

72. Etudes sur les propriétés catalytiques et électriques des semi-conducteurs.

I. Données générales; application de l'équation d'Elovich

par Jean Decrue et Bernard Susz.

(19 I 56)

§ 1. Introduction et bibliographie.

1.1. *H. S. Taylor*¹⁾²⁾ a démontré l'existence de deux types d'adsorption: l'une de nature physique, dite de *Van der Waals*, l'autre de nature chimique, ou chimisorption. La première a peu d'importance pour les réactions catalytiques, tout au moins aux températures utilisées dans la pratique.

Dès 1935 deux conceptions contradictoires des processus catalytiques se sont développées. L'une, basée sur des expériences conduites sur des catalyseurs « techniques », faisait ressortir l'importance et la validité de la théorie dite des « centres actifs » due à *H. S. Taylor*³⁾. L'autre tentait d'expliquer les phénomènes catalytiques uniquement en fonction des propriétés des surfaces planes de produits cristallins que l'on pouvait étudier, grâce à des techniques raffinées, à l'état de films évaporés⁴⁻⁸⁾.

La réconciliation de ces deux points de vue opposés débuta en 1950⁹⁾.

La théorie des « défauts de réseau », d'une importance primordiale dans la théorie moderne des semi-conducteurs, permet de mieux comprendre les divers phénomènes accompagnant les réactions catalytiques¹⁰⁻¹⁵⁾. Poisons et promoteurs deviennent des défauts dans le réseau cristallin du catalyseur, les premiers augmentant, les seconds diminuant l'énergie d'activation de l'adsorption¹⁶⁾.

Divers travaux¹⁷⁻²⁰⁾ montrent que « le paramètre réticulaire ne doit plus être considéré comme une cause mais comme un effet. La cause première doit être recherchée dans la structure électronique du catalyseur »⁹⁾²¹⁻²⁵⁾.

¹⁾ *H. S. Taylor*, Trans. Farad. Soc. **28**, 137 (1932).

²⁾ *H. S. Taylor*, J. Amer. chem. Soc. **53**, 578 (1931).

³⁾ *H. S. Taylor & S. C. Liang*, J. Amer. chem. Soc. **69**, 1306 (1947).

⁴⁾ *A. Balandin*, Z. physikal. Chem. **126**, B-2, 267 (1927).

⁵⁾ *L. E. J. Roberts & Miller*, Proc. Cambridge Philos. Soc. **37**, 82 (1941).

⁶⁾ *O. Beek & A. Wheeler*, J. chem. Physics **7**, 631 (1939).

⁷⁾ *O. Beek, A. Smith & A. Wheeler*, Proc. Roy. Soc. A **177**, 62 (1940).

⁸⁾ *O. Beek*, Rev. mod. Physics **17**, 61 (1945).

⁹⁾ *H. S. Taylor*, Discussions Farad. Soc. **9**, 1 (1950).

¹⁰⁾ *J. McGeer*, Thèse, Princeton (1949).

¹¹⁾ *J. H. Almquist & C. A. Black*, J. Amer. chem. Soc. **48**, 2814 (1926).

¹²⁾ *E. W. Müller*, Z. Physik, **126**, 642 (1949).

¹³⁾ *J. Jenkins*, Reports Progr. Physics **9**, 177 (1943).

¹⁴⁾ *J. L. Pearson & J. Bardeen*, Physic. Rev. **75**, 865 (1949).

¹⁵⁾ *N. F. Mott*, Proc. Inst. Electr. Eng. **96**, 253 (1949).

¹⁶⁾ *H. S. Taylor*, réf.¹⁾, p. 4.

¹⁷⁾ *O. Beek*, Disc. Farad. Soc. **8**, 118 (1950).

¹⁸⁾ *J. Block*, Werkstoffe und Korrosion 397 (1955).

¹⁹⁾ *L. Pauling*, The nature of the chemical bond, Cornell 1939.

²⁰⁾ *M. Boudart*, J. Amer. chem. Soc. **72**, 1040 (1950).

²¹⁾ *G. M. Schwab*, Trans. Farad. Soc. **42**, 689 (1946).

²²⁾ *D. A. Dowden*, Chemistry and Ind. **320** (1949).

²³⁾ *D. A. Dowden*, J. chem. Soc. 242 (1950).

²⁴⁾ *M. Boudart*, Thèse, Princeton (1950).

²⁵⁾ *M. Boudart*, J. Amer. chem. Soc. **74**, 1531 (1952).

Dès lors on assiste à des efforts généralisés pour tenter de relier l'activité des catalyseurs à leur structure électronique, relation déjà pressentie par *Nyrop* en 1937²⁶).

La conductibilité électrique étant directement liée à la structure électronique des solides, de très nombreux auteurs ont étudié les phénomènes d'adsorption et de catalyse hétérogènes en s'aidant de mesures sur le comportement de la conductibilité électrique spécifique des catalyseurs²⁷⁻³⁷).

Avant d'exposer nos travaux, rappelons que l'on divise les semi-conducteurs en deux grandes catégories: ceux qui conduisent le courant par des électrons «libres» et ceux qui le conduisent par des «trous», appelés aussi lacunes électroniques ou trous positifs. Les semi-conducteurs appartenant à la première catégorie sont dits du type n (ZnO, TiO₂) ceux de la seconde, du type p (NiO, Cu₂O).

1.2. *La théorie de la «couche limite» de la chimisorption.* *Hauffe* et ses collaborateurs³⁸⁻⁴⁰), se basant sur les découvertes de la physique des semi-conducteurs et des redresseurs cristallins⁴¹⁻⁴⁴), ont développé une nouvelle théorie de la chimisorption dite de «la couche limite» (Randschichttheorie der Chemisorption) dont nous indiquerons l'essentiel.

Selon *Hauffe* on doit distinguer deux types de chimisorption, appelés resp. «chimisorption consommatrice d'électrons» (elektronenverbrauchende Chemisorption) et «chimisorption fournissant des électrons» (elektronenliefernde Chemisorption).

Le premier type est caractérisé par le passage d'électrons du semi-conducteur vers le gaz chimisorbé. C'est celui, par exemple, de l'adsorption de O₂ par ZnO ou NiO.

