

in der Wärme ein heller Körper absetzt. Nach Erkalten wird er abgesaugt; Ausbeute 1,1 g oder 59% d. Th. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Xylol liegt der Smp. bei 279°. Die Substanz wurde durch die Mischprobe mit einem nach *Japp* und *Meldrum* dargestellten Präparat von Tetraphenyl-benzo-dipyrrol identifiziert.

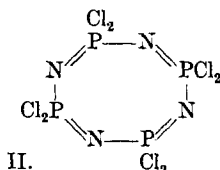
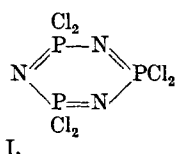
Universität Basel, Anstalt für organische Chemie.

112. Sur le chlorure de poly-phosphornitrile, caoutchouc inorganique

par Kurt H. Meyer, W. Lotmar et G. W. Pankow.

(11. VII. 36.)

Il y a 40 ans, *Stokes*¹⁾ a découvert une substance singulière, formée par l'action de la chaleur sur les chlorures de phosphornitrile $(\text{PNCl}_2)_3$ et $(\text{PNCl}_2)_4$ (formules I et II), qui rappelle tout-à-fait le caoutchouc par ses propriétés d'élasticité.



Dans la suite, cette substance a été étudiée à plusieurs reprises, en particulier par *Schenck* et *Römer*²⁾ (1924). Tous les auteurs s'accordent à attribuer à ce produit un poids moléculaire très élevé, seul capable d'expliquer son insolubilité et son comportement à la chaleur. En effet, il supporte des températures très élevées sans fondre et sans se volatiliser.

Ses propriétés mécaniques ressemblent à s'y méprendre à celles du caoutchouc, et même un spécialiste commencera par croire qu'il s'agit de caoutchouc faiblement vulcanisé. Ce sont ces propriétés qui nous ont poussé à faire une étude de ce corps, comme suite de travaux exécutés précédemment dans notre laboratoire. Nous avons voulu vérifier en particulier si la théorie de l'élasticité telle qu'elle a été développée pour le caoutchouc³⁾, s'appliquait aussi au cas du chlorure de poly-phosphornitrile; en outre nous avons voulu voir si la ressemblance macroscopique s'accompagnait d'une analogie dans des propriétés plus intimes telles que par ex. les propriétés thermo-élastiques et roentgéno-graphiques⁴⁾.

¹⁾ Am. 17, 275 (1895); 18, 629 (1896); 19, 782 (1900).

²⁾ B. 57, 1343 (1924).

³⁾ K. H. Meyer, v. *Susich* et *Valkó*, Koll. Z. 59, 208 (1932); K. H. Meyer et C. *Ferri*, Helv. 18, 570 (1935).

⁴⁾ Notes préliminaires: C. R. Soc. Phys. Genève 52, 139 (1935); Arch. Gen. 17 (1935); Faraday 32, 148 (1936).

I. Préparation et propriétés générales.

Nous avons préparé notre produit selon *Schenck* et *Römer*, en portant le chlorure de phosphornitrile trimère¹⁾ pendant 8 heures à 300° (vapeurs de diphénylamine) dans des tubes évacués et scellés. La température de 270° est insuffisante; *Renaud*²⁾ qui a travaillé à cette température, n'a pu obtenir ainsi qu'un mélange contenant des polymères inférieurs à côté de produits hautement polymérisés.

La substance, qui peut être conservée pendant plusieurs mois à la glacière, se laisse découper à froid. On obtient des morceaux qu'on peut étirer au sextuple de leur longueur primitive; dès qu'on les lâche, ils reprennent leur forme primitive.

Dans le produit étiré on retrouve la biréfringence et l'anisotropie mécanique du caoutchouc, décrite par *Hock*³⁾: lorsqu'on écrase un morceau étiré et refroidi ensuite à la température de l'air liquide, il s'écaille dans le sens de l'étirage.

Aux rayons X, le produit étiré présente un diagramme de fibre (fig. 1) comme l'ont observé pour le caoutchouc, *Katz*⁴⁾ et pour le soufre mou, *Trillat*⁵⁾ et *K. H. Meyer* et *Go*⁶⁾. Le produit frais, non étiré, donne aux rayons X un diagramme « amorphe » que *Renaud*⁷⁾ avait déjà obtenu. Nous avons observé (fig. 2) trois anneaux flous correspondant à des distances réticulaires de 13,5 Å (moyen), 6,15 Å (fort) et 3,35 Å (faible).

Nous désignerons cette substance par le no. 1.

La polymérisation d'une substance moins pure, contenant un mélange de tri- et tétramères, nous a fourni un produit plus mou dont le module d'élasticité est donc plus petit. Ce produit, appelé échantillon no. 2, durcit et cristallise lorsqu'on le maintient au-dessous de 5°. Il donne alors naissance à un diagramme de poudre cristalline; les raies de *Debye-Scherrer* coïncident avec les points d'interférence du diagramme de fibre que l'on obtient par étirage à la température ordinaire. Ce dernier diagramme n'est cependant net qu'à une température relativement basse. Une partie des diagrammes de fibre ainsi que tous les diagrammes à orientation supérieure ont été obtenus avec cet échantillon no. 2.

En ce qui concerne *la formule du produit*, les analogies de ses propriétés avec celles du caoutchouc font penser immédiatement à une structure en chaîne. Les considérations qui suivent permettent

¹⁾ Nous exprimons notre reconnaissance à M. *Schenk*, qui à mis à notre disposition un échantillon de ce produit.

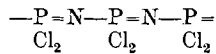
²⁾ C. r. **194**, 2054 (1932).

³⁾ Koll. Z. **35**, 40 (1926); Kautschuk **3**, 126 (1927).

⁴⁾ Nat.-Wiss. **13**, 410 (1925). ⁶⁾ Helv. **17**, 1081 (1934).

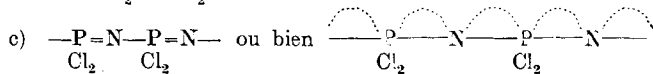
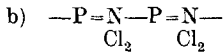
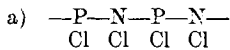
⁵⁾ Bl. [4] **51**, 248 (1932). ⁷⁾ C. r. **194**, 2054 (1932).

de conclure avec une quasi-certitude à la présence de très longues chaînes de valences principales, selon le schéma



Le poids moléculaire est évidemment très élevé. Cela découle de la marche de la variation du poids moléculaire au cours de la polymérisation du $(\text{PNCl}_2)_3$, déterminée par *Renaud*, aussi bien que de l'énorme augmentation de la viscosité de la masse fondue, très fluide au début, qui se transforme peu à peu en un produit extrêmement visqueux.

