échappent, ils ont été irréguliers, mais sont

TABLEAU 6

Alcool allylique	$J_2$	JH	Temps (min.)	Thiosulfate	$k_1 \cdot 10^5$	Thiosulfate	$k_1 \cdot 10^5$
0,1 m	0,005 n	0,001 n	0 120	10,82 8,43	90	10,80 8,40	90
		0,002	0 60	12,08 9,70	159	11,90 9,60	155
		0,004	0 65	10,20 8,40	129	10,00 8,24	129
		0,008	0 120	11,40 8,70	86	11,00 8,67	86
0,1	0,01	0,001	0 100	10,57 8,60	90	10,50 8,50	92
		0,002	0 100	10,59 9,08	162	10,32 8,96	153
		0,004	0 60	10,41 8,40	155	10,21 8,17	161
		0,008	0 100	10,59 8,20	111	10,62 8,20	122
0,1	0,02	0,001	0 40	20,97 18,95	110	21,00 18,99	109
		0,002	0 20	20,80 18,80	219	20,88 18,99	206
		0,004	0 20	20,52 18,09	274	20,62 18,12	280
		0,008	0 40	20,29 17,41	166	20,03 17,19	166
0,2	0,02	0,001	0 20	20,81 18,50	255	20,42 18,07	265
		0,002	0 10	20,60 18,60	444	19,61 17,70	445
		0,004	0 10	21,72 19,05	570	20,15 17,69	566
		0,008	0 20	21,95 17,82	452	21,50 17,41	458
0,4	0,02	0,001	0 10	19,56 16,50	739	18,49 15,78	688
		0,002	0 10	19,02 15,13	994	17,70 14,33	916
		0,004	0 10	21,61 16,91	1066	19,71 15,60	1016
		0,008	0 10	21,00 18,37	581	20,00 17,41	602

devenus meilleurs (était-ce un simple hasard ?), quand la cuve a été remplacée par des éprouvettes en verre.

Les flacons et les éprouvettes contenant les solutions étudiées, ainsi que les pipettes employées pour les prélèvements, étaient, après chaque expérience, lavés soigneusement avec du chlorure de carbone et séchés dans un courant d'air en évitant les poussières.

Les solutions étudiées contenaient ordinairement un fort excès d'alcool allylique et la réaction était presque complète. D'ailleurs, pour établir les lois du phénomène, nous n'avons pris en considération que les vitesses du début de la réaction qui ne sont pas sensiblement influencées par la réaction inverse.

La marche de la réaction était suivie par des titrages de l'iode. Le contenu de la pipette était reçu dans de l'eau et rapidement additionné de thiosulfate en léger excès. Cet excès de thiosulfate était titré par l'iode en présence d'amidon. L'iode passe ainsi très rapidement du tétrachlorure dans la solution aqueuse et le titrage peut se faire en un temps assez court pour éviter l'erreur provenant de la décomposition du diiodure, relativement rapide en solution aqueuse.

### ÉTUDE DE LA RÉACTION OBSCURE

CAUGHLEY et ROBERTSON ont opéré avec des solutions contenant seulement de l'iode et de l'alcool allylique, tandis que nos expériences ont été faites en présence d'un peu d'acide iodhydrique qui a une action accélératrice. Les résultats relatifs à cette influence sont donnés dans le tableau 6 où  $k_1$  représente la constante des réactions monomoléculaires, calculée d'après les variations de la concentration de l'iode. Les valeurs moyennes de ces coefficients sont réunies dans le tableau 7 et leurs variations sont représentées graphiquement dans la figure 1.

