Zeitschrift: Bulletin de la Société Neuchâteloise des Sciences Naturelles

Herausgeber: Société Neuchâteloise des Sciences Naturelles

Band: 56 (1931)

Artikel: Essai d'interprétation de quelques réactions inattendues en rapport avec l'insomérie géométrique des composés éthyléniques

Autor: Berthoud, A.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-88692

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: 09.12.2025

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

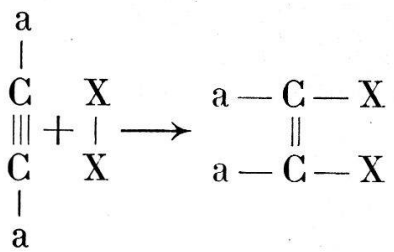
Essai d'interprétation de quelques réactions inattendues en rapport avec l'isomérie géométrique des composés éthyléniques

PAR

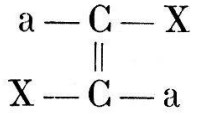
A. BERTHOUD

On sait que plusieurs réactions dans lesquelles interviennent des composés éthyléniques, soit comme corps initiaux, soit comme produits, ne s'effectuent pas comme on s'y attendrait d'après les conceptions de van't Hoff relatives à l'isomérie des dérivés de l'éthylène.

1. Dans la formation d'un composé éthylénique à partir d'un dérivé de l'acétylène, il semble que l'addition devrait se faire en position *cis*, selon le schéma :



tandis que, en réalité, il se forme très souvent la modification *trans* :

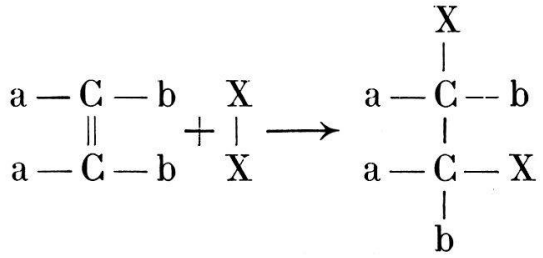


C'est ainsi que l'addition des acides bromhydrique ou chlorhydrique à l'acide acétylène-dicarbonique $COOH \cdot C \vdots C \cdot COOH$ ne donne que les acides bromofumarique ou chlorofumarique (trans) (1). Avec les mêmes acides, le brome donne un mélange d'acide dibromomaléique (cis) et d'acide dibromofumarique (trans) (1). A la température ordinaire, l'iode et l'acétylène forment surtout la modification *trans* de $C_2H_2I_2$, tandis qu'à chaud, une forte proportion de l'isomère *cis* prend naissance (2).

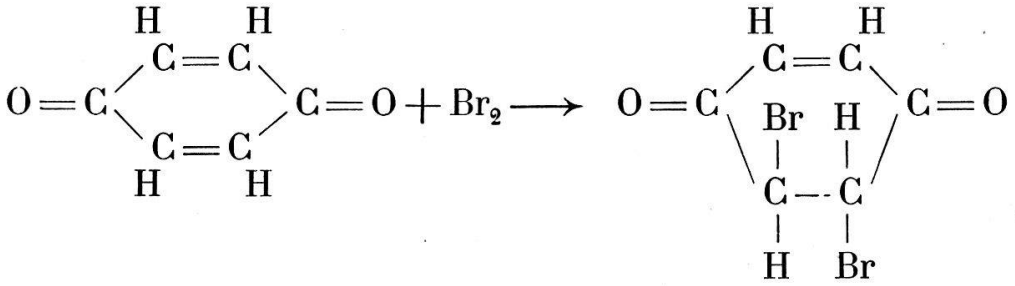
L'addition de l'hydrogène donne lieu à des observations analogues. L'acide phénylpropiolique $C_6H_5 \cdot C \vdots C \cdot COOH$ donne,

avec l'hydrogène naissant, presque uniquement l'acide cinnamique ordinaire (trans), tandis que par hydrogénation catalysée (par le platine ou le palladium), on obtient l'acide allocinnamique (cis) (3). L'hydrogénation catalytique de l'acide acétylène-dicarbonique donne un mélange d'acide fumarique et d'acide maléique (4). Comme dans d'autres cas analogues, la proportion de la forme *trans* croît avec la vitesse de la réaction.

