

96. Constante diélectrique et moment dipolaire des maléate et fumarate d'éthyle et de leurs ozonides

par E. Briner, E. Perrottet, H. Paillard et B. Susz.

(3. VI. 37)

Nous avons donné précédemment¹⁾, en les accompagnant de quelques remarques, les résultats de mesures des constantes diélectriques des corps indiqués dans le titre du présent article, et nous avons annoncé alors que nous reprendrions l'étude de ces mêmes corps en vue de la détermination de leur moment dipolaire. Nous exposons ci-après les recherches que nous avons entreprises à ce sujet.

Principe de la méthode suivie.

La formule utilisée a été établie par *Debye*²⁾:

$$P = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{d} = \frac{4}{3} \pi N \alpha + \frac{4}{3} \pi N \frac{\mu^2}{3 k T}$$

Les lettres qui y figurent ont la signification suivante: ϵ , constante diélectrique; M , poids moléculaire; d , densité; N , nombre d'*Avogadro* ($6,06 \times 10^{23}$); α , polarisabilité; μ , moment dipolaire; k , constante de *Boltzmann* ($1,37 \times 10^{-16}$); T , température absolue.

Dans cette relation, $\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{d} = P$, polarisation moléculaire, est donné par la somme de deux termes, $\frac{4}{3} \pi N \alpha$, qui représente la polarisation de déformation, et $\pi \frac{4}{3} \frac{N \mu^2}{3 k T}$ qui représente la polarisation d'orientation.

Pour séparer la polarisation de déformation de la polarisation d'orientation, nous avons eu recours à l'une des méthodes indiquées par *Debye* dans l'ouvrage signalé plus haut. Elle consiste à admettre qu'aux fréquences d'oscillation de la lumière visible, les molécules n'ont pas le temps de subir l'effet d'orientation exercé sur elles par le champ. On peut alors écrire:

$$P_0 = \frac{4}{3} \pi N \alpha = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d}$$

relation dans laquelle n est l'indice de réfraction pour une longueur d'onde du visible, par exemple la longueur d'onde du sodium³⁾. On a alors:

$$\frac{4}{3} \pi N \frac{\mu^2}{3 k T} = P - P_0$$

d'où:

$$\mu = 0,0127 \times 10^{-18} \sqrt{(P - P_0) T}$$

Mais le moment dipolaire ainsi déterminé n'est exact que si chaque molécule polaire est suffisamment éloignée des autres molécules polaires pour ne pas éprouver leur influence; c'est ce qui se produit dans les gaz et les vapeurs. Pour les liquides, si l'on veut appliquer la méthode qui vient d'être rappelée, on peut, selon *Debye*, avoir recours au procédé suivant.

¹⁾ Helv. 19, 1354, 1936.

²⁾ Voir à ce sujet *P. Debye*, Polare Molekeln, Leipzig 1929.

³⁾ Voir p. 42 de l'ouvrage *Polare Molekeln* les motifs pratiques invoqués par *Debye* à l'appui de ce mode de faire.

On prépare des solutions diluées du liquide de moment dipolaire inconnu dans un dissolvant non polaire (benzène ou tétrachlorure de carbone par exemple) et l'on mesure les constantes diélectriques de ces solutions. Si, respectivement, M_1 et M_2 sont les poids moléculaires du dissolvant et du liquide polaire, f_1 et f_2 leurs fractions moléculaires (rapport du nombre de molécules de chacun d'eux au nombre total de molécules) et si d est la densité de la solution, on obtiendra pour la polarisation moléculaire $P_{1,2}$ du mélange, la valeur

$$P_{1,2} = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{M_1 f_1 + M_2 f_2}{d} = P_1 f_1 + P_2 f_2$$

Dans cette relation, P_1 est la polarisation du dissolvant pur et P_2 celle du corps dissous. Cette dernière variant avec la concentration, il s'agit, par une extrapolation graphique ou numérique, de trouver la valeur P correspondant à une solution assez diluée pour que les influences mutuelles des molécules polaires soient négligeables.

Cette extrapolation a été faite numériquement en calculant P par la relation:

$$P = \frac{P''_{1,2} - P'_{1,2}}{f_2'' - f_2'} + P_1$$

dans laquelle $P'_{1,2}$ et $P''_{1,2}$ sont les polarisations trouvées pour les mélanges de fractions moléculaires f_2' et f_2'' .