TABLEAU 7

JH	Alcool allylique 0,1 m			Iode 0,02 n		
	Iode			Alcool allylique		
	0,005 n	0,01 n	0,02 n	0,1 m	0,2 m	0,4 m
0,001 n	90	91	110	110	260	714
0,002	157	158	213	213	445	955
0,004	129	158	277	277	568	1041
0,008	86	117	166	166	455	592

On voit que la vitesse de la réaction croît à peu près proportionnellement à la concentration de l'acide iodhydrique, quand celle-ci est suffisamment faible. Lorsqu'elle augmente, la vitesse croît de plus en plus lentement et finalement dé-

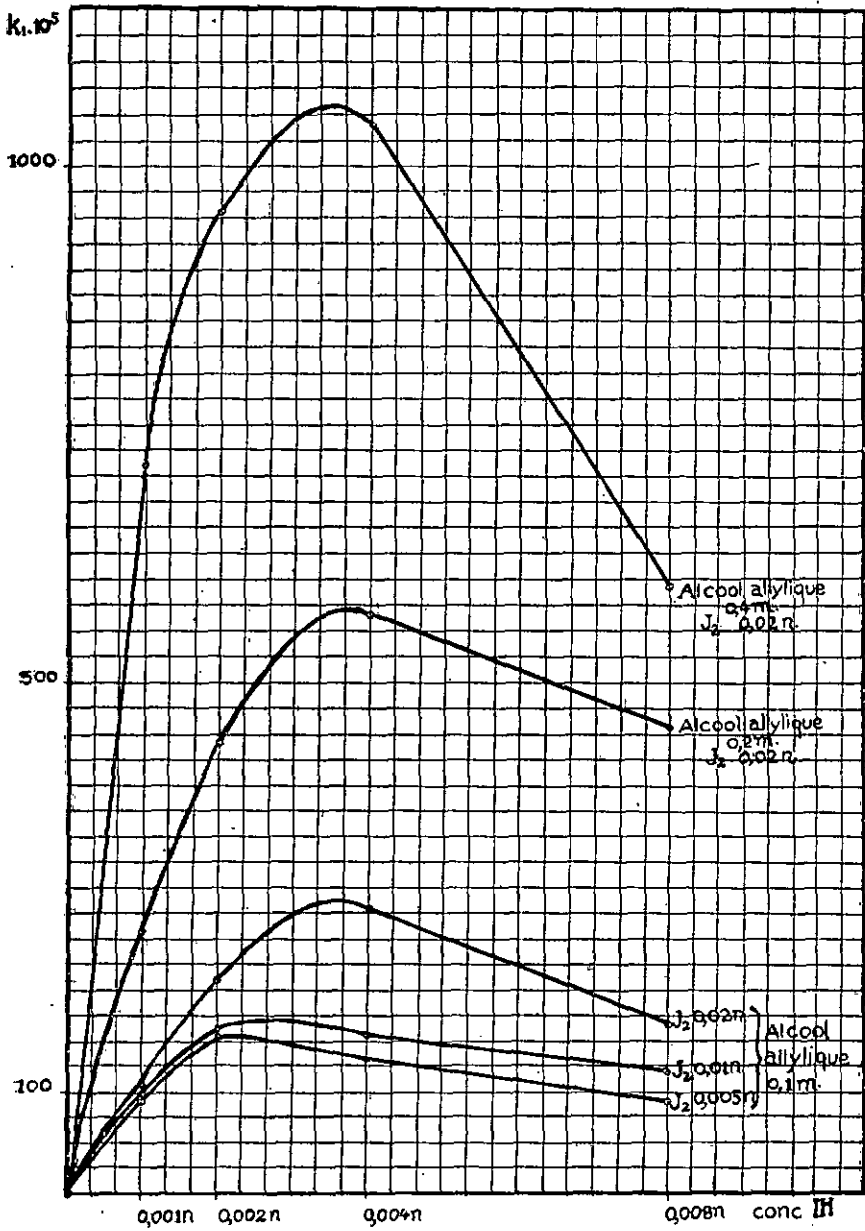


FIG 1.

croît, après avoir passé par un maximum. La concentration de l'acide correspondant à ce maximum croît un peu avec la concentration de l'iode ; elle est sensiblement indépendante de celle de l'alcool allylique.

L'influence de la concentration de l'iode est mise en évidence dans le tableau 7. Pour les faibles concentrations de l'acide iodhydrique,  $k_1$  est indépendant de la concentration de l'iode, tant que celle-ci est faible. Quand elle devient plus élevée, ce coefficient augmente, c'est-à-dire que l'ordre de la réaction relativement à l'iode devient supérieur à l'unité. Cette augmentation se manifeste pour des concentrations de l'iode d'autant plus faibles que celle de l'acide iodhydrique est plus grande.

