

Les isothermes du pouvoir thermo-électrique ont, dans leur ensemble, la même allure que celles de la résistivité et appellent les mêmes remarques.

En résumé, les résultats recueillis dans l'étude des propriétés électriques des ferronickels réversibles entre  $-195^{\circ}$  et  $+1000^{\circ}$  ne mettent pas nettement en évidence le composé  $\text{Fe}^2\text{Ni}$ , mais ne contredisent pas non plus son existence. Pour recueillir des indications plus nettes, il serait nécessaire de poursuivre les expériences au-dessous de  $-195^{\circ}$ , afin de comparer les alliages aux températures voisines du zéro absolu.

CHIMIE MINÉRALE. — *Doubles décompositions entre les halogénures de phosphore, étain, arsenic, antimoine, plomb, bismuth, silicium, titane, zirconium et thorium.* Note de M. T. KARANTASSIS, présentée par M. Urbain.

Dans une Note précédente <sup>(1)</sup> nous avons décrit le phénomène de la double décomposition avec les halogénures des métaux du groupe de l'arsenic, et ceux des métaux du groupe de l'étain. Nous avons poursuivi cette étude avec les dérivés halogénés du phosphore d'une part, de l'arsenic, de l'antimoine, du bismuth, du plomb, de l'étain, du silicium, du zirconium, du thorium, du titane d'autre part.

*Triiodure de phosphore et chlorure stannique.* — La réaction devait être ainsi  $4\text{I}^3\text{P} + 3\text{Cl}^4\text{Sn} = 3\text{I}^4\text{Sn} + 4\text{Cl}^3\text{P}$ . On l'a vérifiée comme suit : le mélange des substances, qui était accompagné d'un échauffement assez notable en donnant un liquide rouge foncé, est chauffé dans un petit ballon à distiller sur un bain-marie; pour éviter l'action de l'air et de l'humidité on opère dans un courant de  $\text{CO}^2$  sec. On recueille d'abord la portion qui passe entre  $76^{\circ}$  à  $80^{\circ}$ , formée d'un liquide fumant légèrement à l'air et coloré en violet par une trace d'iode : c'est  $\text{Cl}^3\text{P}$ .

Le résidu ne distille qu'à  $295^{\circ}$ - $330^{\circ}$ , c'est du  $\text{I}^4\text{Sn}$  pur qui pesait 6<sup>s</sup>,8 au lieu de 7<sup>s</sup>,2 correspondant à la quantité théorique. Cette petite différence provient de ce que notre essai n'était pas quantitatif. La réaction était totale dans le sens de la formation de  $\text{I}^4\text{Sn}$ .

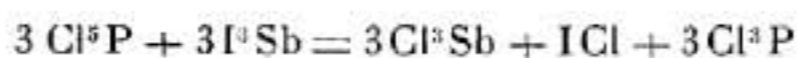
Le système inverse  $\text{I}^4\text{Sn}$  et  $\text{Cl}^3\text{P}$  ne réagit pas.

*Triiodure de phosphore et trichlorure d'antimoine.* — En opérant avec les quantités théoriques, la réaction  $\text{Cl}^3\text{Sb} + \text{I}^3\text{P} \rightleftharpoons \text{I}^3\text{Sb} + \text{Cl}^3\text{P}$  a lieu dans le sens  $\rightarrow$  et l'on isole facilement  $\text{Cl}^3\text{P}$  formé. Le résidu ne distille qu'au-dessus de  $400^{\circ}$  : c'est du

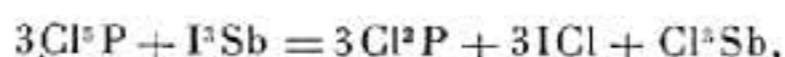
(<sup>1</sup>) T. KARANTASSIS, *Comptes rendus*, 182, 1926, p. 699.

$I^3Sb$  pur, qui pesait 9<sup>g</sup>,5 au lieu de 9<sup>g</sup>,97 calculé. Là encore, la réaction était totale. Le système inverse  $I^3Sb$  et  $Cl^3P$  ne réagit absolument pas.

*Pentachlorure de phosphore et triiodure d'antimoine.* — La réaction peut être expliquée ainsi :

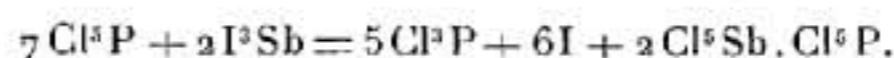


ou



le  $Cl^3P \rightarrow Cl^2 + Cl^3P$ .

En opérant avec 3<sup>mol</sup> de  $Cl^5P$  et 4<sup>mol</sup> de  $I^3Sb$  et en chauffant au bain-marie, on a une première fraction qui distille de 76°-80°, formé d'un liquide légèrement coloré en violet : c'est  $Cl^3P$ . Dans le ballon, il reste comme résidu une masse solide très fortement colorée en violet foncé par l'iode mis en liberté. On chasse l'iode et on a comme résidu une masse jaunâtre à chaud spongieuse et qui se volatilise sans fondre : c'est  $SbCl^5, PCl^5$  formé pendant la réaction. D'après ces données la réaction doit être ainsi :



La formation de  $SbICl$  n'a pas eu lieu.