Avec les semi-conducteurs du type n (ZnO) on aura une diminution du nombre des porteurs de charge dans la «couche limite» du semi-conducteur ce qui conduira au phénomène bien connu de la diminution de sa conductibilité électrique spécifique.

Selon la terminologie de *Hauffe* on parlera d'une couche limite «appauvrie».

Avec les semi-conducteurs du type p (NiO) on aura, par contre, une augmentation du nombre des porteurs de charge dans la couche limite du semi-conducteur et, par conséquent, une augmentation de sa conductibilité électrique spécifique.

²⁶ *J. E. Nyrop*, The catalytic action of surfaces, Copenhagen (1937).

²⁷ *C. Wagner & K. Hauffe*, Z. Elektrochem. **44**, 172 (1936).

²⁸ *G. M. Schwab*, Chim. et Ind. **70**, 868 (1953).

²⁹ *K. Hauffe*, Ergebn. exakt. Naturwiss. **25**, 193 (1951).

³⁰ *C. Wagner*, J. chem. Physics **18**, 69 (1950).

³¹ *B. Ilshner & K. Hauffe*, Z. Elektrochem. **58**, 382 (1954).

³² *K. Hauffe & H. J. Engell*, Z. Elektrochem. **56**, 366 (1952).

³³ *K. Hauffe*, Angew. Chem. **67**, 189 (1955).

³⁴ *E. J. W. Verwey* et al., Chem. Weekbl. **44**, 705 (1948).

³⁵ *G. M. Schwab & J. Block*, Z. Elektrochem. **58**, 756 (1954).

³⁶ *G. Parravano*, J. Amer. chem. Soc. **75**, 1448 (1953).

³⁷ *E. Molinari & G. Parravano*, J. Amer. chem. Soc. **75**, 5233 (1953).

³⁸ *K. Hauffe*, Reaktionen an und in festen Stoffen (Springer 1955).

³⁹ *H. J. Engell & K. Hauffe*, Z. Elektrochem. **57**, 762 (1953).

⁴⁰ *H. J. Engell & K. Hauffe*, Z. Elektrochem. **57**, 776 (1953).

⁴¹ Voir par exemple: *E. Spenke*, Elektronische Halbleiter (Springer 1955).

⁴² *P. Aigrain & C. Dugas*, Z. Elektrochem. **56**, 363 (1952).

⁴³ *P. B. Weisz*, J. chem. Physics **20**, 1483 (1952).

⁴⁴ *P. B. Weisz*, J. chem. Physics **21**, 1531 (1953).

Le second type est caractérisé par le passage d'électrons du gaz chimisorbé vers le semi-conducteur. C'est celui, par exemple, de l'adsorption de H_2 sur ZnO ou NiO.

Avec les semi-conducteurs du type n (ZnO) on aura une augmentation du nombre des porteurs de charge dans la couche limite du semi-conducteur et, parallèlement, une augmentation de sa conductibilité électrique spécifique, phénomène que *Hauffe* désigne du terme de couche limite «enrichie».

Avec les semi-conducteurs du type p (NiO) on aura, par contre, une diminution du nombre des porteurs de charge dans la couche limite du semi-conducteur et un abaissement de sa conductibilité électrique spécifique.

Cette théorie de la couche limite de la chimisorption permet d'interpréter un très grand nombre de résultats expérimentaux³⁸⁻⁴⁰⁾⁴⁵⁾⁴⁶⁾.

Etudiant, par exemple, le mécanisme de l'adsorption de O_2 sur NiO, *Hauffe*⁴⁷⁾ parvient à exprimer le volume de gaz chimisorbé V (cm^3) par :

$$V = \frac{0,855}{2} \cdot 10^{-19} \cdot \frac{kT}{eb} \cdot F (\log(t+t_0) - \log t_0) \quad (1)$$

où :

V = volume de gaz chimisorbé (cm^3 à $0^\circ C$ et 760 Torr),

k = constante de *Boltzmann* = $1,38 \cdot 10^{-23}$ joule/degré,

T = température de l'essai ($^\circ K$),

e = charge de l'électron = $1,6 \cdot 10^{-19}$ cb,

b = $4 \pi ea/\epsilon$,

ϵ = constante diélectrique du semi-conducteur (farad/cm),

a = distance (cm) entre la surface du semi-conducteur et le centre de gravité des charges des particules gazeuses dans la phase de chimisorption,

F = surface du semi-conducteur (cm^2),

t = temps expérimental (min),

t_0 = constante ayant les dimensions d'un temps et dont la valeur, obtenue par approximation graphique, est égale à $(kT\epsilon/a \cdot k_0 \cdot 4 \pi e^2) \exp. (e \cdot U_0/kT)$,

k_0 = terme groupant un certain nombre de valeurs constantes,

U_0 = hauteur de la barrière d'énergie (volts) que les électrons doivent surmonter pour passer du semi-conducteur au gaz chimisorbé.

Le facteur numérique $(1 \cdot 2,30 \cdot 22400/2 \cdot 6,03) \cdot 10^{-23} = 0,855/2 \cdot 10^{-19}$ n'est valable que pour les molécules diatomiques adsorbées après dissociation en atomes. Dans le cas de molécules monoatomiques ce facteur doit être multiplié par 2.

Posant : $(22400/2 \cdot 6,03) \cdot 10^{-23} (F \cdot k \cdot T/e \cdot b) = m/\alpha'$, l'équation (1) peut s'écrire :

$$q = \frac{V}{m} = \frac{2,30}{\alpha'} \cdot \log(t+t_0) - \frac{2,30}{\alpha'} \cdot \log t_0 \quad (2)$$

où m = masse du catalyseur en g.

1.3. *L'équation d'Elovich. Zeldovich & Roginskii*⁴⁸⁾, étudiant la vitesse d'adsorption du CO sur du MnO_2 finement divisé entre -78 et -39° , trouvèrent qu'elle répondait à une expression de la forme :

$$dq/dt = a \cdot e^{-\alpha q} \quad (3)$$

⁴⁵⁾ *W. J. Ljaschenko & J. J. Stepko*, C. r. Acad. Sci. URSS, Sér. phys. **16**, 274 (1952).

⁴⁶⁾ *H. J. Engell & K. Hauffe*, Z. Elektrochem. **57**, 773 (1953).

⁴⁷⁾ V. réf. ³⁸⁾, p. 236.