Le tableau 7 montre aussi l'influence de la concentration de l'alcool allylique. Quand la concentration de l'acide iodhydrique est égale à 0,002 ou à 0,004- $n$ , la vitesse de la réaction est proportionnelle à la concentration de l'alcool allylique. Cette proportionnalité n'existe plus quand la concentration de l'acide iodhydrique est plus faible ou plus forte (0,001 ou 0,008- $n$ ).

TABLEAU 8  
Alcool allylique 0,1  $m$ ,  $J_2$  0,02  $n$ ,  $JH$  0,004  $n$ .

Temp.	Temps (min.)	Thiosulfate	$k_1 \cdot 10^5$	Thiosulfate	$k_1 \cdot 10^5$
25°	0	25,91	115	25,70	115
	40	23,30		23,11	
30°	0	24,30	142	23,68	131
	40	22,76		22,30	
40°	0	26,35	172	26,20	172
	40	22,76		24,76	

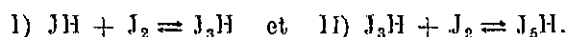
Enfin les mesures relatives à l'influence de la température ont donné les résultats réunis dans le tableau 8. De ces résultats, on déduit que le coefficient thermique est égal à 1,42 entre 25° et 30° et à 1,57 entre 30° et 35°.

**Interprétation des résultats.** — Les résultats obtenus n'ont pas une précision suffisante pour qu'on puisse tenter d'en rendre très exactement compte et, d'ailleurs, certaines données qui seraient nécessaires pour cela font défaut. Il est cependant possible d'expliquer l'allure générale des variations de la vitesse de la réaction en fonction des concentrations de l'alcool allylique, de l'iode et de l'acide iodhydrique.

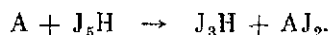
On sait que dans divers dissolvants (eau, nitrobenzène, alcool, dioxyde de soufre, etc.), l'iode et l'acide iodhydrique (ou les iodures), forment des complexes tels que  $J_2H$  et  $J_3H$  (1). Il y a lieu d'admettre que ces complexes se forment aussi dans le tétrachlorure de carbone et c'est sans doute à eux que doit

(1) Voir *Gmelins Handb. d. anorg. Chemie*, n° 8, 419 et 425.

être attribuée la coloration brune que prend une solution d'iode dans ce dissolvant, quand on ajoute de l'acide iodhydrique. Nous avons donc les deux équilibres :



Pour rendre compte des faits observés concernant la vitesse d'addition de l'iode à l'alcool allylique, il faut admettre que cette addition se fait essentiellement par l'action des molécules  $\text{J}_5\text{H}$ , selon l'équation :



Il faut supposer, d'autre part, ce qui est très vraisemblable, que la constante de dissociation de  $\text{J}_3\text{H}$  est faible, de telle sorte que, si l'iode est en excès par rapport à l'acide iodhydrique, la presque totalité de cet acide est à l'état de molécules  $\text{J}_3\text{H}$ , tandis qu'au contraire  $\text{J}_5\text{H}$  est fortement dissocié, c'est-à-dire qu'il existe à côté de ces molécules  $\text{J}_5\text{H}$ , des quantités importantes de molécules  $\text{J}_3\text{H}$  et  $\text{J}_2$ .