Nous verrons plus loin que la maille élémentaire ne contient que 8 groupes PNCl_2 . En d'autres termes, ou bien la molécule chimique est au maximum $(\text{PNCl}_2)_8$, ou bien elle traverse le cristallite tout entier sous forme de chaîne ou de réseau. D'après ce qui précède, on peut exclure la première alternative. Quant à l'hypothèse d'un réseau à valences principales, comparable à celui du graphite, elle est incompatible avec les propriétés mécaniques de notre produit, si bien qu'il ne reste plus que l'hypothèse d'un *réseau en chaînes*. Les chaînes doivent évidemment être orientées dans le sens de l'étirage; l'orientation des surfaces de rupture dans l'air liquide (v. l'essai indiqué plus haut) établit d'une façon péremptoire que les forces reliant les atomes ou groupes d'atomes les uns aux autres, sont beaucoup plus grandes dans le sens de l'étirage que dans le plan normal à cette direction. Trois formules sont alors à envisager:



Des arguments d'ordre chimique rendent très improbables les formules a) et b): des liaisons N—Cl sont très peu stables. Comme nous allons le montrer plus loin, les deux formules sont d'ailleurs en contradiction avec les résultats de l'analyse aux rayons X qui exclut le voisinage immédiat des atomes d'azote et de chlore. Il ne nous reste par conséquent que la formule c) que nous adopterons et qui se rattache aux formules que *Stokes*¹⁾ avait développées pour les produits cyclisés.

II. Détermination roentgéographique de la maille élémentaire.

1) *Technique*. Les diagrammes obtenus à 20—25° n'étant pas satisfaisants, nous avons travaillé à environ 10°. Avant chaque exposition, les échantillons étirés étaient conservés pendant 12 heures

¹⁾ Loc. cit.

à 0°; comme dans le cas du caoutchouc, la cristallisation s'en trouve nettement accentuée.

La fig. 1 reproduit le diagramme d'un échantillon étiré dans le rapport 1:5 (radiation du cuivre filtrée au nickel, 15 ma, 35 kV, temps de pose 8 heures, collimateur 1 × 80 mm, distance 24,6 mm).

Une photographie prise sur film plan, avec un collimateur plus fin (0,7 mm de diamètre) et à plus grande distance (40 mm) ainsi qu'un diagramme équatorial obtenu avec un produit filiforme étiré dans une chambre *Debye-Scherrer* de 57,3 mm de diamètre avec collimateur à fente de 0,25 mm ont servi à la détermination précise des valeurs de ϑ . Ces valeurs sont reproduites dans le tableau I.

Tableau I.
Diagramme de fibre du chlorure de poly-phosphornitrile.

Points	Inten- sité	sin ϑ/λ observé	In- dices	sin ϑ/λ calculé	Points	Inten- sité	sin ϑ/λ observé	In- dices	sin ϑ/λ calculé
Equateur					Equateur				
A_1	3	0,078 ₅	(002)	0,078 ₅	A_{12}	1	0,270	{ (600) (306)	{ 0,271 272
A_2	4	090 ₄	{ (200) (102)	{ 090 ₅ 090 ₆	A_{13}	1	283	(602)	282
A_3	3	119	(202)	120	A_{14}	0,5	295	{ (603) (406)	{ 295 ₅ 297
A_4	0,5	148	(203)	148 ₅	1. Strate				
A_5	0,5	157	{ (302) (004)	{ 156 ₅ 157	I_1	4	0,136 ₅	{ (210) (112)	{ 0,136 136
A_6	1	179	{ (303) (400) (204)	{ 179 ₅ 180 ₅ 181 ₅	I_2	2	160	{ (212) (113)	{ 157 162
A_7	2	184	(401)	185	I_3	0,5	178	(213)	180
A_8	2	197	(402)	197	I_4	0,5	186 ₅	{ (312) (014)	{ 187 187 ₅
A_9	2	214	{ (403) (205)	{ 216 216 ₅	I_5	0,5	218	{ (015) (412)	{ 221 222
A_{10}	1	245	{ (502) (305) (404) (106)	{ 239 239 239 ₅ 240	I_6	0,5	0,248	{ (510) (511)	{ 247 ₅ 251
A_{11}	?	255	{ (206) (503)	{ 252 ₅ 255	I_7	1	282	(415)	285 ₅
					2. Strate				
					II_0	3	0,203	(020)	0,203 ₅
					II_1	0,5	226	(221)	226

2) *Produits d'orientation supérieure.* En procédant comme *Mark et v. Susich*¹⁾ l'ont fait pour le caoutchouc, nous avons pu obtenir des préparations d'orientation supérieure en étirant un film mince découpé dans un bloc compact. En examinant ce film en incidence normale et parallèle; nous avons obtenu les deux photographies reproduites dans la fig. 3. Pour obtenir les reflets des plans diatropes

¹⁾ Koll. Z. 46, 11 (1928).

(plans normaux à l'axe de fibre), on a fait osciller l'objet dans le cas d'incidence normale, autour d'un axe perpendiculaire à l'axe de fibre, de façon à ce que le faisceau de rayons X forme avec ce dernier axe des angles compris entre 90 et 60°. La comparaison avec l'image obtenue avec le même objet immobile nous a montré que cette opération ne modifie pas l'intensité des interférences équatoriales.

Les plus frappantes variations d'intensité sont les suivantes: dans le diagramme obtenu en incidence parallèle (fig. 3a), le premier reflet équatorial A_1 a presque disparu et le premier reflet de la première strate hyperbolique (« Schichtlinie », I_1), est très affaibli. En incidence normale (fig. 3b) le second reflet de l'équateur A_2 est plus faible que le premier et I_1 est particulièrement intense.

3) *Maille élémentaire.* En tenant compte des effets d'intensité relatés ainsi que d'autres, plus faibles, nous avons pu insérer toutes les interférences observées dans un réseau rhombique, en employant le procédé graphique de *Sauter*¹⁾. Les reflets A_1 et A_2 ont été choisis comme demi-périodes fondamentales. À première vue, l'hypothèse d'après laquelle A_1 et A_2 correspondent à deux plans normaux l'un à l'autre est en contradiction avec les résultats obtenus avec la préparation d'orientation supérieure: A_1 disparaît bien en incidence parallèle, mais non pas A_2 après une révolution de 90°. Mais cette contradiction apparente s'explique par les valeurs correspondantes de $\sin \vartheta$ qui sont presque exactement dans le rapport $1 : \frac{1}{2} \sqrt{3}$, de manière que, dans A_2 , (200) et (102) coïncident. Par conséquent, A_2 ne doit pas disparaître en incidence normale, puisque (102) subsiste. Pour les mêmes raisons, I_1 pourra être désigné par (210) et par (112), ce qui explique les variations d'intensité opposées à celles de A_2 .