2. Contrairement à ce que la théorie laisse prévoir, dans la transformation d'un dérivé éthylénique en un dérivé de l'éthane, l'addition se fait souvent en position *trans* selon le schéma :



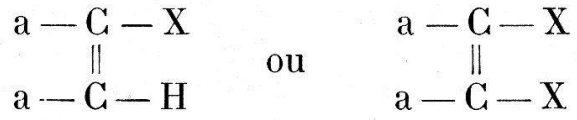
Le brome, avec l'acide fumarique, forme surtout de l'acide dibromosuccinique inactif non dédoublable, tandis qu'avec l'acide maléique, il forme surtout le racémique (5). Dans les deux cas l'addition se fait donc en *trans*. Les deux formes *cis* et *trans* du bichlorure d'acétylène donnent, avec le brome, le même dibromodichloroéthane $C_2H_2Cl_2Br_2$ (2). Il y a donc cisaddition dans l'un des cas et transaddition dans l'autre. Notons enfin que le brome s'additionne en *trans* à la quinone (6), suivant l'équation :



Ce cas est intéressant, car, ici, malgré la suppression de la double liaison, les deux atomes de carbone sur lesquels le brome se fixe ne peuvent tourner l'un par rapport à l'autre, puisqu'ils font partie d'un anneau.

3. Contrairement à ce qu'on pourrait attendre, la forme *trans* des dérivés éthyléniques mono- ou bihalogénés :

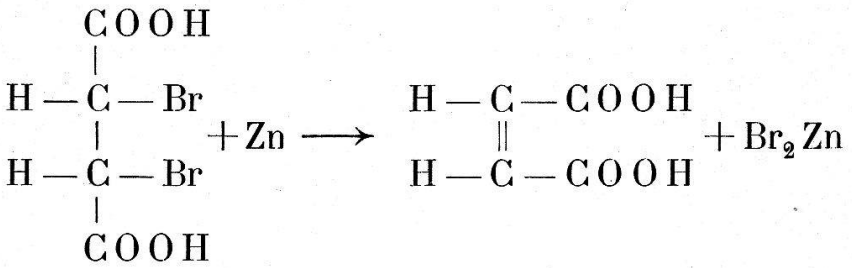
cède souvent plus facilement une molécule d'halogène X_2 ou une molécule d'acide XH que la forme *cis* :



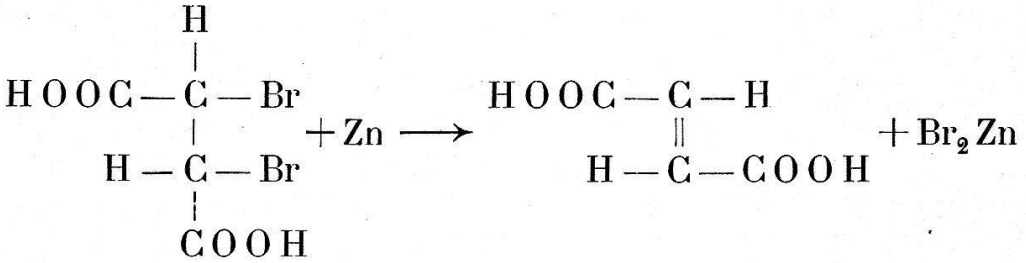
C'est ainsi, par exemple, que les acides bromofumarique et chlorofumarique, traités par un alcali, perdent beaucoup plus facilement une molécule Br H ou Cl H que les formes maléoïdes (7). Semblablement, l'acide dibromofumarique, sous l'action de la poudre de zinc, cède trois fois plus rapidement une molécule de brome que l'isomère maléique (8).

4. Lorsqu'on enlève une molécule d'acide bromhydrique ou une molécule de brome aux composés saturés monobromés ou dibromés, on n'obtient pas toujours le dérivé éthylénique que les formules stéréochimiques laissent prévoir.

On pourrait s'attendre, par exemple, à ce que l'acide dibromosuccinique inactif, en cédant une molécule de brome, donne l'acide maléique, suivant le schéma :



et que la forme active (ou le racémique) donne naissance à l'acide fumarique :



En réalité, l'acide inactif et le racémique, traités par la poudre de zinc, donnent l'un et l'autre l'acide fumarique (9). Pareillement, les deux esters (inactif et racémique) de l'acide cinnamique dibromé forment essentiellement l'ester cinnamique et très peu d'ester allocinnamique (10). Le phénomène est général. Dans la règle, il se forme uniquement ou essentiellement la modification fumaroïde qui est plus stable que la forme *cis* [1].