⁴⁸⁾ *J. Zeldovich*, Acta physicochim. (URSS) **1**, 449 (1934); *S. Roginskii & J. Zeldovich*, ibid. **1**, 554, 595 (1935).

où :

q = volume de gaz adsorbé par chimisorption, par g de catalyseur, au temps t ; il est exprimé en cm^3 à 0° et 760 Torr,

t = temps expérimental en minutes,

a = vitesse initiale d'adsorption pour $q = 0$,

α = constante pour une température et une pression déterminées.

*Elovich & Zhabrova*⁴⁹⁾ montrèrent que l'équation (3) rendait compte d'autres phénomènes d'adsorption lente (H_2 et C_2H_4 sur Ni entre -23 et $+50^\circ$) ainsi que de la vitesse d'hydrogénation $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 = \text{C}_2\text{H}_6$. Ils indiquent la manière de vérifier l'équation et de déterminer la valeur des constantes a et α à l'aide des résultats expérimentaux: par intégration de $t = 0$ pour $q = 0$ à t l'équation (3) devient:

$$q = \frac{2,30}{\alpha} \cdot \log(t + t_0) - \frac{2,30}{\alpha} \cdot \log t_0, \quad (4)$$

$$\text{où} \quad t_0 = 1/\alpha \cdot a \quad (5)$$

Le tracé de q en fonction de $\log(t + t_0)$ donnera donc une droite de pente $2,30/\alpha$ pour une valeur déterminée de t_0 . La valeur appropriée de t_0 est obtenue par tâtonnement: lorsqu'elle est trop faible la courbe est convexe par rapport à l'axe $\log(t + t_0)$ alors qu'elle est concave par rapport à cet axe pour des valeurs trop élevées de t_0 . Une fois la valeur correcte de t_0 obtenue, on calcule la valeur d' α à partir de la pente de la droite, et la valeur de a est donnée par l'expression (5).

Dans un mémoire publié en 1952, *H. A. Taylor & N. Thon*⁵⁰⁾ montrent que l'équation d'*Elovich* s'applique aux résultats d'un grand nombre de phénomènes d'adsorption, publiés dans la littérature.

Dans la plupart des exemples étudiés par *Taylor & Thon* on constate, en examinant les tracés de q en fonction de $\log(t + t_0)$, qu'une quantité appréciable de gaz est adsorbée à l'abscisse $\log(t + t_0) = \log t_0$, donc à $t = 0$. Ce volume adsorbé initialement, de façon « massive et quasi-instantanée, échappant à la loi exponentielle » est désigné par q_{t_0} .

Les nombreux exemples étudiés par *Taylor & Thon* montrent que les valeurs de q_{t_0} , a et α varient en général de la manière suivante:

1. *Variation avec la température à pression constante.* L'augmentation de la température se traduit par:

une diminution de α ;

une augmentation de a (avec une énergie d'activation de l'ordre de 10 kcal.);

une faible augmentation de q_{t_0} . Cette dernière affirmation est d'ailleurs rendue assez aléatoire par l'incertitude relative avec laquelle q_{t_0} peut être déterminé.

2. *Variation avec la pression à température constante.* L'augmentation de la pression se traduit par:

une faible augmentation de α qui semble pouvoir être déduite des exemples étudiés par *Taylor & Thon*;

a est approximativement proportionnel à $p^{0,8}$ (p = pression du gaz);

q_{t_0} est presque strictement proportionnel à la pression p .

Il arrive quelquefois, ainsi que nous allons le montrer, que le tracé de $\log t$ en fonction de q donne déjà une ligne droite. Ceci corres-

⁴⁹⁾ *S. Y. Elovich & G. M. Zhabrova*, Z. fiz. chim. **13**, 1764, 1775 (1939).

⁵⁰⁾ *H. A. Taylor & N. Thon*, J. Amer. chem. Soc. **74**, 4169 (1952).

pond à une valeur de t_0 suffisamment proche de zéro pour qu'il ne soit plus possible de distinguer cette valeur de zéro par la méthode décrite.

Taylor & Thon évaluent alors, à partir du diagramme et en première approximation, la quantité q_1 adsorbée au temps $t = 1$ min, et la constante a est calculée à l'aide de l'équation :

$$q_1 = \frac{2,30}{\alpha} \cdot \log(1 + \alpha a), \quad (6)$$

qui est évidemment identique à l'équation (4) pour $t = 1$.

Taylor & Thon ont relevé, parmi les exemples qu'ils ont étudiés, certaines anomalies de comportement, dont la signification est peut-être encore plus intéressante que celle du comportement normal décrit ci-dessus.

L'une des plus frappantes est celle où la pente de la droite change brusquement de valeur. Si α est une caractéristique de la nature des sites, cette brusque solution de continuité indiquerait le passage, à un certain moment, d'une catégorie de sites à une autre. Cette hypothèse est confirmée par les travaux de *Liang & Taylor*³⁾ interprétés comme une preuve de l'hétérogénéité de la surface de ZnO. Par contre ces auteurs avaient démontré l'absence d'hétérogénéité dans le cas de l'adsorption de H₂ sur 2 MnO, Cr₂O₃. Le parallélisme d'interprétation avec l'équation d'*Elovich* existe également dans ce cas et se traduit par un α de valeur constante. Ainsi les caractères d'homogénéité ou d'hétérogénéité sont révélés aussi bien par la méthode expérimentale de *Liang & Taylor* que par l'application de l'équation d'*Elovich*.

La ressemblance des équations (2) et (4) est frappante. *Hauffe* et ses collaborateurs considèrent cette similitude comme une justification de leur théorie de la couche limite de la chimisorption.

§ 2. Partie expérimentale.

2.1. *Catalyseurs étudiés et mode de préparation.* Ce premier mémoire porte sur l'étude de l'adsorption de H₂ sur deux catalyseurs de grande importance industrielle et appartenant à la classe des semi-conducteurs: oxyde mixte de zinc et de chrome (ZnO, Cr₂O₃) dans la proportion pondérale ZnO/Cr₂O₃ = 2/1 (désigné dans ce mémoire par le symbole 2ZnO,Cr₂O₃) et sulfure de tungstène WS₂.