D'après l'équation, 11 la concentration de  $\text{J}_5\text{H}$  est donnée par la relation :

$$[\text{J}_5\text{H}] = \frac{[\text{J}_2][\text{J}_3\text{H}]}{K_2}.$$

D'autre part, si  $\text{J}_t$  représente l'iode titrable, la concentration de l'iode moléculaire  $\text{J}_2$  est égale à :

$$(5) \quad [\text{J}_2] = [\text{J}_t] - [\text{J}_3\text{H}] - 2[\text{J}_5\text{H}],$$

et la vitesse de la réaction est ainsi donnée par la relation :

$$(6) \quad -\frac{d[\text{J}_t]}{dt} = k_3[\text{A}][\text{J}_5\text{H}] = k_3 \frac{[\text{A}][\text{J}_2][\text{J}_3\text{H}]}{K_2}.$$

Tant que la quantité d'acide iodhydrique est faible relativement à celle de l'iode,  $[\text{J}_2]$  n'est pas très inférieure à  $[\text{J}_t]$  et  $[\text{J}_3\text{H}]$  est sensiblement égal à ce que nous avons appelé jusqu'ici la concentration de l'acide iodhydrique, c'est-à-dire la concentration qu'aurait cet acide s'il n'était pas combiné à l'iode, et que nous appellerons maintenant sa concentration apparente  $[\text{JH}_{app}]$ . L'égalité 6 est donc à peu près équivalente à la suivante :

$$\frac{d[\text{J}_t]}{dt} = k_3[\text{A}][\text{JH}_{app}][\text{J}_t],$$

qui correspond bien aux résultats obtenus quand  $[\text{JH}_{app}]$  est faible. A mesure que cette concentration croît, la formule devient de moins en moins applicable, en particulier parce que  $[\text{J}_2]$  devient de plus en plus différent de  $[\text{J}_t]$ . Il doit même arriver un moment où la diminution de  $[\text{J}_2]$  compense et au-delà l'accroissement de  $[\text{J}_3\text{H}]$ , de telle sorte que le produit  $[\text{J}_2][\text{J}_3\text{H}]$  doit atteindre un maximum puis diminuer. D'après la relation 6, il doit en être de même de la vitesse d'addition de l'iode, ainsi que cela a été observé. On peut aussi prévoir que la concentration de

l'acide iodhydrique correspondant au maximum doit être d'autant plus élevée que la concentration de l'iode est plus forte. Enfin, d'après l'égalité 5, on conçoit que, pour une concentration donnée d'acide iodhydrique, celle de l'iode moléculaire  $[J_2]$  doit croître plus rapidement que  $[J_1]$  et cela d'une manière d'autant plus marquée que la concentration de l'acide iodhydrique est plus élevée. On s'explique ainsi que l'ordre de la réaction relativement à l'iode titrable aille en croissant avec la concentration de l'acide iodhydrique.

Ainsi les faits essentiels qui ont été observés concernant l'influence des concentrations de l'alcool allylique, de l'iode et de l'acide iodhydrique se trouvent expliqués. Il n'est d'ailleurs pas possible de pousser plus loin l'analyse du phénomène. Il faudrait pour cela des résultats plus précis et connaître les constantes de dissociation de  $J_3H$  et de  $J_5H$ .

### RÉACTION PHOTOCHEMIQUE

Quelques essais préliminaires ont été faits en vue de déterminer l'influence de l'acide iodhydrique sur la réaction photochimique. Sans être absolument probants, les résultats semblaient indiquer qu'il y a simple addition de la réaction obscure et de l'effet produit par la lumière. Dans ces conditions, il était indiqué de ne pas opérer en présence d'acide iodhydrique et toutes nos mesures relatives à l'influence de la lumière ont été faites avec des solutions dans le tétrachlorure ne contenant que de l'alcool allylique et de l'iode. La réaction obscure est alors très lente et peut être négligée.

La source de lumière était une lampe Philips de 50 ou de 500 watts. La solution était contenue dans des éprouvettes à fond plat. Deux opérations étaient faites simultanément avec deux éprouvettes placées l'une à côté de l'autre dans le thermostat.

Les mesures relatives à l'influence de la concentration de l'iode ont porté sur des solutions qui absorbaient pratiquement la totalité de la lumière incidente. Le cas où l'absorption est faible n'a pas été étudié, car les solutions d'iode dans le tétrachlorure, même très diluées, absorbent fortement les rayons actifs. Dans ces expériences, la lumière était filtrée par une solution de sulfate de cuivre ammoniacal et un verre vert ne laissant passer que très peu de lumière d'une longueur d'onde voisine de 490  $m\mu$ . Le coefficient d'extinction de l'iode, dans le tétrachlorure, étant égal à 900 pour ces radiations <sup>(1)</sup>, leur absorption, dans les conditions où nous avons opéré, était pratiquement complète même pour les solutions les plus diluées qui ont été employées.