*
* *

[1] Nous n'avons donné pour chaque groupe de phénomènes que quelques exemples choisis parmi les nombreux cas observés. On en trouvera d'autres mentionnés dans les traités de stéréochimie ainsi que dans les deux articles de G. Chavanne (2).

Les faits que nous venons de rappeler et notamment les transadditions dont nous nous occuperons tout d'abord, ont donné lieu à plusieurs tentatives d'explication. Nous ne croyons pas devoir discuter les hypothèses qui ont été émises en particulier par Wislicenus, von Auwers (11), Garner (12), Pfeiffer (13), Holmberg (14), Reich (30) et auxquelles on peut opposer de sérieuses objections.

Plusieurs auteurs ont attiré l'attention sur l'analogie qui existe entre la transaddition et l'inversion de Walden, qui consiste en ce que, dans la substitution d'un radical ou atome *a* fixé à un atome de carbone asymétrique, le substituant X ne prend pas la place primitivement occupée par *a*, de telle sorte que la molécule formée est l'image spéculaire de celle qu'on obtiendrait si X prenait la place de *a*.

L'analogie entre les deux phénomènes est indiscutable ; elle n'est cependant pas complète et une explication de l'inversion de Walden ne résoudrait pas le problème de la transaddition. Relevons, en particulier, un caractère important qui les différencie. Si, lorsqu'on remplace *a* par X dans le composé *Cabcd*, l'inversion de Walden se produit avec l'un des isomères optiques, elle se produit nécessairement aussi dans l'autre quand on opère dans les mêmes conditions. Dans le cas de la transaddition, les choses, souvent, se passent différemment. Comme nous l'avons vu déjà, le brome s'additionne en positions *trans* à l'acide fumarique ainsi qu'à l'acide maléique. Il y a ici analogie avec l'inversion de Walden. Mais il en est souvent autrement. Ainsi le brome s'additionne en *cis* à l'une des formes du bichlorure d'acétylène et en *trans* à l'autre forme. Pareillement, dans l'action de l'acide hypochloreux sur l'acide maléique, il y a une cisaddition de Cl et OH, tandis qu'avec l'acide fumarique, il y a transaddition (15).

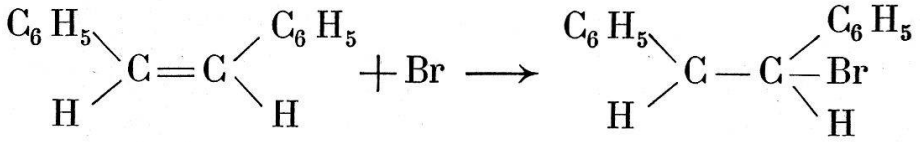
On pourrait citer plusieurs autres cas où la transaddition ne se produit qu'avec l'un des deux isomères éthyléniques et ne peut, par conséquent, s'effectuer suivant le même mécanisme que l'inversion de Walden, dont nous n'avons d'ailleurs actuellement que des explications très incertaines.

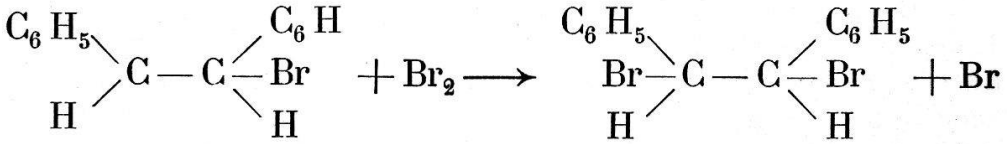
Dans un grand nombre de cas et notamment dans tous ceux que nous avons choisis comme exemples, il a été vérifié que la transaddition n'est pas seulement apparente et ne peut être imputée à une isomérisation qui s'effectuerait pendant le cours de la réaction, sous l'influence des agents chimiques. Elle ne peut s'expliquer non plus par une rotation d'un des atomes de carbone par rapport à l'autre dans le moment même où l'addition se produit. Une telle rotation n'est possible que dans la transformation d'un composé éthylénique en un dérivé de l'éthane. Elle est exclue dans la transformation d'une liaison triple en liaison double ; elle est également impossible quand les deux atomes de carbone sur lesquels se fait l'addition font partie d'un anneau,

ainsi que nous en avons fait la remarque à propos de la bromuration de la quinone.

Dans ces conditions, il est bien difficile d'expliquer une transaddition de deux atomes de brome ou d'hydrogène si on suppose qu'ils se fixent simultanément sur les deux atomes de carbone au moment même où se rompt la liaison qui les unit en une molécule. Les difficultés disparaissent en grande partie si on renonce à cette conception classique et si on suppose que l'addition se fait en deux phases successives. Or, ce n'est pas là une hypothèse imaginée pour les besoins de la cause. Tout un ensemble de faits justifient cette supposition.