On obtient une cellule élémentaire rhombique, dont

$$\begin{aligned} a &= 11,07 \pm 0,1 \text{ \AA} \\ b &= 4,92 \pm 0,05 \text{ \AA} \text{ (axe de fibre)} \\ c &= 12,72 \pm 0,1 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Les valeurs de $\sin \vartheta$ calculées à l'aide de ces chiffres sont portées dans le tableau I.

La détermination de la densité²⁾ indique comme nombre des groupes PNC_2 dans la cellule le chiffre de $z = 8$.

Le rapport axial $a:c \cong \frac{1}{2} \sqrt{3}$ (pseudo-orthohexagonal) produit de nombreuses coïncidences d'interférences. Dans la plupart de ces cas, on ne peut donner de précisions concernant les intensités des différentes interférences à l'aide des effets d'intensité des préparations d'orientation supérieure.

Toutefois nous pouvons dire ce qui suit au sujet des reflets qui coïncident en A_2 et I_1 : Du moment que A_1 (002) disparaît presque complètement en incidence parallèle, on peut en prévoir autant pour

¹⁾ Z. Krist. **84**, 453 (1933).

²⁾ Voir sous V.

Tableau I.

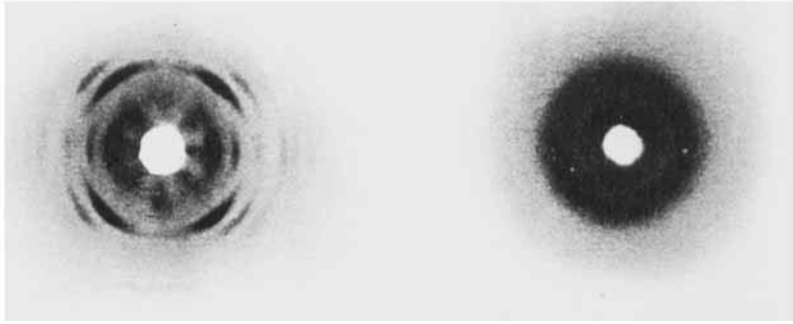
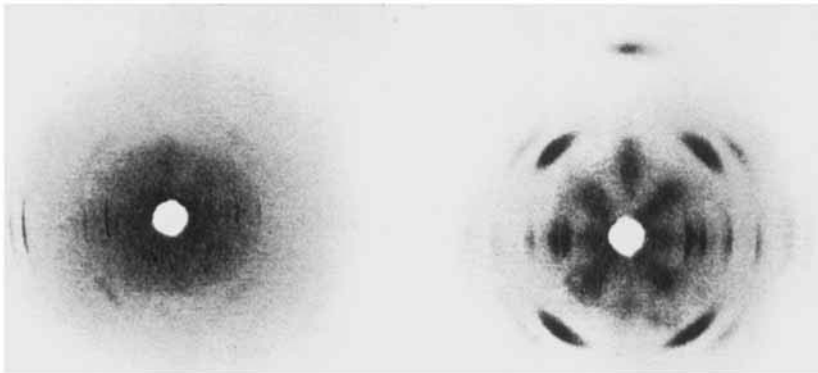


Fig. 1.
Diagramme de fibre
Cu $K\alpha$, $d = 24,6$ mm

Fig. 2.
Diagramme de l'état amorphe
Cu $K\alpha$, $d = 33,0$ mm



a Fig. 3. b
Préparation d'orientation supérieure (film)
a) en incidence parallèle; $d = 30,0$ mm
b) en incidence normale, objet oscillant; $d = 33,6$ mm
Dans les fig. 1 et 3 a et b, l'axe de fibre est vertical.

(200) en incidence normale. L'intensité (moyenne) de A_2 observée dans cette position de l'objet doit être attribuée à (102). En ce qui concerne I_1 , il faut admettre qu'en incidence parallèle, le plan (210), tout comme le plan (200), doit être rapproché de la position de réflexion; du moment que l'intensité observée est faible, (210) doit être faible ou absent. (Ce qui reste d'intensité pourrait provenir de (112), car ce plan n'est pas très loin de sa position de réflexion, même en incidence parallèle.)

III. Détermination du groupe spatial.

Pour cette opération, nous nous basons sur les observations suivantes:

Reflets certainement présents: (102); (112); (203); (213).

Nous considérons l'identification des deux premiers comme bien appuyée par les résultats de la discussion des effets d'orientation que nous venons d'exposer, et celle des deux derniers comme certaine.

Reflets certainement absents: (100); (010); (001).

Nous exigerons donc

la présence de: $i0p$, $p0i$, iip , pii ; ($p = \text{pair}$, $i = \text{impair}$)

l'extinction de: $i00$, $0i0$, $00i$.

D'après les tables d'*Herrmann*¹⁾, des 59 groupes spatiaux du système rhombique sont compatibles avec ces exigences, après exécution de toutes les permutations d'indices, seuls les suivants:

$$C_{2v}^9 \quad C_{2v}^{10} \quad V^4 \quad V_h^{12}$$

D'après le schéma de *Niggli*, l'arête dans l'axe de fibre serait à désigner par c . Mais nous préférons la désignation de b , par analogie avec d'autres réseaux en chaînes (soufre, cellulose, chitine) et nous adopterons cette désignation dans la suite.

Des groupes spatiaux désignés plus haut, C_{2v}^9 possède encore les extinctions suivantes (à côté de celles que nous avons déjà exigées): $0pi$, $0ip$, $ip0$, $ii0$; C_{2v}^{10} et V_h^{12} : $0pi$, $0ip$, $ip0$, $pi0$; V^4 néant.

En effet, un certain nombre de reflets correspondant à ces extinctions sont absents, de sorte qu'on peut éliminer d'abord V^4 . Pour quelques reflets, des coïncidences ne permettent pas de tirer des conclusions.

Des trois groupes qui restent, V_h^{12} seul possède des points homologues de multiplicité 8. Du moment que le nombre de groupes $PNCl_2$ par cellule est de 8, on serait tenté de donner la préférence à ce groupe spatial. Mais nous montrerons plus loin qu'une répartition des 8 groupes chimiques sur 8 points homologues aboutit à des distances entre les atomes qui sont en contradiction avec des données

¹⁾ Z. Krist. **68**, 288 (1928).

déjà connues. On est donc amené à choisir dans ce groupe spatial une position de multiplicité 4, ce qui donne au groupe V_h^{12} le même degré de probabilité qu'aux groupes C_{2v}^9 et C_{2v}^{10} qui, eux, admettent également une multiplicité quadruple.

Le groupe C_{2v}^{10} est du reste un sous-groupe de V_h^{12} ; cela veut dire que tous les éléments de symétrie du premier sont contenus dans le second.