Les résultats sont donnés dans le tableau 9. Si on ne considère que les valeurs du début de la réaction, le coefficient  $k_1$  croît un peu avec la concentration de l'iode. L'ordre de la réaction par rapport à ce corps est voisin de 1,2. Dans le cours d'une réaction,  $k_1$  va au contraire en croissant, à mesure que la

(1) *Gmelins Handb. d. anorg. Chemie*, n° 8, p. 116.

concentration de l'iode diminue, ce qui doit sans doute être attribué à la formation d'un catalyseur ou à la destruction d'un catalyseur négatif.

TABLEAU 9

Température 30°. Lampe de 750 w, distance 15 cm. Filtre bleu.

Alcool allylique	$J_2$	Temps (min.)	Thiosulfate	$k_1 \cdot 10^5$	Thiosulfate	$k_1 \cdot 10^5$
0,4 m	0,01 n	0	5,35	92	5,34	108
		60	4,71		4,60	
	0,02	0	10,50	134	10,40	116
		30	9,57		9,60	
	0,04	0	20,79	139	20,58	140
		15	19,82		19,61	
0,25	0,01	0	5,58	92	5,57	94
		80	4,41		4,68	
	0,02	0	12,22	103	12,20	98
		40	11,11		11,14	
	0,04	0	24,02	110	24,02	112
		20	22,90		22,88	

On voit dans les tableaux 9 et 10 que le coefficient  $k_1$  croît à peu près proportionnellement à la concentration de l'alcool allylique quand elle est faible, et tend à devenir indépendant de cette concentration quand elle est suffisamment élevée.

TABLEAU 10

$J_2$  0,02 n. Temp. 30°. Lumière blanche. Lampe de 50 w à 30 cm.

Alcool allylique	Temps (min.)	Thiosulfate	$k_1 \cdot 10^5$	Thiosulfate	$k_1 \cdot 10^5$
0,025 m	0	20,79	119	20,51	113
	40	18,62		18,49	
0,05	0	21,36	204	21,01	205
	20	19,45		19,12	
0,1	0	18,92	271	18,65	284
	20	16,70		16,36	
0,2	0	21,00	300	20,71	293
	20	18,29		18,05	
0,4	0	19,80	304	19,28	313
	20	17,20		16,69	

Les expériences relatives à l'influence de l'intensité lumineuse ont été faites avec une lampe placée à 25, 50 ou 100 centimètres des éprouvettes contenant les

solutions étudiées. Les intensités lumineuses étaient ainsi entre elles dans le rapport de 1 à 1/4 et à 1/16. On voit dans le tableau 11 que la vitesse de la réaction est proportionnelle à la racine carrée de l'intensité lumineuse.

TABLEAU 11

 Alcool allylique 0,1 m, J<sub>2</sub> 0,02 n. Lampe de 50 w. Lumière blanche.

Intensité lumineuse	Temps (min.)	Thiosulfate 0,01 n	$k_1 \cdot 10^5$	Thiosulfate 0,01 n	$k_1 \cdot 10^5$
1	0	24,39	514	23,31	527
	15	20,42		19,42	
1/4	0	20,81	255	20,41	265
	20	18,50		18,07	
1/16	0	20,38	135	20,75	123
	40	18,00		18,52	

Enfin, pour déterminer l'influence de la température, des mesures ont été faites à 25° et à 35°. On voit (Tableau 12), que la réaction se ralentit quand la température s'élève. Ce résultat étant inattendu, les expériences ont été répétées plusieurs fois en faisant varier la concentration de l'alcool allylique. D'après les données du tableau 12, le coefficient thermique, entre 25° et 35° est égal à 0,87 pour une concentration d'alcool allylique égale à 0,0125-m et à 0,68 pour une concentration 0,1-m.