Les recherches faites dans notre laboratoire sur la photobromuration de l'acide cinnamique, du stilbène (16) et du nitrile α-phénylcinnamique (17) ont montré que les atomes de brome libres qui se forment par dissociation des molécules Br_2 réagissent tout d'abord avec les molécules du composé non saturé en donnant un dérivé monobromé qui contient un atome de carbone trivalent. Celui-ci réagit lui-même avec le brome moléculaire en donnant le dérivé dibromé et en régénérant le brome atomique. Pour le stilbène, la réaction est représentée par les équations :

1. 

2. 

L'hypothèse de la formation d'un composé monohalogéné contenant un atome de carbone trivalent s'est également montrée nécessaire pour expliquer la transformation de l'acide allocinnamique (cis), en acide cinnamique (trans), en présence de l'iode agissant comme sensibilisateur (18), ainsi que celle de l'acide maléique en acide fumarique, sous l'action de la lumière et en présence du brome (19).

Si l'addition du brome s'effectue selon le processus qui vient d'être esquissé, la transaddition devient aussi probable que la cisaddition. Il convient toutefois de remarquer que la plupart des expériences dans lesquelles une transaddition a été observée ont été faites sans intervention de la lumière et que nous n'avons pas des preuves directes que la bromuration s'effectue dans l'obscurité selon le même processus qu'à la lumière. L'addition du brome aux composés non saturés est extrêmement sensible aux actions catalytiques et les mesures des vitesses de ces réactions donnent généralement des résultats très irréguliers dont on ne peut tirer des conclusions concernant le mécanisme du phénomène. Toutefois, il a été constaté que les halogènes, dans

un grand nombre de leurs réactions, agissent à l'état d'atomes et généralement selon le même processus dans l'obscurité qu'à la lumière. C'est ce qui a lieu dans la synthèse de l'acide bromhydrique (20) et dans celle du phosgène (21), ainsi que dans l'action de l'iode sur l'oxalate de potassium, comme l'ont montré nos recherches avec M. Bellenot (22), ainsi que des mesures encore inédites relatives à la réaction thermique [1].

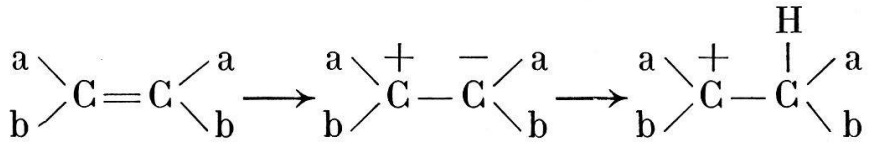
Les expériences que nous avons faites avec M. Nicolet (17) ont conduit à la conclusion que la photolyse du dibromure du nitrile α-phénylcinnamique ne s'effectue, à la lumière visible, qu'en présence du brome qui agit à l'état d'atomes. La réaction est exprimée par les équations :

$$1.\quad N\,Br_2 + Br \longrightarrow N\,Br + Br_2 \qquad 2.\quad N\,Br \longrightarrow N + Br$$

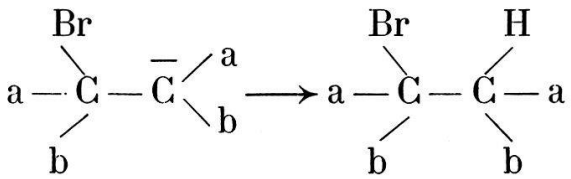
dans lesquelles N représente le nitrile. Ce processus est exactement l'inverse de celui de la bromuration. Les recherches de Schumacher et Wiig (25) relatives à la photolyse du biiodure d'éthylène $C_2H_4I_2$, en présence de l'iode agissant comme sensibilisateur, ont conduit à des conclusions tout à fait semblables. Ici également, c'est l'halogène à l'état atomique qui provoque la décomposition et il y a formation d'un composé intermédiaire C_2H_4I contenant un atome de carbone trivalent. Or, on peut conclure des expériences de Polissar (26) que le biiodure d'éthylène se décompose aussi dans l'obscurité selon ce processus.

Tous ces faits permettent de considérer comme très vraisemblable que l'addition du brome aux composés organiques non saturés s'effectue, elle aussi, dans l'obscurité suivant le même mécanisme qu'à la lumière.

