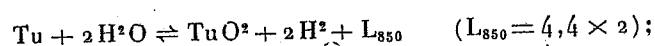


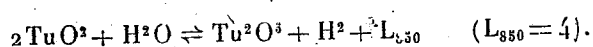
Si nous portons en abscisses les différentes valeurs de $\frac{1}{T}$ et en ordonnées les $\log K$ correspondants, nous obtenons trois droites sensiblement parallèles; nous pouvons calculer les chaleurs de réaction à la température de 850° par exemple, soit L_{850} cette chaleur de réaction exprimée en grandes calories; en prenant les logarithmes vulgaires de K_1 et K_2 , on a :

$$L = -4,6 \frac{(\log K_1 - \log K_2) T_1 T_2}{T_1 - T_2};$$

on obtient, pour la première réaction réversible :



pour la seconde :



CHIMIE. — *Sur le rhodium colloïdal*. Note (1) de MM. C. ZENGHELIS et B. PAPACONSTANTINOÙ, présentée par M. Georges Lemoine.

On a remarqué que le rhodium finement divisé a une activité catalytique assez considérable, mais elle n'a été qu'insuffisamment étudiée. Il nous a donc paru intéressant de le préparer sous la forme colloïdale pouvant donner des solutions assez concentrées pour étudier son action catalytique.

Comme le rhodium ne se laisse attaquer que très peu par les acides ou l'eau régale à l'état métallique compacte, nous l'avons d'abord, d'après Deville, allié au zinc. L'alliage ainsi obtenu fut attaqué par l'acide chlorhydrique pour éliminer le zinc non allié, et ensuite par l'eau régale. Après avoir éliminé les acides par évaporation, le rhodium fut précipité par l'acide formique dans une solution de formiate de soude.

Ayant ainsi obtenu le rhodium métallique, nous l'avons mélangé avec une quantité proportionnée de chlorure de sodium dans un courant de chlore, lui ayant ainsi donné la forme soluble du sel $\text{Na}^{\circ}\text{Rh}^2\text{Cl}^{12}$.

A la solution légèrement alcaline, nous avons ajouté une solution de soude protalbinique et nous avons ensuite fait réagir différents réducteurs, tels que le sulfate d'hydrazine avec de la soude caustique, l'hydrazine hydratée, l'hydrogène gazeux, l'hydrogène préparé par l'amalgame de sodium et l'aldéhyde formique.

(1) Séance du 19 avril 1920.

Avec les quatre premiers procédés nous n'avons obtenu que du rhodium en poudre ou à l'état colloïdal très dilué. C'est l'aldéhyde formique qui nous a donné des résultats tout à fait satisfaisants.

La réduction par l'hydrogène gazeux se fait très lentement et graduellement; la couleur rosée se change d'abord en jaune, lequel brunit peu à peu et devient à la fin noire. Castoro (1) rapporte qu'en se servant de l'alcool allylique ou de l'acroléine, il a obtenu une solution jaune ou jaune verdâtre jusqu'au jauné brun. D'après la réduction précitée par l'hydrogène gazeux, nous pensons que ce produit provient d'une réduction incomplète sous la forme de sous-oxyde colloïdal.

Avec l'amalgame de sodium la réduction se fait assez vite et régulièrement, mais comme il se forme en même temps de l'amalgame de rhodium, nous avons préféré la réduction faite avec l'aldéhyde formique. Elle se fait à la température de 40° en solution légèrement alcaline. On obtient ainsi assez vite le rhodium en solution colloïdale claire. Après l'épuration par une dialyse prolongée et dessiccation à vide, on obtient des lamelles noir d'ébène très brillantes. Ce corps est très stable. Les solutions sont restées inaltérables pendant presque deux ans. Les cristaux contenaient 33 pour 100 de rhodium.

Quantité d'hydrogène absorbé. — La détermination fut soigneusement exécutée avec la burette de Winkler communiquant avec un vase d'absorption, dans lequel se trouvaient 10^{cm³} de la solution de rhodium.

Cette solution dont nous nous sommes servis contenait dans les deux premières déterminations 0^g,01 de rhodium, dans les deux dernières 0^g,065; l'absorption a duré 24 heures.

Après la réduction à 0° et 760^{mm} et la soustraction des quantités d'hydrogène nécessaires à la combinaison avec l'oxygène dissous dans l'eau et dans le colloïde et celle de l'hydrogène dissous dans la solution, nous avons obtenu des quantités qui, relativement au volume de rhodium contenu, présentent des volumes 2509, 2960, 2510, 2728 fois plus grands. Il s'ensuit que le rhodium colloïdal possède, avec le palladium colloïdal, la plus grande capacité d'absorption pour l'hydrogène.

Quantité d'oxyde de carbone absorbé. — Nous l'avons déterminée avec le même appareil, dans les mêmes conditions et après les mêmes corrections.