Mesure de la constante diélectrique ε .

La détermination de μ par cette méthode nécessitant une sensibilité plus grande que celle qui pouvait être atteinte dans notre appareil de mesure tel qu'il était agencé dans les essais décrits précédemment, nous avons adjoint à cet appareil un condensateur de mesure de précision dont l'échelle comporte 180 divisions, la lecture pouvant se faire au $\frac{1}{10}$ de division. L'intervalle de mesure total correspond à 5 picofarads. Pour toute l'étendue de l'échelle sauf aux extrémités, la capacité varie tout à fait linéairement avec les divisions, comme cela résulte d'un étalonnage exécuté par le Bureau des Poids et Mesures, à Berne.

Grâce à ce condensateur, nous avons pu faire des mesures de constantes diélectriques avec une précision bien améliorée. De ce fait, les constantes diélectriques des maléate et fumarate d'éthyle que nous avons indiquées dans notre précédent mémoire, doivent être remplacées par les valeurs, un peu différentes, que nous donnons plus loin¹⁾.

La détermination de la constante diélectrique comprend la mesure des capacités suivantes:

Cuve vide, lecture du condensateur de mesure	N_v
Cuve contenant le liquide étalon de capacité ε_1 , lecture du condensateur	N_1
Cuve contenant le liquide de constante diélectrique ε à déterminer, lecture du condensateur de mesure	N

ε est alors donné par la formule:

$$\varepsilon = (\varepsilon_1 - 1) \frac{N_v - N}{N_v - N_1} + 1$$

Comme liquide étalon, nous nous sommes servis de benzène, (benzène pour poids moléculaires, provenance *Schering-Kahlbaum*) qui a été fractionné après avoir été préalablement desséché sur du sodium ($n_D^{22} = 1,50001$). La constante diélectrique adoptée est 2,28 (à 23°), valeur récente donnée par *Halbedel* (2,285 à 20°)²⁾.

Densités.

Elles ont été mesurées à l'aide d'un pycnomètre et sont ramenées à 23° (température des mesures de ε).

¹⁾ Les écarts sont imputables au défaut de linéarité du condensateur utilisé dans nos précédentes mesures; la courbe de correction établie pour ce condensateur est en effet très irrégulière. ²⁾ Z. physikal. Ch. [B] 33, 83—109 (1936).

Indices de réfraction.

Ils ont été déterminés pour la raie *D* du sodium avec le réfractomètre de *Pulfrich* et sont ramenés à 23° (température des mesures de ϵ).

RÉSULTATS DES MESURES.

Dissolvant.

Nous avons utilisé le tétrachlorure de carbone. Ce liquide a été purifié par le traitement suivant: chauffage à reflux sur du mercure pendant 10 jours; lavages à l'acide sulfurique, puis à la potasse caustique; dessiccation sur du chlorure de calcium fondu, puis fractionnement. Les mesures ont donné:

$$d^{23} = 1,5862 \quad n_D^{23} = 1,4574 \quad \epsilon^{23} = 2,21^1) \quad P_1 = 28,45$$

Maléate d'éthyle.

Il a été préparé par étherification de l'acide maléique (provenance *Merck*, p. de fusion: 130,5°—131,0°; litt. 130,5°). L'éther a été desséché et fractionné deux fois. Les mesures ont donné:

$$d^{23} = 1,0709 \quad n_D^{23} = 1,4392 \quad \epsilon^{23} = 8,58^2) \quad P_0 = 42,24$$

Solutions de maléate d'éthyle dans le tétrachlorure de carbone.

Les résultats sont donnés dans le tableau suivant. Dans la 1ère colonne se trouvent les fractions moléculaires du maléate d'éthyle dans la solution; dans la 2ème, les densités des solutions; dans la 3ème, les indices de réfraction; dans la 4ème, les valeurs de la constante diélectrique et dans la 5ème, les valeurs de $P_{1,2}$.

f_2	d^{23}	n_D^{23}	ϵ^{23}	$P_{1,2}$
0,0242	1,5673	1,4577	2,53	33,41
0,0553	1,5395	1,4539	2,83	38,29
0,0777	1,5230	1,4534	3,03	41,23

Par extrapolation numérique, on a trouvé (valeur moyenne):

$$P = 174,6$$

d'où

$$\mu = 2,51 \times 10^{-18}$$

Fumarate d'éthyle.