Si les halogènes s'additionnent en deux phases, il y a lieu de penser qu'il en est de même des acides chlorhydrique ou bromhydrique dont les molécules se dissocient très facilement. La réaction doit ici débuter, selon les vues de Lowry (27), par une ionisation interne du composé non saturé, correspondant à un déplacement d'un électron. Les phases de l'addition seraient ainsi les suivantes :



ou



[1] C'est aussi sous forme d'atomes libres que l'iode agit, comme sensibilisateur ou comme catalyseur, dans l'oxydation de l'acide iodhydrique par l'oxygène à la lumière et dans l'obscurité (23). Semblablement, la décomposition de l'ozone est catalysée à la lumière et dans l'obscurité par le chlore agissant sans doute à l'état atomique (24).

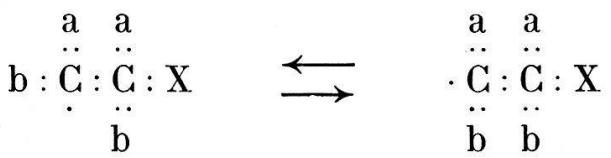
Enfin, il y a lieu d'admettre aussi pour l'hydrogénation un mécanisme analogue à celui de la bromuration. Les expériences de Taylor et Marshall (28) ont montré que l'hydrogène activé par la lumière, en présence de la vapeur de mercure jouant le rôle de sensibilisateur, agit sur l'éthylène avec formation intermédiaire du radical C_2H_5. Le processus, représenté par les équations :

$$1.\quad C_2H_4 + H \longrightarrow C_2H_5 \qquad 2.\quad C_2H_5 + H_2 \longrightarrow C_2H_6 + H$$

est tout à fait semblable à celui de la bromuration.

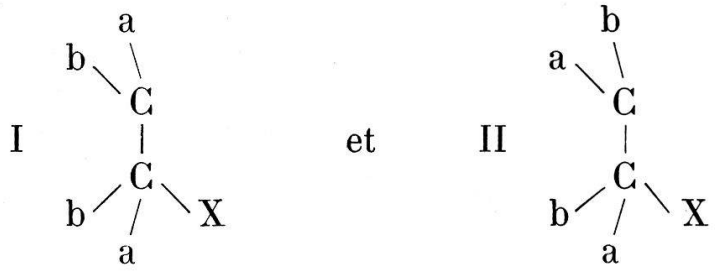
L'hydrogène dans l'état ordinaire n'agit pas sur les composés non saturés. Dans l'obscurité, l'hydrogénation ne se fait qu'en présence d'un catalyseur ou par l'hydrogène naissant, soit par de l'hydrogène vraisemblablement à l'état atomique ou faiblement uni au catalyseur. D'autre part, on a constaté que dans l'hydrogénation d'un composé saturé de petites quantités d'hydrocarbures supérieurs prennent naissance. C'est ainsi que Schuster (29) a observé la formation d'un peu de butane dans l'hydrogénation de l'éthylène catalysée par du nickel (avec charbon), ce qui s'explique s'il se forme en premier lieu le radical C_2H_5.

Si les valences étaient, selon la conception ancienne, des forces dirigées, appliquées en des régions bien déterminées de l'atome, la formation d'un composé intermédiaire, contenant un atome de carbone avec une valence non saturée, laisserait inexpliqué le phénomène de la transaddition. Par rapport au premier atome ou radical X qui s'est uni à l'un des atomes de carbone, la valence libre, par laquelle le deuxième X doit se fixer ensuite, serait toujours en position *cis*. Mais cette conception de la valence ne peut plus être admise aujourd'hui. La zone périphérique d'un atome de carbone trivalent n'est formée que de sept électrons. L'octet n'étant pas complet, ces électrons, dont l'un n'est engagé dans aucune valence, possèdent une mobilité qui n'existe pas dans un atome dont les quatre valences sont saturées. Il en résulte que les atomes ou radicaux *a* et *b* liés au carbone trivalent peuvent facilement changer de place l'un par rapport à l'autre comme l'indique le schéma suivant :



La molécule $C_2a_2b_2X$, indépendamment de la rotation possible des deux atomes de carbone l'un relativement à l'autre,

doit ainsi exister sous deux formes qui se transforment constamment l'une en l'autre et qui sont représentées par les formules :

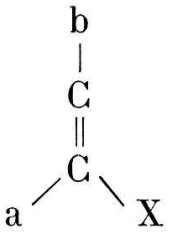


Si le second X se fixe à la molécule pendant qu'elle a la configuration I, il y a cisaddition, dans le cas contraire, il y a transaddition.