Ces trois groupes sont tous compatibles avec un arrangement caténiforme, tel qu'il doit être admis d'après les considérations développées dans le chapitre I; mais les arguments suivants plaident pour le groupe C_{2v}^9 comme étant le plus probable.

a) L'absence complète de (110) et (310) semble indiquer une extinction $ii0$ exigée uniquement par C_{2v}^9 . (Le reflet identifié avec (510) peut aussi être identifié avec (511) sans que nous sortions des limites d'erreurs de nos déterminations.

b) L'extinction des plans diatropes impaires provient d'un axe hélicoïdal diagonal (C_{2v}^9) ou de plans de symétrie avec glissement (C_{2v}^{10} et V_h^{12}). Dans ce dernier cas, deux groupes chimiques voisins d'une chaîne cesseraient d'être identiques au point de vue cristallographique, ce qui n'est guère probable.

c) La présence du reflet (210) excluerait rigoureusement les deux autres groupes spatiaux. Sa présence ne peut pas être affirmée définitivement, mais les phénomènes d'effets d'orientation nous portent à conclure à cette présence avec une faible intensité.

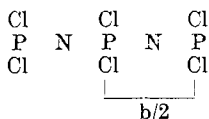
Caractéristiques du groupe C_{2v}^9 . — A côté d'axes hélicoïdaux selon b, le groupe spatial C_{2v}^9 possède encore 2 faisceaux de plans de symétrie avec glissement, passant entre ces axes et parallèles à ceux-ci. Les composantes translatoires sont $a/2$ resp. $\frac{b+c}{2}$. Ces plans relient au point de vue cristallographique chaque fois 2 axes hélicoïdaux placés l'un en diagonale par rapport à l'autre.

IV. *Forme et arrangement des chaînes.*

Tout-à-fait en dehors de la question du groupe spatial, on peut arriver aux conclusions suivantes se rapportant à la *forme des chaînes*.

Avec un angle de déviation relativement grand, le plan diatropé (020) est d'intensité moyenne. Comme les intensités diminuent rapidement avec l'augmentation de l'angle de déviation, (020) doit avoir un très grand facteur de structure. La majeure partie des atomes doit donc se trouver, au moins approximativement, dans des plans normaux à l'axe de fibre b, à la distance $b/2$. Par conséquent, il faut admettre que les atomes P et Cl se trouvent dans ces plans. Les atomes N par contre, dont le pouvoir de diffusion est plus faible, peuvent se trouver entre ces plans sans provoquer une trop forte diminution du facteur de structure de (020). De ceci découle l'arrange-

ment atomique suivant, qui est en harmonie avec la formule chimique donnée au chap. I:



Au sujet des *distances des atomes* les uns des autres, nous possédons les données suivantes¹⁾: P—Cl = 2,04 Å (dans PCl₃). P—N et P=N à peu près 1,7—1,8 Å (somme des rayons, par interpolation). Cl—Cl = 3,18 Å (dans PCl₃). Distance minima entre deux Cl indépendants (c'est-à-dire fixés sur deux atomes de phosphore différents, appartenant à la même chaîne ou non) 3,30 Å au minimum.

Cette dernière condition permet d'exclure une multiplicité octuple des groupes chimiques dans V_h¹². Car ce groupe spatial possède des plans de symétrie normaux à b, distants les uns des autres de b/2. Si donc on place un groupe PCl₂ au milieu entre deux plans, il se répétera à la distance b/2. Cela entraîne un écart maximum entre deux atomes de chlore de groupes voisins, de b/2 = 2,46 Å, ce qui est certainement beaucoup trop peu. Dans V_h¹², on ne peut donc envisager que les arrangements à multiplicité quadruple, avec les groupes PCl₂ dans les plans de symétrie.

On ne peut pas superposer les groupes PCl₂ en une pile, puisqu'ils seraient trop rapprochés les uns des autres. On en arrive alors à l'image d'une chaîne en zig-zag, les atomes de phosphore étant placés aux angles, et les atomes d'azote entre deux. (Les atomes d'azote ne se trouvent du reste pas nécessairement dans le plan des atomes de phosphore.)

Angles de valences: L'angle Cl—P—Cl est de 102° (dans PCl₃). On ne sait rien de certain des angles =N— et =P—. Mais parmi les dérivés cycliques (PNCl₂)_x de petit poids moléculaire, les plus stables sont ceux pour lesquels x = 3 et x = 4. Dès lors il paraît plausible d'admettre que les angles des valences du phosphore et de l'azote sont à peu près pareils, et de l'ordre de 120°. Il en résulte un arrangement à peu près tétraédrique des valences du phosphore, ce qui paraît normal. Les chaînes auront ainsi un arrangement du genre de celui de la figure 4.

Les doubles liaisons: Pour les dérivés à petites molécules, (PNCl₂)₃ et (PNCl₂)₄, dont F. M. Jaeger et Beintema²⁾ ont fait une étude röntgénographique, ces auteurs admettent des cycles du type benzénique, c'est-à-dire que toutes les liaisons P—N sont équivalentes

¹⁾ V. Stuart, Molekülstruktur, Berlin 1934.

²⁾ Proc. Acad. Sci. Amsterdam, 35, 756 (1932).

entre elles. Dans nos chaînes, ce type de liaison peut exister, mais pour les groupes spatiaux C_{2v}^9 et C_{2v}^{10} , il n'est pas exigé par des éléments de symétrie.

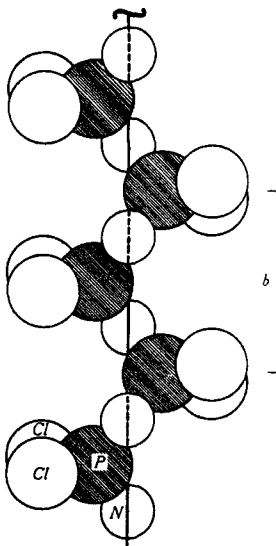


Fig. 4.

Arrangement probable d'une chaîne de chlorure de poly-phosphornitrile.

C'est seulement dans le groupe spatial V_h^{12} que toujours deux liaisons voisines P—N doivent être identiques, à cause de l'existence des plans de symétrie passant par les atomes de phosphore. Comme on considérera tous les atomes de phosphore comme équivalents au point de vue chimique, malgré leur non-équivalence cristallographique, cela revient à postuler l'équivalence de toutes les liaisons P—N. Mais du moment que nous considérons le groupe spatial C_{2v}^9 comme étant le plus probable, il n'y a pas lieu de discuter ce point ici.

En ce qui concerne l'arrangement des quatre chaînes dans la cellule, on peut dire ceci: dans le cas du groupe spatial C_{2v}^9 , la chaîne possède la symétrie d'un axe hélicoïdal digonal (fig. 4), par conséquent sa projection suivant l'axe de fibre possède un centre. L'arrangement schématisé est représenté par la fig. 5a.