TABLEAU 12

Iode 0,02 n. Lampe de 50 w à 30 cm. Lumière blanche.

Temp.	Alcool allylique	Temps (min.)	Thiosulfate	$k \cdot 10^5$	Thiosulfate	$k_1 \cdot 10^5$	$k_1 \cdot 10^5$ moyenne
25°	0,0125 m	0	20,10	120	20,10	120	120
		30	18,50		18,50		
	0,1	0	20,53	223	20,60	236	230
		30	17,60		17,50		
35°	0,0125	0	20,50	109	20,40	100	105
		60	17,62		17,75		
	0,1	0	22,84	157	22,90	162	160
		35	20,17		20,10		

**Interprétation des résultats.** — Comme nous l'avons déjà dit, les résultats concernant la réaction photochimique ont été parfois discordants, malgré le soin apporté aux expériences. Ces recherches étant terminées, certains faits observés dans notre laboratoire ont conduit à penser que ces irrégularités pourraient être dues à une impureté contenue dans le tétrachlorure, malgré la purification à la-

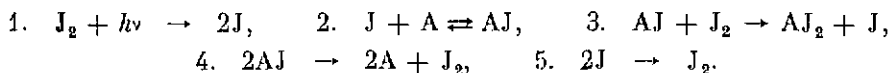
quelle il a été soumis. Des recherches seront faites en vue de vérifier cette hypothèse.

Quoiqu'il en soit à ce sujet, il est possible de tirer de nos mesures des conclusions tout à fait sûres.

Quand l'absorption de la lumière est totale, la vitesse de la réaction croît un peu plus rapidement que la concentration de l'iode. Quand la concentration de l'alcool allylique est faible, elle augmente tout d'abord à peu près proportionnellement à cette concentration, puis plus lentement et finalement elle est à peu près indépendante de cette concentration. Enfin, elle est proportionnelle à la racine carrée de l'intensité lumineuse.

Le rendement quantique n'a pas été mesuré, mais le fait qu'avec une lampe de 50 watts, placée à 30 centimètres de la solution, la réaction est relativement rapide, indique que le rendement est très supérieur à l'unité. Nous avons donc affaire à une réaction en chaînes.

On peut rendre compte approximativement de ces résultats en admettant le processus représenté par les équations suivantes dans lesquelles A représente l'alcool allylique.



Si la réaction 5 est négligeable relativement à 4, le processus est analogue à celui que nous avons admis pour la bromuration des composés non saturés (1). Lorsque l'absorption de la lumière est complète, la vitesse de la réaction doit alors être donnée par la relation :

$$(7) \quad -\frac{d[\text{J}_2]}{dt} = \frac{k_3}{\sqrt{k_4}} \cdot I_0^{1/2} [\text{J}_2].$$

Cette relation se vérifie approximativement quand la concentration de l'alcool allylique est suffisamment élevée.

Si, au contraire, 4 est négligeable par rapport à 5 et si on admet que la réaction  $\text{AJ} \rightarrow \text{A} + \text{J}$  (coefficient  $k_2'$ ), est beaucoup plus rapide que la réaction 3, on obtient la relation :

$$(8) \quad -\frac{d[\text{J}_2]}{dt} = \frac{k_3 \cdot k_2}{k_2' k_5^{1/2}} \cdot I_0^{1/2} [\text{J}_2] [\text{A}].$$

qui exprime à peu près les faits observés quand la concentration de l'alcool allylique est faible.

Dans l'un et l'autre cas, le calcul indique que le rapport  $[\text{J}] : [\text{AJ}]$  varie en raison inverse de la concentration de l'alcool allylique. On conçoit donc que la réaction 4 soit négligeable relativement à 5 quand la concentration de A est faible et que 5 soit, au contraire, négligeable par rapport à 4 quand cette concentration

(1) *J. Ch. phys.*, **24**, 213 (1929).

est suffisamment élevée et qu'ainsi, la formule 7 soit applicable dans le second cas et la formule 8 dans le premier.

La réaction photochimique n'est pas, comme la réaction obscure, accélérée par l'acide iodhydrique. Elle a un coefficient thermique inférieur à l'unité.