*Triiodure de phosphore et pentachlorure d'antimoine.* — La réaction devait être ainsi :



En faisant agir  $Cl^5Sb$  sur  $I^3P$ , il se produit une vive réaction accompagnée d'échauffement notable et de vapeurs d'iode mises en liberté. On isole d'abord le  $Cl^3P$  formé. Le résidu était composé de  $I^3Sb$  et d'une petite quantité de  $SbCl^5, PCl^5$ . Là, la réaction se passe comme avec la  $Cl^5P$  et le  $I^3Sb$ , mais comme on est parti de molécules égales de  $Cl^5Sb$  et de  $I^3P$ , la quantité  $Cl^3P$  formée est trop faible pour réagir sur  $I^3Sb$  formé et donner  $SbCl^5, PCl^5$ .

*Triiodure de phosphore et trichlorure d'arsenic.* — La réaction était totale dans le sens de la formation de  $I^3As$  qui pesait 7<sup>g</sup> au lieu de 7<sup>g</sup>,3. Le système inverse  $I^3As$  et  $Cl^3P$  ne réagit pas.

*Triiodure de phosphore et chlorure de bismuth.* — La double décomposition est totale dans le sens de la formation de  $I^3Bi$  qui pesait 4<sup>g</sup>,7 au lieu de 4<sup>g</sup>,92. Le système inverse ne réagit absolument pas.

*Triiodure de phosphore et chlorure de plomb.* — Ici encore la réaction était totale. On a trouvé 3<sup>g</sup>,52 de  $I^3Pb$  au lieu de 3<sup>g</sup>,8. Le système inverse ne réagit pas.

*Tétraiodure de titane et trichlorure de phosphore.* — La double décomposition était totale dans le sens de la formation de  $I^3P$  et  $Cl^3Ti$ . Le système inverse  $I^3P$  et  $Cl^3Ti$  ne réagit pas, même en chauffant en tube scellé à 200° pendant trois heures.

*Tétrachlorure de silicium et triiodure de phosphore.* — Il ne se produit aucune réaction.

*Tétrachlorure de zirconium et triiodure de phosphore.* — Pas de réaction. Aussi avec  $Cl^3Zr$  et  $I^3Sn$  il ne se produit aucune réaction. On sépare par distillation le  $I^3Sn$  employé et l'on a comme résidu  $Cl^3Zr$ .

*Tétrachlorure de thorium et iodure stannique.* — En chauffant molécules égales

de  $I^4Sn$  et  $Cl^4Th$  on n'observe aucune réaction. On sépare par distillation  $I^4Sn$  et l'on a comme résidu  $Cl^4Th$ . Avec  $Cl^4Th$  et  $I^3P$  il ne se produit aucune réaction.

De cette Note et de la précédente, on peut tirer les conclusions suivantes :

Dans le groupe des métalloïdes trivalents, l'iodure d'un élément de poids atomique faible échange son iode contre le chlore ou le brome d'un halogénure d'élément de poids atomique plus fort.

Si nous subdivisons les métalloïdes équivalents en deux sous-groupes :

(I) C, Si, Ti, Zr, Th, Ce, Celt

et

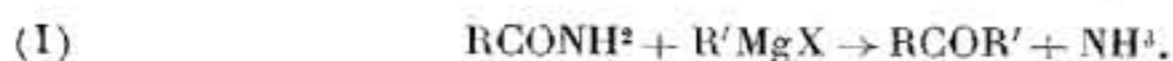
(II) Ge, Sn, Pb,

nous voyons que l'iodure de titane fait échange de son iode avec les chlorures des métalloïdes trivalents, et il en serait de même pour les autres iodures du groupe (I) car leurs chlorures ne réagissent pas sur l'iodure de phosphore. En outre aucun chlorure (I) ne réagit sur  $I^4Sn$  seul représentant abordable du groupe (II).

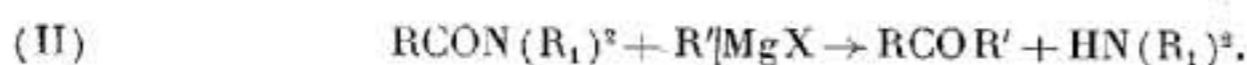
Étant données les analogies de Zr et de Celt, il est certain que ce dernier se comporterait comme Zr. Il reste enfin une réaction intéressante à effectuer : c'est celle d'un halogénure de Ge avec un halogénure de Sn; le prix élevé du germanium ne nous a pas permis de tenter cette vérification.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des composés organomagnésiens sur quelques amides N dialcoylées aromatiques.* Note (1) de M. N. MAXIM, présentée par M. G. Urbain.

L'action des organomagnésiens sur les amides a fait l'objet déjà d'un certain nombre de travaux. On sait que la réaction normale indiquée par Beis (2) pour les amides primaires est



Avec une amide dialcoylée, on aura



(1) Séance du 31 mai 1926.

(2) BEIS, *Comptes rendus*, 137, 1903, p. 575.