Une symétrie d'axe hélicoïdal digonal des groupes $PNCl_2$ peut aussi être réalisée dans les groupes spatiaux C_{2v}^{10} et V_h^{12} , mais elle n'est pas exigée par les éléments de symétrie cristallographiques. La fig. 5b montre schématiquement une possibilité d'arrangement des chaînes. En projection sur le plan ac, les chaînes pourraient se présenter comme le montre la fig. 5c.

Nous ne pouvons pas donner de précisions au sujet des angles azimutaux des chaînes. On pourrait les déterminer à l'aide des intensités de l'équateur; mais nous avons renoncé à toute tentative de ce genre à cause des multiples coïncidences possibles et à cause des

incertitudes concernant la forme des chaînes. Mais nous avons pu constater, dans un modèle spatial établi à l'échelle, l'existence de différents arrangements possédant les écarts minima des atomes de chlore les uns des autres.

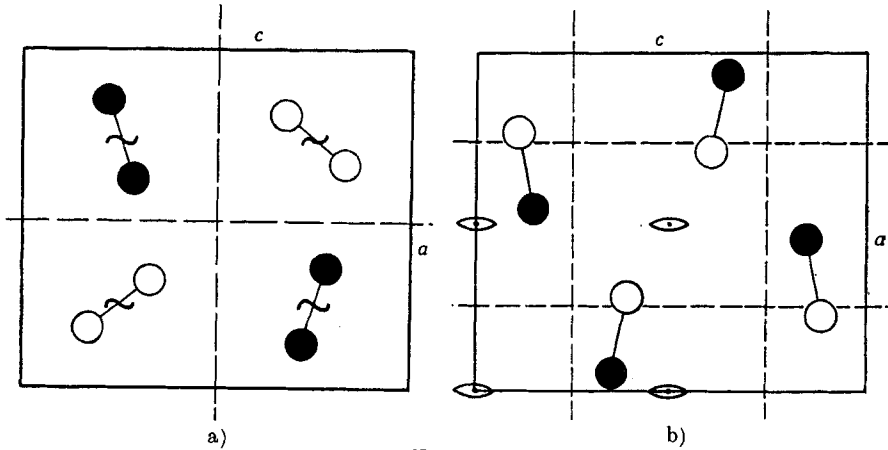


Fig. 5.

Arrangement possible des chaînes en projection suivant l'axe de fibre.

a) dans C_{2v}^9 . b) dans C_{2v}^{10} et V_h^{12} .

- ~ Axe hélicoïdal digonal.
- ⊖ Axe digonal.
- Trace d'un plan de symétrie avec glissement.
- 1^{er} groupe homologue à multiplicité 4 } de restes PCl_2 .
- 2^{me} groupe homologue à multiplicité 4 }

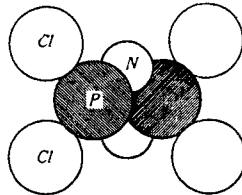


Fig. 5 c.

Projection d'une chaîne suivant l'axe de fibre.

Remarque concernant l'astérisme. Sur les diagrammes de fibre, on constate souvent un « astérisme » très marqué, comme dans le cas du soufre mou¹⁾: des bandes noires rayonnent du centre vers tous les reflets de forte intensité. Mais comme les interférences cristallines sont absolument nettes, nous estimons qu'il ne s'agit pas d'astérisme vrai. C'est-à-dire que ces bandes ne sont pas dues à la radiation $K\alpha$ du cuivre, diffusée par des déformations ou par d'autres irrégularités du réseau des cristallites; au contraire, nous croyons qu'ici, il s'agit du spectre continu de courtes ondes exalté d'une manière anormale, et que ces ondes sont mieux diffusées que de plus longues pour une raison encore inconnue. L'expérience suivante nous semble confirmer cette manière de voir:

¹⁾ Meyer et Go, loc. cit.

une préparation à astérisme particulièrement marqué a été examinée à l'aide de la radiation du molybdène non filtrée sous la même tension. Nous avons ainsi obtenu un film presque sans astérisme, et pourtant le spectre de la radiation a montré que le rapport des intensités du spectre continu et de la radiation caractéristique était beaucoup plus grand pour la radiation du molybdène que pour celle du cuivre. Nous soulignons du reste le fait qu'on rencontre souvent un astérisme prononcé dans le cas de substances à interférences médiocres. Dans le cas du chlorure de phosphornitrile, les interférences sont infiniment moins fortes que dans le cas d'autres substances de même pouvoir de diffusion, comme par exemple le chlorure de sodium. Nous nous réservons de revenir sur ce point.

V. Grandeur micellaire et texture.

Contrairement à ce qui se passe pour le caoutchouc, les interférences des diagrammes de fibre du chlorure de poly-phosphornitrile sont toujours tout-à-fait nettes, pour autant que nos moyens nous ont permis de le constater. Nous l'avons particulièrement remarqué lors de l'examen de l'échantillon obtenu à l'aide d'un produit filiforme étiré, de 0,2—0,3 mm de diamètre, et d'un collimateur à fente étroite (0,25 mm). Nous en tirons la conclusion que *les dimensions des cristallites dépassent 500 Å dans toutes les directions*. Une chaîne contient donc au moins 200 restes PNCl_2 , avec un poids moléculaire d'au moins 20 000. D'après les propriétés physiques, les chaînes doivent être encore beaucoup plus longues.

Le *degré d'orientation* des cristallites dans les échantillons étirés était sensiblement constant, aux degrés d'étirage auxquels nous avons travaillé. Tout en étant élevé, le degré d'orientation ne semble cependant pas atteindre celui du caoutchouc.

Au sujet de la *distance des chaînes les unes des autres à l'état amorphe*, on peut dire ce qui suit: l'anneau intense (correspondant à $d = 6,15 \text{ \AA}$) du diagramme du chlorure de poly-phosphornitrile amorphe se trouve exactement, comme pour le caoutchouc, placé entre les deux premières interférences équatoriales (fig. 1), qui correspondent aux demi-périodes fondamentales, c'est-à-dire aux distances entre les chaînes dans le cristal. Or *Simard et Warren*¹⁾ ont montré, pour le caoutchouc, que cet anneau intense correspond à l'écart moyen des chaînes à l'état amorphe. Cela nous autorise à admettre cette même interprétation pour le chlorure de poly-phosphornitrile.