2ZnO,Cr₂O₃. L'application industrielle la plus importante de ce catalyseur est la synthèse du méthanol à partir de CO et H₂⁵¹⁻⁵⁴). *G. Natta*⁵⁵) a récemment publié un important travail sur ce sujet, étudiant en détail la cinétique de la réaction et la structure de cet oxyde mixte à laquelle *Hüttig* a consacré une étude bibliographique étendue⁵⁶). Rappelons que ZnO est un semi-conducteur du type n tandis que Cr₂O₃ est du type p d'une nature spéciale³³).

Mode de préparation. Des solutions 0,1-m. de Zn(NO₃)₂ (produit puriss. de *Schering*) et de (NH₄)₂Cr₂O₇ (produit C. P. de *Baker*) ont été mélangées dans le rapport ZnO/Cr₂O₃ = 2/1 et neutralisées à la température ordinaire par NH₄OH dilué. Après filtration le précipité jaune est séché 5 h à 100-110°, puis la température est élevée lentement et maintenue à 400° encore 5 h. Après refroidissement le catalyseur utilisé pour les mesures d'adsorption est pesé, réduit *in situ* 10 h dans un courant d'hydrogène à 400-410°. L'oxyde destiné aux déterminations de conductibilité électrique spécifique décrites dans le mémoire suivant a été tout d'abord tamisé à une grosseur de grains uniforme, pesé et réduit dans les mêmes conditions que ci-dessus.

⁵¹) D. R. P. 293.787.

⁵²) Brevet fr. 540.543.

⁵³) *Kirk-Othmer*, Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. III.

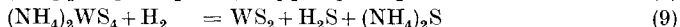
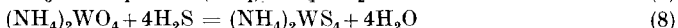
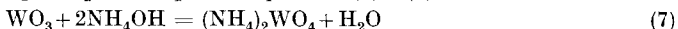
⁵⁴) FIAT, Final Report 888 (1946).

⁵⁵) *G. Natta*, J. Chim. phys. **51**, 702 (1954).

⁵⁶) *F. Hüttig*, Handbuch der Katalyse, **VI**, 454 et suiv. (Springer 1943).

WS₂. Ce sulfure est principalement utilisé dans les réactions de cracking et de deshydrogénations catalytiques pratiquées dans les industries du pétrole et du charbon⁵⁷), dans un procédé catalytique de fabrication de l'eau lourde⁵⁸) ainsi que pour des isomérisations et hydrogénations destructives⁶⁰). A l'état frais WS₂ contient toujours un léger excès de soufre et serait un semi-conducteur du type p.

Mode de préparation. Nous avons utilisé le mode de fabrication le plus intéressant au point de vue technique, représenté par les équations (7) à (9):



La précipitation par H₂S a été favorisée par l'adjonction d'alcool à la solution de (NH₄)₂WO₄. Le sulfotungstate, filtré et soigneusement lavé, est porté lentement et maintenu 10 h à 110°.

Après refroidissement le catalyseur destiné aux mesures d'adsorption est pesé, puis réduit *in situ* dans un courant d'hydrogène à une température augmentant lentement, puis maintenue 10 h à 400°.

Le sulfotungstate utilisé pour les déterminations de conductibilité électrique spécifique décrites dans le mémoire suivant a été tamisé à une grosseur de grains uniforme puis pesé et réduit dans les mêmes conditions.

2.2. *Mesures d'adsorption de l'hydrogène.* a) *L'appareillage* utilisé était du type couramment employé dans les laboratoires du Prof. H. S. Taylor, tel qu'il a été décrit par Taylor & Strother⁶¹) et modifié par Liang³) (v. fig. 1). L'évacuation du système est assurée par une pompe à mercure placée après une pompe à huile (type Hyvac). L'appareillage étant entièrement construit en tubes pyrex soudés, on parvient à le rendre étanche à des pressions de 10⁻⁴ Torr et même moins, mesurées par la jauge de McLeod (15). Un autre appareillage, utilisé ultérieurement dans les laboratoires de l'usine de Monthey de la CIBA S.A., ne diffère de celui représenté à la fig. 1 que par quelques détails: l'ascarite fut remplacée par le silicagel et le nombre des tubes remplis de P₂O₅ fut porté à deux. Une pompe à mercure à triple étage (modèle 3 Q 5 de Schott und Gen.) permet de remplacer la pompe à huile par une trompe à eau ordinaire. En outre, ce second appareil, utilisé pour la détermination des isothermes d'adsorption de H₂ sur WS₂ destinées à la vérification de l'équation d'Elovich, a été conçu de manière à permettre d'effectuer simultanément deux expériences indépendantes l'une de l'autre. Les positions 16, 17, 18, 19, a, b, e, f et g ont donc été doublées et le robinet d a été remplacé par un robinet à 3 voies ce qui permettait de mesurer la pression dans l'une ou l'autre des deux moitiés de l'appareillage.

Les photographies⁶²) I à III donneront une idée de l'ensemble de cet appareillage, qui fut, à la fin de ce travail, adapté aux déterminations de conductibilité électrique spécifique effectuées selon une nouvelle méthode décrite dans le mémoire suivant

b) *Gaz utilisés.* L'hélium, l'azote et l'hydrogène commerciaux ordinaires ont été purifiés par passages successifs sur du cuivre chauffé à 450° (14), de l'ascarite (13), de l'amiante platiné chauffé à 250° (12), de l'ascarite (11) et du pentoxyde de phosphore (10). L'hélium américain obtenu à partir de gaz naturels contenant encore de l'azote et une faible quantité d'hydrocarbures, ces impuretés ont été éliminées par condensation dans une trappe remplie de charbon actif refroidie par l'air liquide.

Les gaz utilisés pour la détermination des volumes «nuisibles» (He ou N₂), ainsi que l'hydrogène servant aux mesures d'adsorption, sont stockés, après purification, dans les ballons (7) et (8). De là ils peuvent être transférés dans la burette de mesure (16), entourée d'une jaquette d'eau (17) la maintenant à la température du laboratoire.

⁵⁷) M. Pier, Z. Elektrochem. **53**, 291 (1949).

⁵⁸) U.S.P. 2.690.379 (1954).

⁵⁹) Chem. Ing. Technik **27**, 607 (1955).

⁶⁰) H. Friz, Z. Elektrochem. **54**, 538 (1950).

⁶¹) H. S. Taylor & O. Strother, J. Amer. chem. Soc. **55**, 586 (1934).