(1) *Central Blatt.*, t. 2, 1904, p. 938.

La solution colloïdale (8^{cm^3}) contenait $0^{\text{g}},0029$ de rhodium métallique. A la température du laboratoire (12° - 14°), le rhodium absorba en 24 heures une quantité d'oxyde correspondant à 346 fois son volume. Une autre détermination, faite à la température de 60° , nous donna un volume plus que cinq fois plus grand, soit 1820; ce qui démontre que l'oxyde de carbone absorbé se trouve très probablement chimiquement combiné avec le rhodium.

Action catalytique de la solution colloïdale pour la synthèse de l'ammoniac.

— L'un de nous ⁽¹⁾ a effectué la synthèse de l'ammoniac, à partir de ses éléments, par l'intervention de différentes solutions colloïdales des métaux (Pt, Pd, Au, Ag, Cu, etc.).

Nous avons opéré dans les mêmes conditions en faisant passer un mélange de 3^{vol} d'hydrogène et 1^{vol} d'azote dans 5^{cm^3} d'une solution faiblement alcaline de rhodium à 0,1 pour 100. Résultats obtenus :

Quantité de rhodium contenu : $0^{\text{g}},0017$.

Durée de la réaction.	Volume du mélange qui a passé. cm^3	Température. $^{\circ}$	Ammoniac produit. $\frac{\text{cm}^3 \text{ N}}{100}$
90 minutes.....	2100	90	0,8
60 »	1500	90	0,8 »
240 »	4400	90	3,2 »
9 heures	8200	40	1,3 »

La quantité d'ammoniac produit paraît minime; pourtant, il faut considérer que la quantité de rhodium contenu est minime relativement aux essais précédents, faits avec le platine et le palladium colloïdal ⁽²⁾, et que la solution était faiblement alcaline, tandis que, avec les autres métaux, on n'avait eu des résultats satisfaisants qu'en prenant une solution acide.

Comme notre rhodium colloïdal tombe sous forme de poudre aussitôt que la solution devient acide, nous avons essayé de préparer une solution acide en ajoutant de l'acide tartrique très dilué avec du tartrate de potasse.

De cette façon, nous sommes parvenus à conserver la solution, durant la réaction, à l'état colloïdal. Nous avons eu les résultats suivants :

⁽¹⁾ ZENGHELIS, *Sur la synthèse de l'ammoniac* (*Comptes rendus*, t. 162, 1916, p. 914).

⁽²⁾ ZENGHELIS, *loc. cit.*

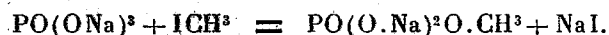
Quantité de rhodium contenu : 5^{cm³}, contenant 0,585 pour 100 de rhodium m.

Acide tartrique ajouté.	Tartrate de potasse ajouté.	Durée de la réaction.	Température.	VOLUME du mélange passé.	Ammoniac produit.
cm ³ N 100	cm ³ N 100	min	°	lit.	cm ³ N 100
2	1	90	90	2	7,6
1	1	60	90	2,3	12,3 »
1	1	90	90	3	16,64 »

Les résultats ci-dessus ont été obtenus en faisant la correction due à la quantité minimale d'ammoniac, produite par l'acide *protalbinique* seul, sans le rhodium, correction qui s'élève à peine à 0^{cm³}, 2 $\frac{N}{100}$. Cet ammoniac ne provient pas, comme il résulte de mes expériences précédentes faites avec les autres métaux, de la décomposition de l'acide protalbinique, mais de son action catalytique.

CHIMIE. — *Sur l'action des sulfates neutres de méthyle et d'éthyle sur les phosphates alcalins en solution aqueuse.* Note de M. OCTAVE BAILLY, présentée par M. Ch. Moureu.

I. J'ai montré, dans une Note récente (1), que de même que les phénols sodés réagissent sur les iodures alcooliques pour engendrer les éthers oxydes mixtes alcoylphénoliques, le phosphate neutre de sodium réagit sur les mêmes corps pour donner naissance aux monoéthers orthophosphoriques :



La mise en œuvre de cette réaction conduit même dans le cas des iodures de méthyle et d'éthyle à des rendements très supérieurs à ceux fournis par les trois méthodes de préparation des monoéthers orthophosphoriques antérieurement connues : étherification directe de l'alcool par l'acide orthophosphorique [méthode de Pelouze (2)], action de l'alcool sur l'oxychlorure de phosphore [méthode de Schiff (3)] et action de l'alcool

(1) O. BAILLY, *Comptes rendus*, t. 168, 1919, p. 560.

(2) PELOUZE, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 2^e série, t. 52, 1833, p. 37.

(3) H. SCHIFF, *Ann. der Ch. und Ph.*, t. 102, 1857, p. 334.