Nous avons déterminé la *densité* du chlorure de poly-phosphornitrile cristallisé (échantillon 2), par suspension dans un mélange d'eau et de liqueur de *Toulet*: $d = 1,98$ à 0° . Avec des groupes de poids moléculaire 116, on arrive au chiffre de 7,2 groupes par cellule. La densité trouvée est donc inférieure de 10% à la densité de 2,21 calculée d'après les données röntgénographiques. Ceci constitue une analogie de plus avec le caoutchouc qui présente la même anomalie. Nous n'attribuons cette discordance ni à une erreur dans la

¹⁾ Am. Soc. 58, 507 (1936).

détermination du volume de la cellule (limite de précision environ 4%) ni à une erreur de détermination de densité. Nous estimons plutôt que cette particularité doit être en une relation quelconque avec la texture de ces substances, qui possèdent probablement de nombreuses lacunes internes. L'écart cessera du reste de paraître extraordinaire si on se rappelle qu'on peut fabriquer des films en cellulose relativement transparents, dont la densité est inférieure de 12% à celle de la cellulose native¹⁾.

La densité de l'échantillon no. 2 à l'état amorphe (à 20°) a été trouvée de la même façon égale à 1,91. L'échantillon 1 possède sous les mêmes conditions une densité de 1,70. Un troisième produit analogue montrait 1,82. Le manque de constance de ces valeurs indique également de fortes irrégularités de la texture. Il est remarquable du reste, que c'est l'échantillon no. 1, qui, d'après ses propriétés mécaniques, possède le degré de polymérisation le plus élevé (voir chapitre VII), montre précisément la plus faible densité.

L'exactitude probable du chiffre 2,21 pour la densité röntgéno-graphique du produit cristallisé ressort encore de sa comparaison avec les chiffres des densités des dérivés à petites molécules; d'après les données de Jaeger²⁾, les densités röntgénographiques du $(\text{PNCl}_2)_3$ et du $(\text{PNCl}_2)_4$ sont 2,05 et 2,21. On est en droit d'admettre une densité qui n'est en tous cas pas plus faible pour le produit de degré de polymérisation élevé.

VI. Thermo-élasticité et constitution.

Dans plusieurs travaux consacrés au caoutchouc, on a montré que dans le cas d'un corps étiré réversiblement, les propriétés thermo-élastiques permettaient de préciser la nature de la force de contraction. Le coefficient thermique de la tension à déformation (élongation) constante est particulièrement intéressant puisqu'il permet d'aboutir d'une manière très simple à diverses conclusions³⁾ que nous allons rappeler dans ce chapitre. Nous postulons une réversibilité totale de la déformation, c'est-à-dire l'absence de déformations plastiques. On peut s'approcher de cette condition en abrégant la durée des déformations.

Lorsqu'un objet étiré est en équilibre avec la force K , à laquelle il est soumis, il fournit, lors de la contraction isothermique sur $-\delta l$, le travail $K \cdot \delta l$, qui par définition est égal à la diminution de l'énergie libre A :

$$-\delta A = K \cdot -\delta l; \quad \delta A = K \cdot \delta l \quad (1)$$

¹⁾ D'après une information orale due à l'obligeance de M. van der Wyk.

²⁾ Proc. Acad. Sci. Amsterdam **35**, 756 (1932).

³⁾ K. H. Meyer et C. Ferri, l. c.

Lorsque la contraction n'est accompagnée d'aucune variation de volume, il n'y a pas de travail fourni contre la pression atmosphérique P , de manière que

$$P \cdot \partial V = 0$$

et que ∂A , la variation de l'énergie libre à volume constant, égale à ∂F , c'est-à-dire la variation de l'énergie libre à pression constante.

Le second principe thermodynamique s'exprime à l'aide de l'équation de *Gibbs-Helmholtz* par

$$\frac{\partial A}{\partial T} = \frac{A - E}{T} = -S \quad (2)$$

(E = énergie interne; S = entropie)

Par différenciation par rapport à la longueur on obtient:

$$\frac{\partial^2 A}{\partial T \cdot \partial l} = \frac{\left(\frac{\partial A}{\partial l}\right)_T - \left(\frac{\partial E}{\partial l}\right)_T}{T} = -\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T \quad (3)$$

En introduisant (1) dans (3) il vient

$$\left(\frac{\partial K}{\partial T}\right)_l = \frac{K - \left(\frac{\partial E}{\partial l}\right)_T}{T} = -\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T \quad (4)$$

d'où

$$K = \left(\frac{\partial E}{\partial l}\right)_T - T \left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T \quad (4a)$$

1) *Détermination de la variation d'énergie lors d'une contraction isothermique.*

Dans un intervalle de températures restreint, K peut être représenté par une fonction linéaire de T , de sorte qu'on aura

$$K = a + bT \quad (5)$$

Comme le montre la fig. 6, cela revient à remplacer, pour une température déterminée, la courbe $K - T$ par sa tangente.

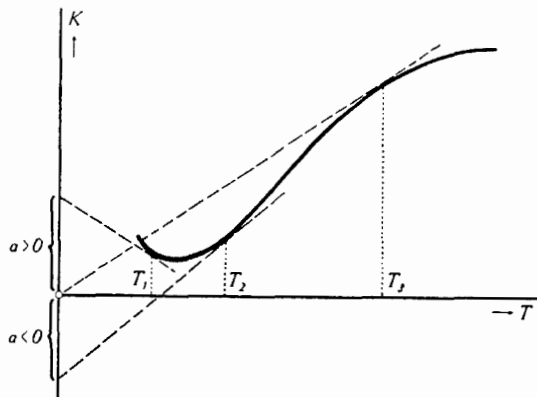


Fig. 6.

Evaluation graphique de $a = \left(\frac{\partial E}{\partial l}\right)_T$

En introduisant (5) dans (4a), on a

$$a = \left(\frac{\partial E}{\partial l}\right)_T \quad \text{et} \quad b = \left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T \quad (6)$$

En d'autres termes, si dans un système de coordonnées, avec T comme abscisse et K comme ordonnée (fig. 6), la tangente en un point passe par l'origine ($K = bT$), $\partial E = 0$ lors d'une contraction isothermique; lorsque l'intersection de la tangente avec l'axe des K correspond à une valeur positive, resp. négative, la contraction s'accompagne d'une augmentation, resp. d'une diminution de l'énergie interne. (Pour $a > 0$, l'énergie interne diminue lors de la contraction; pour $a < 0$, l'énergie interne augmente lors de la contraction.)

2. La variation de l'entropie lors de la contraction isothermique.

L'équation (4) nous renseigne sur la variation de l'entropie:

$$\left(\frac{\partial K}{\partial T}\right)_l = -\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T \quad (4)$$

Si K ne change pas avec la température (fig. 7, tangente I) ($\frac{\partial K}{\partial T} = 0$), l'entropie ne change pas non plus au cours d'une contraction ou d'une dilatation isothermiques. Or, on sait que l'entropie est liée à la probabilité thermodynamique W_{th} (probabilité de l'arrangement atomique) par l'équation $S = R \ln W_{th}$. Il en découle que pour $\frac{\partial K}{\partial T} = 0$, et par conséquent, $\partial S = 0$, la probabilité de l'arrangement des atomes ne change pas. Si K augmente avec l'augmentation de la température (courbe II), la contraction entraîne un arrangement moins ordonné; si K diminue (courbe III) la contraction entraîne un arrangement plus ordonné.