⁶²) Nous remercions M. J. J. Desbaillets, D^r ès Sciences, auteur de ces photographies.

c) *Mode opératoire.* Les volumes nuisibles (de l'ordre de 20 cm³ à 760 Torr pour les deux appareillages) ont été déterminés à l'aide d'hélium (ou d'azote). Les catalyseurs ont été maintenus 10 h dans le vide à 400–410° entre chaque série de mesures, selon la méthode appliquée systématiquement dans les laboratoires du Prof. Taylor. Les diverses déterminations ont été effectuées aux pressions de 760, 380 et 190 Torr et à des températures variant de 0 à 184°, obtenues au moyen de bains de glace fondante ou de liquides appropriés maintenus à l'ébullition. Les volumes d'hydrogène adsorbés, exprimés en cm³ aux conditions normales, sont rapportés à 10 g de catalyseur, pesés avant la réduction *in situ*. Les burettes à gaz utilisées permettaient une précision de lecture de $\pm 0,01$ cm³.

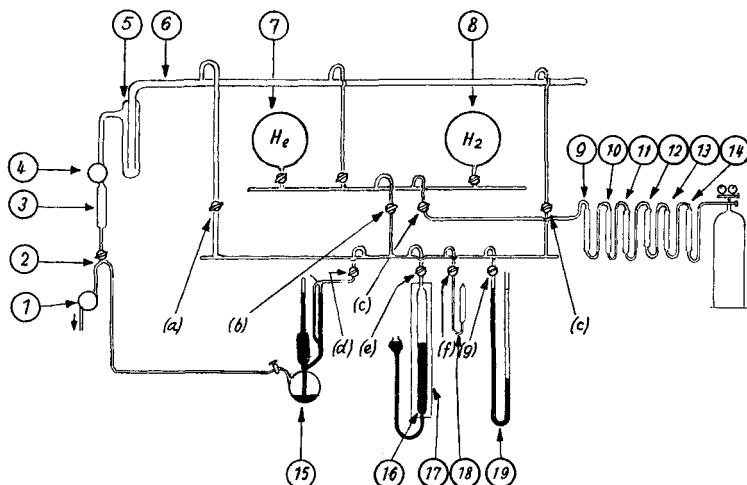


Fig. 1.

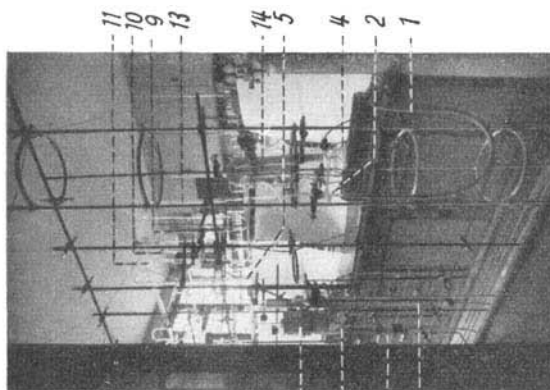
- | | | | |
|---|--|-----|---------------------|
| ① | Pompe à huile (Hyvac) | ⑭ | Cuivre (450°C) |
| ② | Robinet à 3 voies | ⑮ | Jauge de McLeod |
| ③ | Tour de séchage (ascarite) | ⑯ | Burette à gaz |
| ④ | Pompe à mercure | ⑰ | Jaquette d'eau |
| ⑤ | Trappe à air liquide | ⑱ | Chambre de catalyse |
| ⑥ | Ligne principale, pyrex, $\varnothing \sim 20$ mm | ⑲ | Manomètre à mercure |
| ⑦ | Ballon de stockage de He (1500 cm ³) | (a) | } Robinets |
| ⑧ | Ballon de stockage de H ₂ (1500 cm ³) | (b) | |
| ⑨ | Charbon actif | (c) | |
| ⑩ | P ₂ O ₅ | (d) | |
| ⑪ | Ascarite | (e) | |
| ⑫ | Amiante platiné (250°C) | (f) | |
| ⑬ | Ascarite | (g) | |

2.3. *Mesures sur 2ZnO, Cr₂O₃.* Chaque essai a été effectué sur 10 g de catalyseur, pesés avant la réduction *in situ*. Les mesures d'adsorption de H₂ furent effectuées aux pressions de 760, 380 et 190 Torr et, pour chacune d'elles, aux températures de 0, 54, 80 et 111°.

Deux techniques furent utilisées pour les mesures à 760 Torr. La première (v. courbe I de la fig. 2) est identique à celle qui fut utilisée pour la première fois par Taylor & Liang³); elle consiste à augmenter la température dans l'ordre 0, 54, 80, 111°, puis à la diminuer dans l'ordre inverse.

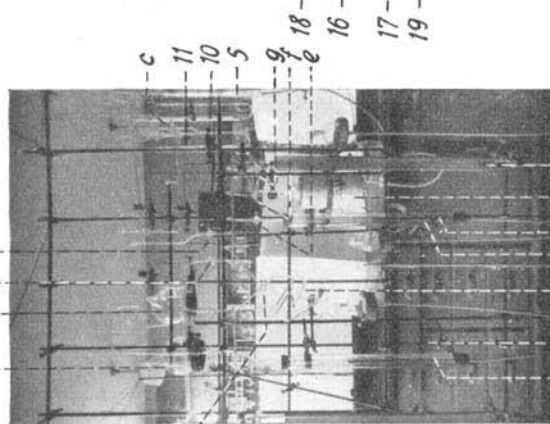
La courbe I de la fig. 2 est identique aux courbes des fig. 1 et 2 de Taylor & Liang³): une élévation de température provoque une désorption très rapide, pratiquement instantanée, suivie après quelques minutes d'une réadsorption, d'abord rapide, puis se ralentissant au fur et à mesure que l'on se rapproche de l'équilibre. Par contre, en abaissant

