

CHIMIE MINÉRALE. — *Doubles décompositions entre les halogénures de germanium et les halogénures des éléments trivalents, tétravalents et bivalents.*  
Note de M. T. KARANTASSIS, présentée par M. G. Urbain.

Dans un travail précédent (1) nous avons étudié les doubles décompositions entre les halogénures des éléments trivalents et tétravalents. Nous avons poursuivi cette étude avec les dérivés halogénés du germanium et les halogénures des éléments trivalents, tétravalents et bivalents.

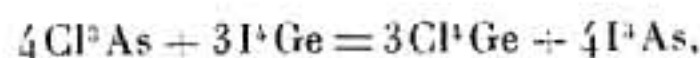
*Tribromure d'arsenic et iodure de germanium.* — Entre ces halogénures la réaction devrait se produire d'après l'équation



qui a été vérifiée comme suit : le mélange des deux substances est un liquide rouge orangé, l'iodure de germanium, étant soluble dans le  $\text{Br}^3 \text{As}$ , est chauffé dans un petit ballon à distiller en pyrex, placé dans un bain de nitrates alcalins fondus : pour éviter l'action de l'air et de l'humidité on a opéré dans un courant de  $\text{CO}_2$  sec. On a recueilli d'abord la portion qui passe de  $183^\circ$  à  $200^\circ$ , formée d'un liquide fumant légèrement à l'air et coloré en violet par une trace d'iode, qui est du  $\text{Br}^4 \text{Ge}$ . Le résidu distillé entre  $39^\circ,4$ - $41^\circ,4$  est du triiodure d'arsenic pur. On a recueilli  $1^5,2$  de  $\text{I}^3 \text{As}$  au lieu de  $1^5,8$ .

La double décomposition peut être considérée comme totale dans les sens de la flèche.

*Trichlorure d'arsenic et iodure de germanium.* — En opérant comme précédemment selon la réaction



on obtient une portion de tête passant entre  $83^\circ$ - $86^\circ,5$ ; c'est du  $\text{Cl}^4 \text{Ge}$ . Le résidu ne distille qu'au-dessus de  $345^\circ$  : c'est du  $\text{I}^3 \text{As}$  pur. On a recueilli  $3^5$  de  $\text{I}^3 \text{As}$  au lieu de  $3^5,2$ .

La réaction peut donc être considérée comme complète.

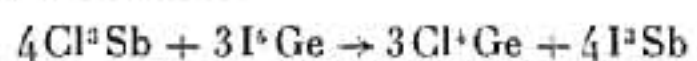
*Triiodure d'arsenic et chlorure de germanium.* — Pour savoir si la réaction précédente est réversible, on a fait un essai en faisant agir du  $\text{I}^3 \text{As}$  sur  $\text{Cl}^4 \text{Ge}$  molécule à molécule. Ces deux corps ne réagissent pas. En chauffant

---

(1) T. KARANTASSIS, *Annales de Chimie*, 10<sup>e</sup> série, 8, 1927, p. 71.

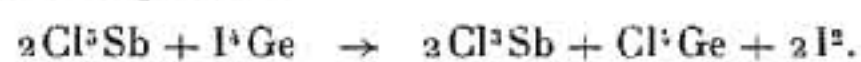
en tube scellé à 200° pendant 3 heures, 3 molécules de  $\text{Cl}^3\text{Ge}$  et 4 molécules de  $\text{I}^3\text{As}$  on a, après refroidissement, un liquide et une masse solide. La partie liquide, distillée, a donné presque tout le  $\text{Cl}^3\text{Ge}$  employé. La masse solide, composée de  $\text{I}^3\text{As}$ , ne contenait que des traces indosables de germanium.

*Trichlorure d'antimoine et iodure de germanium.* — En opérant avec les quantités théoriques, la réaction

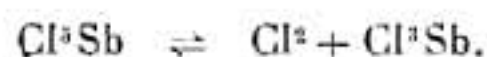


a lieu dans le sens  $\rightarrow$  et l'on isole par distillation le  $\text{Cl}^3\text{Ge}$  formé. Le résidu est composé de  $\text{I}^3\text{Sb}$  pur. On a recueilli 3<sup>s</sup>,8 au lieu de 4<sup>s</sup>.

