**Zeitschrift:** Archives des sciences physiques et naturelles

Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève

**Band:** 3 (1921)

**Artikel:** Sur les polymolybdates tétrabasiques

Autor: Posternak, S.

**DOI:** https://doi.org/10.5169/seals-741087

## Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

## **Conditions d'utilisation**

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

## Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

**Download PDF:** 30.10.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

encore, à l'insuccès de tentatives nouvelles, si le chercheur ne dispose pas de moyens incomparablement plus puissants (c'est le cas dans les transformations radioactives) que ceux mis en œuvre par ses devanciers.

## S. Posternak. — Sur les polymolybdates tétrabasiques.

Les polymolybdates hexabasiques et particulièrement les membres supérieurs de la série récemment décrits subissent, sous diverses influences, une dislocation hydrolytique avec production de fragments asymétriques, ayant d'un côté trois oxhydryles, combinés ou non avec une base, de l'autre un oxhydryle libre, à l'endroit de la rupture de la chaîne. C'est là l'origine des polymolybdates tétrabasiques — groupe nouveau, complètement méconnu des auteurs.

Un certain nombre de composés molybdiques considérés jusqu'ici comme métamolybdates dibasiques, appartient à ce groupe.

Aux heptamolybdates trihydroxyammonique et hydroxytriammonique déjà mentionnés viennent s'ajouter les hexamolybdates correspondants qui complètent ainsi toute la série.

Cette dernière trouve son expression dans la formule générale.

• (RO)
$$^3$$
 MoO (O . MoO $^2$ ) $^n$  OH +  $\gamma$  H $^2$ O

où n prend la valeur de 2, 3, 4, 5 et 6.

A propos d'une systématique des molybdates.

Forsén¹ reprend la tentative de Rosenheim d'exprimer la composition des polymolybdates par les formules de deux acides hypothétiques, aquohexa et aquododécamolybdiques dont j'ai eu déjà l'occasion d'entretenir la Société.

Forsén adopte le deuxième de ces acides Mo<sup>12</sup>O<sup>42</sup>H<sup>12</sup> qu'il désigne sous le nom d'acide métamolybdique. Le premier devient Mo<sup>3</sup>O<sup>12</sup>H<sup>6</sup> et est censé exprimer, sous cette nouvelle forme, la véritable nature de l'acide molybdique.

Il est évident qu'on ne saurait ranger, dans un pareil système, ni les penta et les hepta, ni les undéca et tridécamolybdates décrits dernièrement. D'autre part, il est impossible de trouver

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> C. R., t. 172, pp. 215 et 327 (1921).

dans la littérature un seul molybdate susceptible, par sa composition, de servir d'exemple à un des cinq groupes de sels acides que Forsén déduit *a priori* de la formule de son acide molybdique.

Il s'agit donc d'une systématique imaginaire, n'ayant aucune base expérimentale.

E. Cherbuliez. — Préparation des acides sulfoniques aliphatiques.

L'action du chlorure de sulfuryle sur les dérivés organomagnésiens a déjà été l'objet d'un travail<sup>1</sup>. D'après Oddo, elle aboutit à la formation d'acides sulfiniques selon le schéma suivant:

$$\begin{split} \mathrm{SO_2Cl_2} + \mathrm{R} - \mathrm{Mg} - \mathrm{Cl} &= \mathrm{R} - \mathrm{SO_2Cl} + \mathrm{MgCl_2} \qquad \mathrm{I} \\ \mathrm{R} - \mathrm{SO_2Cl} + \mathrm{R} - \mathrm{Mg} - \mathrm{Cl} &= \mathrm{R} - \mathrm{SO_2} - \mathrm{MgCl} + \mathrm{RCl}. \ \mathrm{II} \end{split}$$

Le dérivé organo-magnésien agirait donc comme réducteur sur le chlorure sulfonique formé d'abord.

Il est facile d'arrêter la succession de ces deux réactions à la formation en proportion notable du chlorure sulfonique, étape jusqu'à présent hypothétique: il suffit de faire agir le dérivé de Grignard sur un excès de chlorure de sulfuryle. Ainsi, la concentration du chlorure sulfonique est toujours relativement faible comparée à celle du chlorure inorganique qui réagit d'ailleurs plus rapidement que le corps organique.

Dans le cas étudié du chlorure de benzyle, les rendements en chlorure sulfonique ont été d'environ  $50~^{\circ}/_{o}$ , avec production d'à peu près  $10~^{\circ}/_{o}$  d'acide sulfinique (et régénération de  $10~^{\circ}/_{o}$  de chlorure de benzyle), ainsi qu'avec formation de près de  $15~^{\circ}/_{o}$  de dibenzyle lors de la transformation du corps halogéné en organo-magnésien.

Cette méthode permettra d'obtenir rapidement, à partir des dérivés halogénés, les acides sulfoniques sous forme de chlorures qui se prêtent à la transformation directe en d'autres dérivés. Dans la série aliphatique, où nous manquons d'un procédé général de préparation des acides sulfoniques qui soit rapide et simple, cette méthode pourra rendre quelques services.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Oddo, G, 35 II, p. 136 (1905).