Photo III



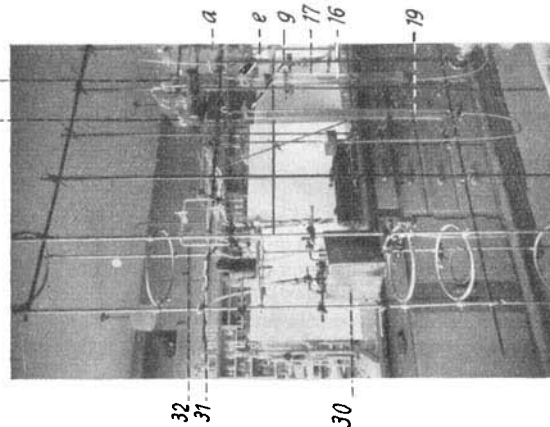
- 1 Vers la trompe a eau
- 2 Robinet à 3 voies
- 4 Pompe à mercure
- 5 Trappe à air liquide
- 9 Charbon actif
- 10 Silicagel + P₂O₅
- 11 Silicagel + P₂O₅
- 13 Silicagel
- 14 Cu chauffé à 450°C

Photo II



- 5 Burette de mesure (25 cm³)
- 10 Jaquettes d'eau des burettes
- 15 Fours des chambres à catalyse
- 16 Manomètres à mercure

Photo I



- a, b, c, } Robinets à vide
- e, f, g } Robinet à 3 voies
- d Bain d'huile réglable
- 30 Vers le condensateur étalon
- 31 Vers le condensateur de mesure
- 8 Ballon de stockage de H₂
- 7 Ballon de stockage de N₂

la température, on n'observe pas de désorption mais l'on note une adsorption rapide, se ralentissant de plus en plus au voisinage de l'équilibre. Ce phénomène est expliqué par *Taylor & Liang*³⁾ sur la base de l'hétérogénéité de la surface du catalyseur. L'augmentation du volume de gaz adsorbé à la suite d'une diminution de la température est sensiblement égale à la quantité désorbée presque instantanément lors d'une élévation de la température. Si l'on soumet un catalyseur à une série de températures décroissantes $T_1 > T_2 > T_3 \dots$ on observera une augmentation des volumes adsorbés $V_1' < V_2' < V_3'$. Si l'on élève ensuite les températures dans l'ordre $T_3 < T_2 < T_1$ on devrait observer une diminution des volumes adsorbés $V_3' > V_2'' > V_1''$ avec $V_2' = V_2''$ et $V_1' = V_1''$.

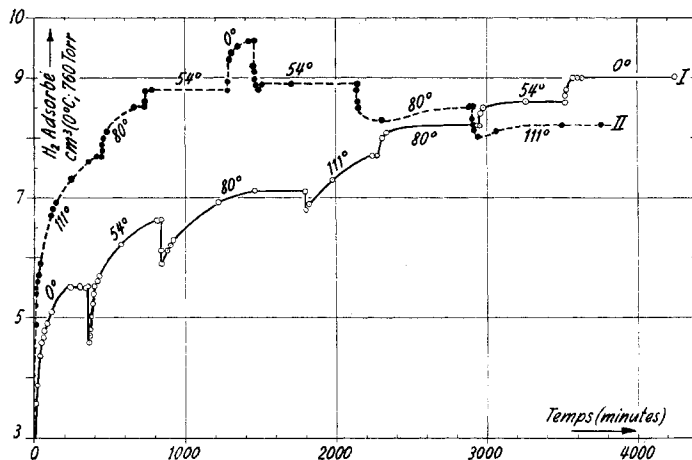


Fig. 2.

Adsorption de H_2 sur $2ZnO, Cr_2O_3$ à 760 Torr (poids du catalyseur: 10 g).

—○— Méthode I —●— Méthode II

La seconde technique, appliquée pour la détermination des autres courbes d'adsorption figurant dans ce travail, a effectivement fourni ce résultat (v. courbe II, fig. 2). Elle utilise un ordre inverse dans la variation des températures: 111, 80, 54, 0, 54, 80, 111°. Les valeurs des volumes adsorbés à une température déterminée, lors de la mesure par diminution de la température, concordent d'une manière très satisfaisante avec celles obtenues lors de la mesure par augmentation de la température.

Cette seconde méthode fut également utilisée pour les mesures aux pressions de 380 et 190 Torr, aux mêmes températures que ci-dessus (v. les courbes III et IV de la fig. 3 sur laquelle la courbe II de la fig. 2 a été reproduite de manière à faciliter la comparaison des résultats obtenus aux trois pressions).

2.4. *Mesures sur WS_2* . Les mesures, effectuées par les mêmes procédés, furent réalisées sur 7,124 g de catalyseur (correspondant à 10 g de sulfotungstate d'ammonium pesés avant leur réduction en sulfure de tungstène) aux pressions de 760 et 380 Torr à 184, 154, 111, 80, 54, 0°; et à celle de 190 Torr à 184, 132, 111, 80, 54 et 0° (v. les courbes I (760 Torr), II (380 Torr) et III (190 Torr) de la fig. 4).

2.5. *Détermination d'isothermes destinées à la vérification de l'équation d'Elovich.*

a) *Mesures sur $2ZnO, Cr_2O_3$* . A la suite des travaux de *Taylor & Thon* sur l'équation d'Elovich, nous avons vérifié cette équation par quelques déterminations d'isothermes sur $2ZnO, Cr_2O_3$, obtenues par la méthode habituelle, mais s'étendant sur une durée beaucoup plus longue que ce n'est généralement le cas.

Le catalyseur utilisé est le même que celui qui a servi aux déterminations mentionnées au § 2.3. Les isothermes obtenues à 760 Torr et aux températures de 80, 111 et 132° sont représentés par les courbes I (80°), II (111°) et III (132°) de la fig. 5.

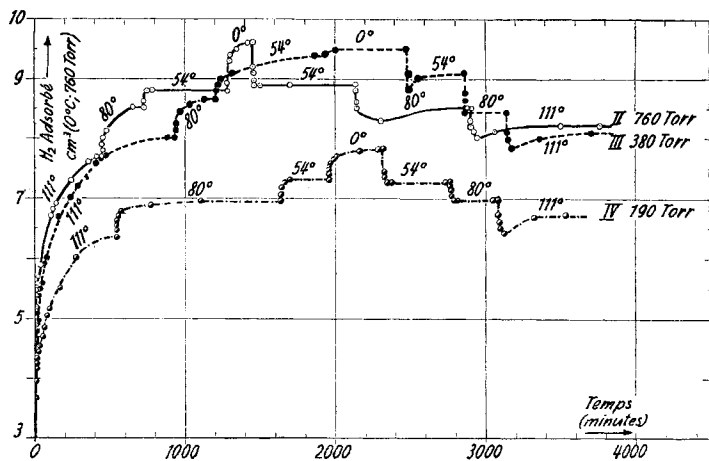


Fig. 3.