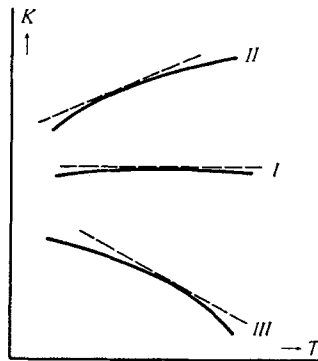


Fig. 7.

Evaluation graphique de $b = -\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T$

3) *Signification de la variation de l'énergie interne à l'échelle moléculaire.*

Au point de vue de la théorie cinétique de la chaleur, ∂E signifie une variation de l'énergie potentielle entre les molécules ou les parties de molécules.

a) Si $\frac{\partial E}{\partial l}$ est *positif*, c'est-à-dire si E diminue lors de la contraction, cette dernière s'accompagne d'une saturation de forces d'attraction, que ce soit par condensation, par cristallisation, par formation de combinaisons exothermiques, etc. Dans le cas particulier du retour à la forme primitive d'un corps ayant subi une déformation élastique, une valeur positive de $\frac{\partial E}{\partial l}$ peut signifier que certains atomes retrouvent la position d'énergie potentielle minimum (« vallée de potentiel ») après l'avoir quittée sous l'influence de l'action d'une traction extérieure. Ce déplacement des atomes de leur « vallée de potentiel » est dû par exemple à la déformation des angles de valences.

b) Si $\frac{\partial E}{\partial l} = 0$, cela signifie d'après l'équation (4a) que le *travail effectué lors de la contraction est dû uniquement au regroupement des atomes*; on peut dire que la force de contraction est fournie exclusivement par l'agitation thermique.

c) Si $\frac{\partial E}{\partial l}$ est *négatif* (c'est-à-dire si E augmente lors de la contraction), cela veut dire que la tendance vers un arrangement moins ordonné est tellement prononcée que la quantité de chaleur absorbée pendant la contraction est supérieure au travail extérieur fourni. L'excès de chaleur absorbée est très voisin d'une chaleur latente de fusion: certaines régions dans lesquelles les atomes étaient orientées, deviennent amorphes.

d) *Interprétation statistique de ∂S .* Si S augmente lors de l'étirage et diminue lors de la contraction, cela signifie que l'étirage s'accompagne d'une augmentation des possibilités de mouvement des atomes: leur domaine d'oscillations s'en trouve augmenté.

L'augmentation du domaine d'oscillations se fait alors sentir avant tout dans le sens de l'étirage; mais l'étirage ne s'accompagne pas nécessairement d'une diminution du domaine d'oscillations dans d'autres directions.

Au contraire, si S diminue lors de l'étirage, ce dernier restreint les possibilités d'oscillation de tout le système; l'orientation des molécules s'accroît.

VII. *Comportement du chlorure de poly-phosphornitrile.*

Nous avons déterminé les propriétés thermo-élastiques du chlorure de poly-phosphornitrile à l'aide du dynamomètre de *Polanyi*, tout comme cela a été fait pour le caoutchouc¹⁾.

¹⁾ *Meyer et Ferri, Helv. 18, 570 (1935).*

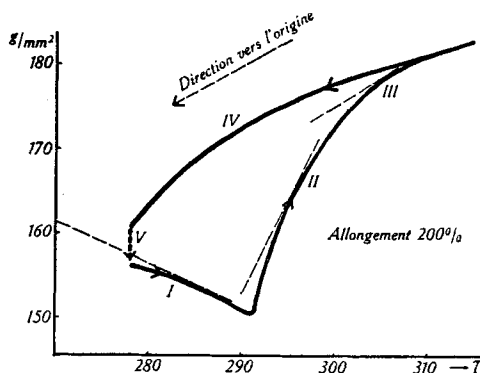


Fig. 8.

La tension en fonction de la température pour l'échantillon no. 1 du chlorure de poly-phosphornitrile.

Dans la fig. 8, la tension est portée en fonction de la température, pour l'échantillon 1 allongé de 200%. Les flèches indiquent l'ordre de succession des mesures. Voici ce que nous constatons: D'après ce que nous avons dit sous 1) du chapitre précédent, la tangente I indique qu' E diminue lors d'une contraction isothermique, en dessous de 18° et à une élongation de 200% (cas 3a). A cette température, l'échantillon est dur et cristallisé. A partir de 18° , l'inclinaison de la courbe change et l'intersection de la tangente (II) avec l'axe des K devient négative: dès lors la contraction s'accompagne d'une absorption de chaleur qui est emmagasinée sous forme de chaleur latente (cas 3c). Nous nous trouvons dans un domaine à 2 phases, cristalline et amorphe, qui coexistent; lors de la contraction il y a fusion, et la chaleur latente de fusion est absorbée.

A température plus élevée, l'allure de la courbe (tangente III) montre qu'il n'y a plus de chaleur de fusion absorbée: nous sommes entièrement dans le domaine « amorphe » (cas 3b, $\partial E = 0$).

L'écart entre la courbe à température descendante (IV) et celle à température ascendante (II—III) s'explique par le retard de la cristallisation. La diminution lente de la tension à température constante (courbe V) indique le retour à l'état initial avec cristallisation progressive.

D'après ce qui a été dit sous 4), l'entropie augmente lors de la contraction isothermique au-dessus de 18° pour diminuer lors de l'étirage (voir les tangentes II et III). Il en résulte que l'étirage s'accompagne d'une orientation des atomes. Cette constatation est en accord avec le comportement physique en général: L'étirage confère aux liaisons P—N progressivement une orientation déterminée par rapport à l'axe de fibre, tandis que dans l'état non étiré, les liaisons occupent toutes les positions possibles. La tendance de

désorientation (tendance d'augmentation de l'entropie) est la cause immédiate de la force de contraction; les groupes doivent par conséquent être reliés les uns aux autres par des liaisons très stables, et ceci sur toute la longueur de l'échantillon, d'une extrémité à l'autre; en absence de ces liaisons, les molécules orientées pourraient perdre leur orientation par de simples mouvements de rotation, tout comme des dipôles orientés dans un champ électrique perdent leur orientation dès que le champ disparaît. Il résulte de ceci encore nécessairement que les chaînes doivent être pliables et que des restes PCl_2 de chaînes voisines doivent pouvoir glisser les uns sur les autres comme les molécules d'un liquide visqueux.