A considérer simplement les formules, les deux cas sont également possibles. Mais il est fort plausible que, selon la nature des radicaux a, b et X, l'une des formes réagit plus rapidement que l'autre et, en outre, que les deux configurations n'ont pas la même stabilité et que, par conséquent, l'une existe en quantité prépondérante. On s'explique ainsi que, suivant les corps avec lesquels on opère, il y ait addition essentiellement en *cis* ou en *trans* ou les deux à la fois et que la proportion des deux produits d'addition qui peuvent se former varie avec les conditions expérimentales.

Des considérations analogues s'appliquent à la transformation d'un dérivé de l'acétylène en un dérivé de l'éthylène. Le radical intermédiaire qui prend naissance dans l'addition de X à C_2 a b peut être représenté par les formules :

ou simplement par :



Ici de nouveau, on s'explique que, selon la nature des substances qui agissent entre elles, il se forme la modification *cis*

ou la modification *trans* ou un mélange des deux formes. D'une manière générale, on peut s'attendre à ce que la modification la plus stable dans les conditions où on opère se forme en quantité prépondérante et c'est effectivement ce qu'on observe dans la règle.

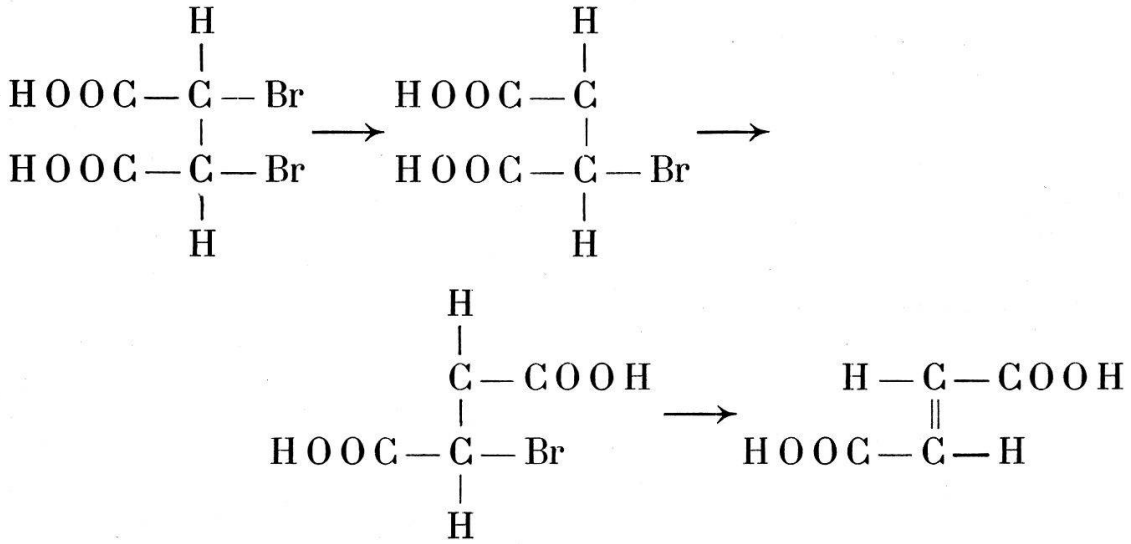
Remarquons que si les choses se passent comme nous le supposons, le produit intermédiaire $C_2 a_2 b_2 X$ qui se forme dans l'addition de X au composé $C_2 a_2 b_2$ doit avoir la même configuration (ou être un même mélange des deux configurations possibles), que l'on parte de l'isomère *cis* ou de l'isomère *trans*. Par conséquent, dans l'un et l'autre cas, le produit définitif de la réaction doit aussi être le même.

Mais, comme nous l'avons déjà signalé à propos de l'addition du brome aux acides maléique et fumarique, il n'en est pas toujours ainsi. Le phénomène doit alors être rapproché de l'inversion de Walden et les vues que nous développons ici ne sont plus suffisantes ; d'autres facteurs que ceux que nous avons envisagés doivent intervenir.

Passons aux phénomènes relatifs à la décomposition des dérivés halogénés que nous avons rappelés sous les numéros 3 et 4.