Adsorption de H_2 sur $2ZnO.Cr_2O_3$ (poids du catalyseur: 10 g).

—○— II 760 Torr -●- III 380 Torr -○- IV 190 Torr

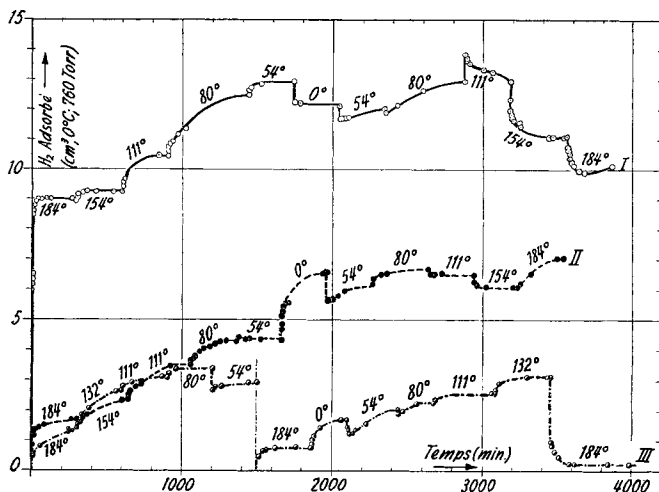


Fig. 4.

Adsorption de H_2 sur WS_2 I (poids du catalyseur: 10 g $(NH_4)_2WS_4$).

—○— I 760 Torr -●- II 380 Torr -○- III 190 Torr

Les énergies apparentes d'activation, calculées pour l'adsorption totale, à partir de ces isothermes, sont de l'ordre de 10–15 kcal.

Le calcul au moyen de l'équation d'Elovich montre que l'on est en présence d'un cas où l'adsorption initiale très forte se transforme ensuite progressivement en une adsorption lente.

Le diagramme de q (volume d'hydrogène adsorbé par g de catalyseur) en fonction de $\log t$ (temps expérimental exprimé en min) donne pratiquement une ligne droite, ce qui signifie que t_0 est trop petit pour être différencié de zéro, tout au moins par la méthode graphique utilisée. Dans ce cas on a déterminé a à l'aide du procédé indiqué au § 1.3.

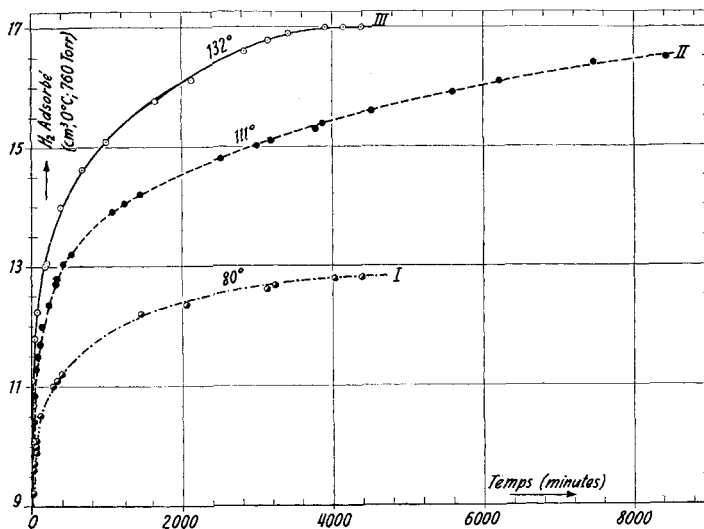


Fig. 5.

Vitesse d'adsorption à 760 Torr de H_2 sur $2\text{ZnO}, \text{Cr}_2\text{O}_3$ (poids du catalyseur: 10 g).

—○— III 132°C —●— II 111°C - - -○- - - I 80°C

Les tracés de q en fonction de $\log t$ sont reproduits à la fig. 6 dont les droites I, II et III représentent respectivement les mesures effectuées à 80, 111 et 132°. Cette figure montre que l'équation d'Elovich est satisfaite d'une manière très suffisante pour ce catalyseur à la pression et aux températures étudiées. Les valeurs de t_0 , α , a et q_1 sont reportées dans le tableau I, déjà publié par Taylor & Thon⁵⁰ d'après nos mesures.

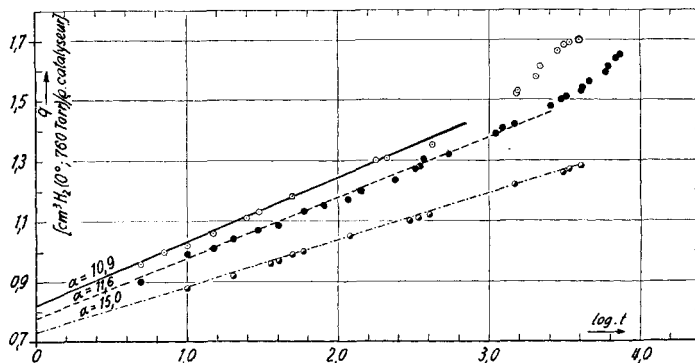


Fig. 6.

Adsorption de H_2 sur $2\text{ZnO}, \text{Cr}_2\text{O}_3$ à 760 Torr (trace selon Elovich).

III —○— 132°C $q_1 = 0,82$ II —●— 111°C $q_1 = 0,78$ I - - -○- - - 80°C $q_1 = 0,73$

Tableau I.

° C	t_0	α	a	q_1
80	0	15,0	3800	0,73
111	0	11,6	730	0,78
132	0	10,9	650	0,82

On voit que les valeurs de α et q_1 varient avec la température conformément aux règles générales émises par *Taylor & Thon* (v. § 1.3): diminution de α , faible augmentation de q_1 . Par contre le comportement de a est l'inverse: au lieu de l'augmentation normale due à l'élévation de la température nous avons ici une diminution. Une anomalie semblable a été signalée par *Taylor & Thon* pour les résultats de *H. S. Taylor & Ogden*⁶³⁾ par l'adsorption de H_2 sur un autre oxyde mixte ZnO, MoO_3 confirmés par les résultats de *Sastri & Ramanathan*⁶⁴⁾ sur le même catalyseur.

b) *Mesures sur WS_2* . Le catalyseur utilisé pour ces essais, désigné par WS_2 II, a été préparé selon la méthode décrite au § 2.4. La quantité employée a été, comme précédemment, de 7,124 g. Les isothermes d'adsorption ont été obtenues aux pressions de 760, 380 et 190 Torr et aux températures de 0, 54, 80, 111 et 184° C (v. fig. 7).