Il a été préparé par étherification d'acide fumarique (provenance *Schering-Kahlbaum* p. de fusion: 288°—291°; litt. 287°). L'éther a été desséché, puis fractionné. Les mesures ont donné:

$$d^{23} = 1,0441 \quad n_D^{23} = 1,4402 \quad \epsilon^{23} = 6,56^3) \quad P_0 = 43,32$$

¹⁾ Pour ϵ , *Williams* et *Krchma*, à la suite, indiquent 2,23. *Am. Soc.* **49**, 1776 (1927); les résultats trouvés par ces auteurs sont souvent cités dans l'ouvrage de *Debye*.

²⁾ Au lieu de 7,86 indiqué dans le mémoire précédent.

³⁾ Au lieu de 6,88 indiqué dans le précédent mémoire.

Solution de fumarate d'éthyle dans le tétrachlorure.

t_2	d^{23}	n_D^{23}	ϵ^{23}	$P_{1,2}$
0,0281	1,5575	1,4571	2,38	31,26
0,0509	1,5364	1,4567	2,59	34,87
0,0839	1,5122	1,4554	2,75	37,92

Par extrapolation numérique, on a trouvé (valeur moyenne):

$$P = 144,7$$

d'où

$$\mu = 2,23 \times 10^{-18}$$

Comparaison des moments dipolaires du maléate d'éthyle (composé cis) et du fumarate d'éthyle (composé trans).

Les moments dipolaires de divers isomères cis et trans ont été déterminés par *Errera*¹⁾. D'après la constitution des isomères cis et trans du type RHC=CHR, on doit s'attendre généralement à un effet de compensation pour l'isomère trans, aboutissant à une diminution, voire même à une annulation de la dissymétrie électrique²⁾. En effet, *Errera* a trouvé pour les moments dipolaires des isomères cis et trans du dichloréthylène les valeurs $1,89 \times 10^{-18}$ et 0.

S'il y a un effet de compensation, il apparaît déjà dans la constante diélectrique, qui doit être plus faible pour le dérivé trans. Effectivement, pour les dichloroéthylènes, les dérivés cis et trans présentent respectivement les constantes diélectriques 9,22 et 2,25. Pour le fumarate d'éthyle, l'effet de compensation est très peu marqué, ce qui pouvait déjà être prévu, comme nous l'avons fait remarquer dans la note précédente, d'après les constantes diélectriques de ces deux corps. La constante diélectrique du maléate d'éthyle (8,58) est, il est vrai, un peu plus élevée que celle du fumarate d'éthyle (6,56), mais la différence n'est pas telle qu'elle annule la dissymétrie électrique. De fait, le moment dipolaire du fumarate d'éthyle, $2,23 \times 10^{-18}$, qui est un peu inférieur à celui du maléate, $2,51 \times 10^{-18}$, est encore élevé.

Ozonides.

Comme on l'a relevé dans le précédent mémoire, les ozonides subissent en fonction du temps une évolution chimique qui se manifeste par une modification de leurs propriétés physiques. La constante diélectrique notamment éprouve un accroissement marqué, par formation de corps à constantes diélectriques élevées (acides, eau). De ce fait, le moment dipolaire déterminé ne correspondra

¹⁾ J. phys. 6, 390 (1925); Phys. Z. 27, 764 (1926).

²⁾ Voir aussi sur ce point, *Debye*, loc. cit., p. 67 et *Smyth*, Dielectric constant and molecular structure, p. 139, New-York (1931).

jamais exactement à celui d'un ozonide absolument pur. Cependant il nous a paru intéressant d'examiner jusqu'à quel point et dans quel sens le moment dipolaire varie lorsqu'on passe de corps tels que le maléate ou le fumarate d'éthyle à leurs ozonides. Ci-après les résultats des mesures que nous avons faites à ce sujet.

*Ozonide de maléate d'éthyle*¹⁾.

Les mesures ont donné:

$$d^{23} = 1,1643 \quad n_D^{23} = 1,4417 \quad \epsilon^{23} = 8,95 \quad P_0 = 49,9$$

Solutions d'ozonide de maléate d'éthyle dans le tétrachlorure de carbone.

f_2	d^{23}	n_D^{23}	ϵ^{23}	$P_{1,2}$
0,0288	1,5630	1,4577	2,57	34,40
0,0498	1,5508	1,4566	2,78	37,72

Par extrapolation numérique, on a trouvé:

$$P = 186,6$$

d'où

$$\mu = 2,53 \times 10^{-18}$$

Ozonide de fumarate d'éthyle.