Si, dans une réaction telle que celle du zinc ou du sodium avec un composé bihalogéné $C_2 a_2 b_2 X_2$, la modification inactive semble devoir donner la forme *cis* et la modification racémique la forme *trans* du dérivé éthylénique qui prend naissance, c'est surtout parce qu'on suppose implicitement que les deux atomes X sont enlevés simultanément, selon les schémas que nous avons donnés plus haut pour l'acide dibromosuccinique. En fait, cette hypothèse n'est ni nécessaire ni probable. Nous avons vu que, dans la décomposition d'un composé bihalogéné catalysée par le brome ou par l'iode, il faut admettre deux phases, avec formation d'un composé intermédiaire monohalogéné contenant un atome de carbone trivalent, exactement comme dans les phénomènes d'addition. Il est très probable qu'un tel composé se forme aussi quand la décomposition du composé dihalogéné se fait sous l'action du zinc ou du sodium de même que dans celle d'un composé monohalogéné en présence d'un alcali. S'il en est ainsi, on s'explique aisément que, par exemple, les deux acides dibromofumarique inactif non dédoublable et racémique donnent l'un et l'autre l'acide fumarique. Comme il a été exposé au sujet de la bromuration, les deux modifications possibles du composé monohalogéné intermédiaire se forment l'une et l'autre, directement ou indirectement, que l'on parte de l'acide inactif ou du racémique. Pour que l'acide fumarique prenne seul naissance même à partir de l'acide inactif, il suffit que l'une des deux formes du composé intermédiaire, peut-être parce qu'elle existe en quantité très prépondérante, se décompose beaucoup plus rapidement que

l'autre en cédant son atome de brome. Les phases de la décomposition de l'acide inactif seraient donc les suivantes :



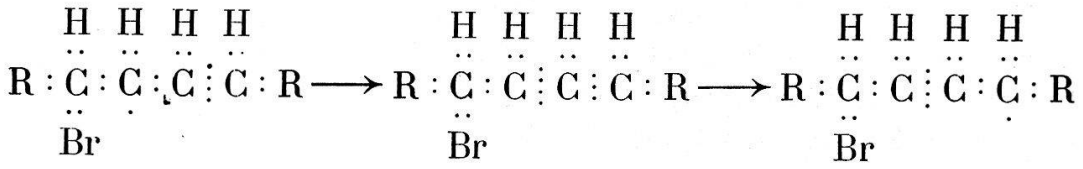
Il est intéressant de remarquer qu'un mécanisme absolument semblable permet d'expliquer toute la cinétique de la transformation de l'acide allocinnamique en acide cinnamique, en présence de l'iode et sous l'action de la lumière (18).

Enfin, si un composé intermédiaire contenant un atome de carbone trivalent se forme aussi dans la décomposition des composés éthyléniques contenant un halogène, il n'y a pas de raison pour que l'isomère *cis* se décompose plus rapidement que l'isomère *trans*. Ce qui détermine la vitesse de la réaction, c'est la facilité avec laquelle la première phase s'effectue, c'est-à-dire avec laquelle la molécule cède le premier atome. Or, on conçoit que cette première phase de la réaction soit dans certains cas plus rapide avec la forme *cis* et que dans d'autres, au contraire, elle se fasse plus facilement avec la forme *trans*.

Les idées que nous avons développées trouveraient des applications à d'autres réactions qui se passent d'une manière inattendue, telles que l'addition du brome, par exemple, à un composé contenant deux doubles liaisons conjuguées. Si l'addition du brome se fait souvent en 1 et 4 selon l'équation :

$$\underset{1}{RCH}=\underset{2}{CH}-\underset{3}{CH}=\underset{4}{CHR}+Br_2 \longrightarrow \underset{1}{RCHBr}-\underset{2}{CH}=\underset{3}{CH}-\underset{4}{CHRBr}$$

et non en 1 et 2 ou en 3 et 4, comme on s'y attendrait, la cause en est vraisemblablement qu'elle se fait en deux phases. On conçoit qu'après l'addition en 1 du premier atome de brome qui amène la molécule dans un état instable, il se produise un réarrangement des électrons représenté dans le schéma suivant :



et par lequel l'atome de carbone trivalent sur lequel doit se fixer le second atome de brome se trouve porté en position 4.

Cette manière d'interpréter le phénomène n'est pas en contradiction avec l'explication donnée par Thiele et fondée sur l'hypothèse des valences partielles.