*Pentachlorure d'antimoine et iodure de germanium.* — Comme il fallait s'y attendre, on observe une vive réaction des composants : il se dépose de l'iode formé d'après l'équation



A douce température, en effet,  $\text{Cl}^5\text{Sb}$  possède une légère tension de dissociation. On aura donc



Le chlore libéré réagit sur  $\text{I}^3\text{Ge}$  pour donner



jusqu'à dissociation complète du pentachlorure. Le trichlorure ainsi formé donne lieu à la double décomposition précédemment étudiée.

*Chlorure de bismuth et iodure de germanium.* — En opérant avec les quantités théoriques, la réaction



est totale dans le sens de la formation de  $\text{I}^3\text{Bi}$ . Le système inverse  $\text{I}^3\text{Bi}$  et  $\text{Cl}^3\text{Ge}$  ne réagit absolument pas.

*Triiodure de phosphore et chlorure de germanium.* — La réaction devait être



On l'a vérifiée comme suit : le mélange des substances est chauffé dans un petit ballon à distiller comme précédemment.

On recueille d'abord la portion qui passe entre 76° et 80°, formée d'un liquide fumant légèrement à l'air et coloré en violet par une trace d'iode : c'est du  $\text{Cl}^3\text{P}$ .

Le résidu ne distille qu'au-dessus de 350° : c'est du I<sup>4</sup>Ge pur.

La réaction est totale dans le sens de la formation de I<sup>4</sup>Ge.

Après distillation de ce dernier, il restait au fond du ballon un résidu grisâtre insignifiant composé de phosphore rouge et de sous-oxydes de phosphore.

*Tétraiodure de titane et chlorure de germanium.* — Si l'on mélange du Cl<sup>4</sup>Ge et du I<sup>4</sup>Ti, et chauffe légèrement, il se produit une vive réaction. Il se forme I<sup>4</sup>Ge et Cl<sup>4</sup>Ti. La double décomposition est totale dans le sens de la formation de I<sup>4</sup>Ge.

*Chlorures métalliques et iodure de germanium.* — La double décomposition entre I<sup>4</sup>Ge et les chlorures métalliques est complète avec Cl<sup>4</sup>Sn; Cl<sup>4</sup>Zn; Cl<sup>4</sup>Cd; Cl<sup>4</sup>Hg; Cl<sup>4</sup>Pb. On a isolé le Cl<sup>4</sup>Ge et les iodures métalliques formés en quantité théorique. Par contre, et comme vérification des réactions précédentes, on a constaté que les systèmes formés par I<sup>4</sup>Ge et les chlorures suivants : Cl<sup>3</sup>P; Cl<sup>3</sup>Si; Cl<sup>3</sup>Ti; Cl<sup>3</sup>Zr; Cl<sup>3</sup>Th ne subissent aucune réaction de double décomposition.

Cette étude sur les doubles décompositions entre les halogénures des éléments trivalents et tétravalents et bivalents confirme en général les résultats précédents, sur les doubles décompositions entre les halogénures des éléments trivalents et tétravalents.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques produits de la combustion lente du benzène.* Note de M. JEAN AMIEL.

L'étude des produits de la combustion lente du benzène condensables à la température ordinaire ou vers — 10°C. a déjà été faite par divers chercheurs, en particulier par Mardles<sup>(1)</sup> qui a caractérisé la présence de phénol. Je citerai également les expériences de Weiss et Down<sup>(2)</sup> qui, en présence d'oxyde de vanadium, ont obtenu de la benzoquinone. Mes expériences ont été effectuées dans des conditions un peu différentes et font partie d'un ensemble de recherches sur la combustion lente du benzène.

Dans une Note antérieure<sup>(3)</sup> j'ai déjà signalé la formation de produits liquides, incolores ou jaunes clairs d'odeur irritante, qui se déposent sur les parois des tubes en pyrex dans lesquels j'avais chauffé un mélange de

(1) MARDLES, *Trans. Faraday Soc.*, 27, 1931, p. 681.

(2) WEISS et DOWN, *J. of Ind. and Eng. Chem.*, 12, 1920, p. 328.

(3) AMIEL, *Comptes rendus*, 196, 1933, p. 1122.