Si l'on compare la tension exercée par un échantillon étiré de chlorure de poly-phosphornitrile (échantillon no. 1) à celle qu'exerce, dans les mêmes conditions, un échantillon de caoutchouc convenablement vulcanisé, on trouve des valeurs qui sont de 50 à 100% plus élevées que celle du caoutchouc. Etant donné la relation qui existe entre la force et l'entropie et entre celle-ci et la pliability, nous en tirons la conclusion que la pliability des chaînes du chlorure de phosphornitrile est du même ordre de grandeur que celle du caoutchouc. Les doubles liaisons conjuguées correspondant à la formule chimique ne sauraient donc conférer de la rigidité aux chaînes.

L'échantillon no. 2, décrit dans le chapitre I, quoique préparé à partir d'un matériel moins pur, possède qualitativement des propriétés thermoélastiques analogues. Cependant le module d'élasticité de cet échantillon n'est que le dixième de celui de l'échantillon no. 1 (comparer les courbes I et II de la fig. 9). En outre la relaxation du

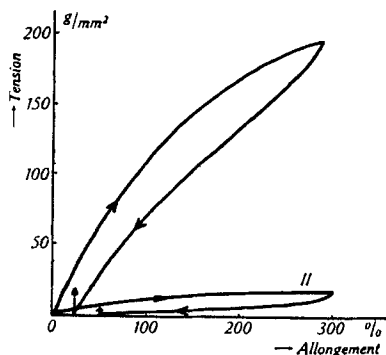


Fig. 9.

La tension en fonction de la déformation, à une température de 20°.

I pour l'échantillon no. 1. II pour l'échantillon no. 2.

produit 2 est beaucoup plus marquée: la tension n'atteint sa valeur d'équilibre qu'après un temps relativement long. En comparant les

deux échantillons avec du caoutchouc, on observera que l'échantillon no. 1 se comporte comme un caoutchouc convenablement vulcanisé, tel que l'échantillon no. 1 de *Meyer et Ferri*. De même l'échantillon no. 2 est comparable à l'échantillon 2 de ces auteurs, c.-à-d. à un caoutchouc faiblement vulcanisé. Nous avons l'impression que le chlorure de phosphornitrile no. 1 possède un degré de polymérisation plus élevé et qu'il est plus homogène que le no. 2, qui contient probablement une proportion assez forte de chaînes moins longues. Signalons encore qu'au contact avec le benzène le phosphornitrile no. 2 se gonfle sensiblement plus que l'échantillon no. 1 de cette substance.

VIII. Stabilité du chlorure de poly-phosphornitrile.

A la glacière, le produit se conserve sans altération pendant des mois. A la température ordinaire, les échantillons finissent par durcir après quelques semaines; il contiennent alors des produits de dépolymérisation partielle solubles. La présence de certains dissolvants, du dioxane p. ex., active cette transformation.

Seule la forme endothermique, stable à température plus élevée, est donc douée d'élasticité. Son endothermicité signifie que c'est elle qui possède la plus grande entropie, et par conséquent, une mobilité plus grande que les formes cycliques de poids moléculaire plus faible.

Cette constatation impose l'idée que de longues chaînes ouvertes sont plus pliables que des chaînes cycliques.

Ces mêmes considérations s'appliquent du reste aussi au soufre mou, dont les molécules se forment en une réaction endothermique à partir des cycles octoatomiques du soufre rhombique. Ici encore, on est amené à conclure à une mobilité des atomes de soufre plus grande dans la longue chaîne que dans l'anneau octoatomique.

Par deux voies entièrement indépendantes, on aboutit ainsi à la notion de chaînes pliables, et cet accord nous semble mériter d'être souligné.

RÉSUMÉ.

1) Nous avons étudié les propriétés physiques du chlorure de poly-phosphornitrile; jusque dans les détails, elles ressemblent à celles du caoutchouc.

2) L'examen röntgénographique du produit étiré donne un diagramme de fibre dû à un réseau de chaînes à valences principales. La maille élémentaire est rhombique, $a = 11,07 \text{ \AA}$, $b = 4,92 \text{ \AA}$ (axe de fibre), $c = 12,72 \text{ \AA}$; le groupe spatial est probablement C_{2v}^9 . La forme et la disposition des chaînes ont été discutées.

3) Nous avons étudié les propriétés thermoélastiques de ce corps. A l'aide de la théorie de la thermoélasticité, nous avons interprété l'origine de la force de contraction dans le produit soumis à un étirage réversible.

4) Les propriétés thermoélastiques ainsi que le mode de formation du produit en une réaction endothermique conduisent à l'admission de l'existence de chaînes pliables très longues.

Genève, Laboratoires de Chimie inorg. et organique
de l'Université.

113. La perméabilité des membranes. III.

La perméabilité ionique de couches liquides non-aqueuses

par Kurt H. Meyer, H. Hauptmann et J.-F. Sievers.

(11. VII. 36.)

On sait que de nombreuses substances liposolubles pénètrent avec une facilité particulière dans des cellules vivantes. Ces faits ont poussé *Overton* à supposer que les membranes cellulaires possédaient des domaines « lipoïdiques ».

On a souvent travaillé avec des liquides insolubles dans l'eau (des « huiles »), qui sont d'un emploi commode comme modèles de pareilles membranes; on a étudié leur perméabilité, non seulement pour des corps neutres liposolubles, mais aussi pour des ions. De nombreux travaux ont été consacrés à l'étude des différences de potentiel qui se produisent lors du passage d'électrolytes à travers des couches huileuses. Un des premiers, *Cremer*¹⁾ a étudié des chaînes de ce genre, suivi plus tard surtout par *Beutner*²⁾.

Dans le cadre de nos travaux sur la perméabilité, nous croyons utile de donner une brève vue d'ensemble de cette question; nous y insisterons particulièrement sur les différences entre les membranes huileuses et les membranes possédant une structure. Sur certains points, nous nous écarterons de la manière de voir qu'ont adoptée généralement les auteurs de manuels et de mises au point de la question³⁾.

I. Généralités sur la perméabilité de couches liquides.

Nous envisageons la vitesse à laquelle des corps dissous dans de l'eau traversent une couche contiguë, formée d'un liquide non

¹⁾ Z. Biol. 47, 562 (1906).

²⁾ Die Entstehung elektr. Ströme in Geweben, Stuttgart 1920.

³⁾ Revues d'ensemble: p. ex. *Cremer*, Handbuch d. normalen und pathologischen Physiologie VIII, zweite Hälfte, 999 (1923); puis *Höber*, Naturw. 24, 196 (1936), ainsi que *Physiol. Reviews*, 16, 52 (1936).