Dans ce qui précède, nous avons cherché à montrer comment peuvent s'expliquer les caractères inattendus de tout un groupe de réactions. Nous avons pu effectivement rendre compte d'un certain nombre de faits observés. Notre théorie est cependant imparfaite et trop simple. D'autres facteurs que ceux qui ont été pris en considération peuvent intervenir. D'autre part, il est impossible actuellement de prédire comment les choses se passeront dans un cas particulier. On ne peut dire à l'avance, par exemple, si une addition se fera en *trans* ou en *cis*. Pour que de telles prévisions soient possibles, il faudrait que nous soyons renseignés beaucoup mieux que nous ne le sommes aujourd'hui, non seulement sur le mécanisme des réactions, mais aussi sur les influences médiates qu'exercent les uns sur les autres les atomes ou radicaux contenus dans les molécules qui prennent part à la réaction.

Neuchâtel, Institut de Chimie de l'Université.

BIBLIOGRAPHIE

1. Michael, J. prakt. Chem., *46*, 210 (1892).
2. Chavanne, Revue gén. des Sc., *35*, 299 et 333 (1924).
3. Paal et Hartmann, Ber. Dtsch. chem. Ges., *42*, 3930 (1909).
4. Ott, Ber. Dtsch. chem. Ges., *60*, 1221 (1927).
5. Fittig, Lieb. Ann., *195*, 56 (1879); Anschütz, Lieb. Ann., *461*, 155; Terry et Eichelberger, J. Am. chem. Soc., *47*, 1067 (1925).
6. Dimroth, Lieb. Ann., *446*, 132 (1926).
7. Michael et Tissot, J. prakt. Chem., *52*, 311.
8. Michael et Clark, J. prakt. Chem., *46*, 231 et *52*, 330.
9. Liebermann, Ber. Dtsch. chem. Ges., *24*, 1109 (1891).

10. Michael, J. prakt. Chem., *43*, 589 (1891).
11. v. Auwers, Ber. Dtsch. chem, Ges., *56*, 716 (1923).
12. Garner, Chem. N., *119*, 16 (1919).
13. Pfeiffer, Zeit. phys. Chem., *48*, 40 (1904).
14. Holmberg, Zeit. phys. Chem., *115*, 337 (1925); Rapport du quatrième Conseil de Chimie Solvay, Gauthier-Villars, 1931, p. 413.
15. Kuhn, Ber. Dtsch. chem. Ges., *58*, 919 (1925); *61*, 510 (1928).
16. Berthoud et Béraneck, Helv. Ch. Acta, *10*, 289 (1927); J. Ch. phys., *25*, 40 (1928).
17. Berthoud et Nicolet, Helv. Ch. Acta, *10*, 417 (1927); J. Ch. phys., *25*, 40 (1928); Berthoud, Helv. Ch. Acta, *13*, 385 (1930).
18. Berthoud et Urech, Helv. Ch. Acta, *13*, 437 (1930); J. Ch. phys., *27*, 291 (1930).
19. Eggert et Borinski, Phys. Zeit., *25*, 19 (1924); Eggert et Wachholtz, Zeit. phys. Chem., *125*, 1 (1927).
20. Bodenstein et Lind, Zeit. phys. Chem., *58*, 168 (1906); Bodenstein et Lütkemeyer, *114*, 208 (1924).
21. Bodenstein et Plaut, Zeit. phys. Chem., *110*, 399 (1924); Bodenstein, Ibid., *130*, 422 (1927); Bodenstein et Onada, Ibid., *131*, 153 (1928). Voir aussi Berthoud, Rapports de la Réunion de Chimie physique, Paris, 1928, p. 342.
22. Berthoud et Bellenot, Helv. Ch. Acta, *7*, 307 (1924); J. Ch. phys., *21*, 308 (1924).
23. Berthoud et Nicolet, Helv. Ch. Acta, *10*, 475 (1927); J. Ch. phys., *25*, 163 (1928).
24. Bodenstein, Padelt et Schumacher, Zeit. phys. Chem., B. *5*, 209.
25. Schumacher et Wiig, Zeit. phys. Chem., B. *11*, 45.
26. Polissar, J. Am. chem. Soc., *52*, 956.
27. Lowry, Rapport du deuxième Conseil de Chimie Solvay, Gauthier-Villars, 1926, p. 135.
28. Taylor et Marshall, Zeit. phys. Chem., *120*, 183 (1926); J. physic. Chem., *30*, 34 (1926).
29. Schuster, Chem. Zeit., *56*, 443 (1932).
30. Reich, J. prakt. Chem., *90*, 177 (1914).

Manuscrit reçu le 27 juillet 1932.
Dernières épreuves corrigées le 8 septembre 1932.