Les mesures ont donné:

$$d^{23} = 1,1662 \quad n_D^{23} = 1,4414 \quad \epsilon^{23} = 7,54 \quad P_0 = 49,8$$

Solutions d'ozonide de fumarate d'éthyle dans le tétrachlorure de carbone.

f_2	d^{23}	n_D^{23}	ϵ^{23}	$P_{1,2}$
0,0377	1,5650	1,4570	2,42	32,12
0,0654	1,5540	1,4562	2,60	35,75

Par extrapolation numérique, on a trouvé:

$$P = 159,5$$

d'où

$$\mu = 2,29 \times 10^{-18}$$

Comparaison entre les moments dipolaires des maléate et fumarate d'éthyle et de leurs ozonides.

La fixation de trois atomes d'oxygènes sur la molécule provoque un accroissement de la constante diélectrique, qui passe de 8,58 à 8,95 pour le maléate d'éthyle et de 6,56 à 7,54 pour le fumarate d'éthyle. Dans le mémoire précédent, on avait déduit de ces accroissements que la polarité de la molécule d'ozonide devait être plus mar-

¹⁾ Pour la préparation des ozonides, voir Briner, Perrottet, Paillard et Susz, *Helv.* **19**, 558 (1936) et E. Perrottet, thèse, Genève 1936.

quée que celle du corps dont l'ozonide est issu; nous nous étions cependant réservé de revenir sur ce point après avoir déterminé le moment dipolaire des ozonides.

Au sujet de l'accroissement de la constante diélectrique causé par l'ozonation, il importe de rappeler que l'évolution des ozonides donne lieu, après quelques jours, à une augmentation très marquée de la constante diélectrique. Cette augmentation est due, comme on l'a dit, à la production de corps à constante diélectrique élevée (acides, eau). Cette évolution exerce son effet dès le début de l'ozonation. On peut en conclure que la constante diélectrique trouvée est plus élevée que celle qui correspondrait à un ozonide absolument pur. Autrement dit, une partie tout au moins de l'accroissement de la constante diélectrique provient de cette évolution.

Portant maintenant notre attention sur les variations des moments dipolaires lorsque l'on passe des maléate et fumarate d'éthyle à leurs ozonides, nous remarquerons que les accroissements de ces moments sont relativement faibles: pour le maléate d'éthyle, de $2,21 \times 10^{-18}$ à $2,26 \times 10^{-18}$; pour le fumarate, de $1,85 \times 10^{-18}$ à $1,97 \times 10^{-18}$. Ainsi, la dissymétrie électrique n'a été modifiée que de fort peu par la fixation des trois atomes d'oxygène. Pour la discussion ultérieure de la constitution des ozonides, il devra être tenu compte de ces résultats, ainsi que des moments dipolaires d'autres ozonides actuellement à l'étude dans ce laboratoire.

RÉSUMÉ.

Pour les constantes diélectriques et les moments dipolaires des maléate et fumarate d'éthyle et des ozonides de ces deux corps, les valeurs trouvées sont:

	ϵ^{23}	μ
Maléate d'éthyle	8,58	$2,51 \times 10^{-18}$
Fumarate d'éthyle	6,56	$2,23 \times 10^{-18}$
Ozonide de maléate d'éthyle	8,95	$2,53 \times 10^{-18}$
Ozonide de fumarate d'éthyle	7,54	$2,29 \times 10^{-18}$

La constante diélectrique du fumarate d'éthyle (dérivé trans) est un peu inférieure à celle du maléate d'éthyle (dérivé cis). Elle n'en diffère cependant pas au point d'annuler le moment dipolaire comme cela a été constaté pour d'autres dérivés „trans“ symétriques.

La fixation des trois atomes de la molécule d'ozone sur les molécules de maléate et de fumarate d'éthyle ne se manifeste pas par un accroissement marqué des moments dipolaires de ces molécules.

Laboratoire de Chimie technique, théorique et d'Electrochimie
de l'Université de Genève. Mai 1937.