D'après les recherches de CAUGHLEY et ROBERTSON, la lumière ne déplace pas sensiblement l'équilibre qui s'établit dans l'obscurité. On peut en conclure qu'elle provoque simplement la formation d'un catalyseur qui accélère les deux réactions inverses. D'après le processus donné plus haut, ce catalyseur serait l'iode atomique et pour rendre compte de la photolyse du produit d'addition diodé, il suffit d'admettre que la réaction 3 est réversible.

Comme nous l'avons déjà vu, la vitesse de la réaction est, d'après CAUGHLEY et ROBERTSON, proportionnelle aux concentrations de l'iode et de l'alcool allylique, tandis que la réaction inverse est simplement du premier ordre relativement au produit d'addition diodé. Ces résultats obtenus avec une faible concentration d'alcool allylique (0,025-*m*) et sans doute dans des conditions où l'absorption de la lumière était totale, concordent avec les nôtres.

Puisque la lumière n'a pas d'influence sur l'état d'équilibre, la vitesse de décomposition du dérivé diodé, doit être, comme celle de la réaction inverse, proportionnelle à la racine carrée de l'intensité lumineuse. D'autre part, pour que la loi d'action de masse soit satisfaite il faut que cette vitesse soit simplement proportionnelle à la concentration de ce composé quand celle de l'alcool allylique est suffisamment faible, c'est ce que CAUGHLEY et ROBERTSON ont observé. Quant la concentration de l'alcool allylique est faible, la vitesse de cette photolyse doit, en outre, varier en raison inverse de cette concentration. Le cas est alors tout à fait analogue à celui de la photolyse du produit d'addition dibromé du nitrile de l'acide  $\alpha$ -phénylcinnamique (<sup>1</sup>).

## CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Les réactions étudiées suivent des lois très différentes, selon les substances et selon les dissolvants utilisés.

La vitesse d'addition du brome à l'éther *m*-nitrobenzylidène malonique en solution dans le tétrachlorure de carbone et sous l'action de la lumière, mesurée dans des conditions où la réaction inverse est sans influence sensible, suit les mêmes lois que la photobromuration de l'acide cinnamique ou du stilbène.

La vitesse d'addition du brome aux acides maléique et fumarique n'est pas influencée par la lumière. Le brome agit simultanément mais avec des vitesses plus grandes, avec les ions qu'avec les molécules non dissociées de ces acides. D'autre part, la bromuration se fait également par les molécules Br<sub>2</sub> et par les ions Br<sub>3</sub><sup>-</sup>. Dans le cas de l'acide maléique, les molécules Br<sub>2</sub> sont plus actives que les ions Br<sub>3</sub><sup>-</sup>, tandis que le contraire s'observe dans le cas de l'acide fumarique.

(<sup>1</sup>) BERTHOUD et NICOLET, *J. Ch. phys.*, 25. 40 (1928).

L'addition de l'iode à l'alcool allylique en solution aqueuse n'est pratiquement pas sensible à l'action de la lumière. Cette réaction présente la plus grande analogie avec l'addition du brome aux acides maléique et fumarique. Elle en diffère en ce qu'elle est réversible.

L'addition de l'iode à l'alcool allylique en solution dans le tétrachlorure de carbone est très sensible à des causes mal définies. Elle a été étudiée à l'obscurité en présence d'acide iodhydrique, qui a une influence accélératrice. Dans ces conditions il y a lieu d'admettre qu'il se forme des complexes  $I_3H$  et  $I_5H$ , et que l'addition se fait essentiellement par l'action des molécules  $I_5H$ . Quant aux mesures effectuées à la lumière, elles ont porté sur des solutions qui ne contenaient pas d'acide iodhydrique. La réaction est réversible. Son mécanisme présente beaucoup d'analogies avec celui qui a été admis par BERTHOUD et ses collaborateurs pour la bromuration d'autres composés à double liaison éthylénique.

---

---

Saint-Amand (Cher). — Imprimerie R. BussiÈRE. — 31-1-1936

---