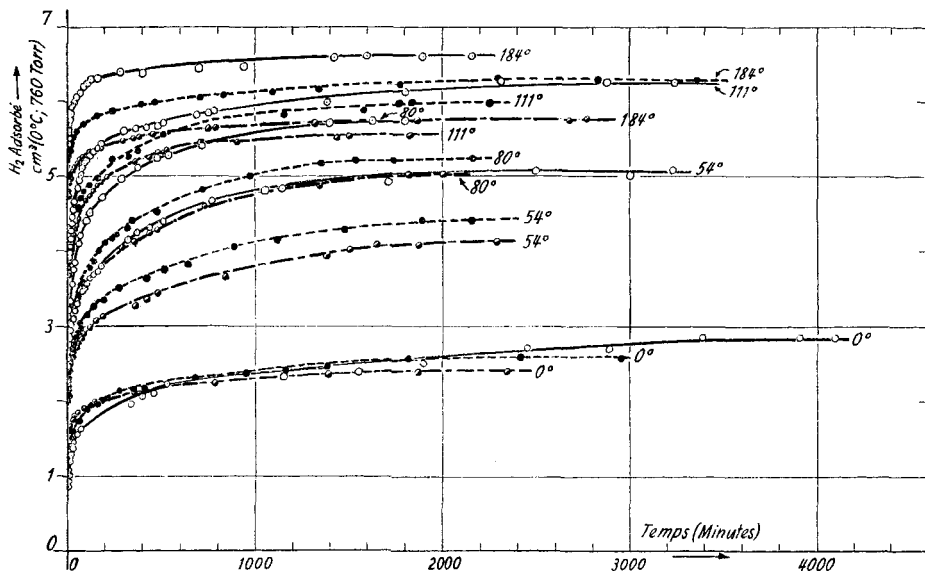


Fig. 7.

Vitesses d'adsorption de H_2 sur WS_2 II (poids du catalyseur: 10 g $(NH_4)_2WS_4$).

—○— 760 Torr -●- 380 Torr -○- 190 Torr

Le rapport des volumes maxima adsorbés à 380 et 760 Torr ($V_{m\ 380}/V_{m\ 760}$), ainsi que celui des volumes maxima adsorbés à 190 et 380 Torr ($V_{m\ 190}/V_{m\ 380}$) a été calculé pour les différentes températures (tableau II).

Tableau II.

° C	184	111	80	54	0	Moyennes
$V_{m\ 380}/V_{m\ 760}$	0,95	0,96	0,91	0,88	0,91	0,925
$V_{m\ 190}/V_{m\ 380}$	0,92	0,93	0,96	0,94	0,93	0,936

La concordance de ces rapports et de leur moyenne est très satisfaisante. Elle constitue, à notre avis, une preuve supplémentaire de la remarquable stabilité et de la résistance au vieillissement du catalyseur WS_2 dont le même échantillon a été utilisé pendant plusieurs mois.

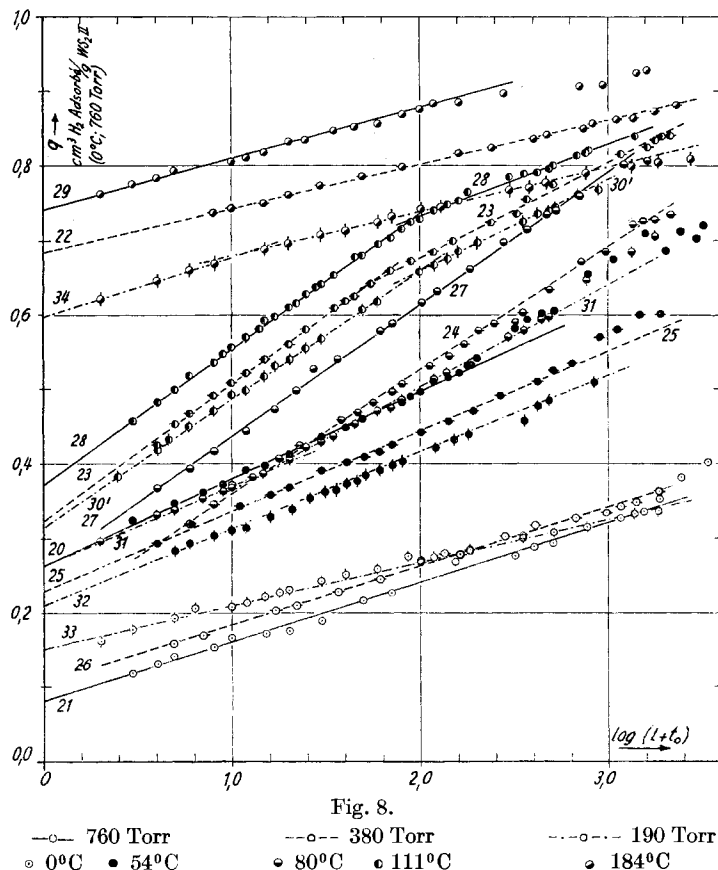
⁶³⁾ *H. S. Taylor & H. R. Ogden*, Trans. Faraday Soc. **30**, 1178 (1934).

⁶⁴⁾ *M. V. C. Sastri & K. V. Ramanathan*, J. physic. Chemistry **56**, 220 (1952).

Calculant les énergies apparentes d'activation pour l'adsorption totale à partir des courbes de la fig. 7 à l'aide de la méthode utilisée par l'école de *Taylor*³⁾, on a trouvé des valeurs variant de 8 à 12 kcal.⁶⁵⁾.

Pour les calculs de vérification de l'équation d'*Elovich*, les volumes mesurés ont été ramenés à q cm³ de H₂ (0°; 760 Torr) par g de WS₂.

Les tracés des valeurs de q en fonction de $\log(t+t_0)$ sont reproduits, pour ces divers essais, à la fig. 8.



Les valeurs de t_0 , α , q_0 ou q_1 (selon que $t_0 \neq 0$ ou $= 0$) sont résumées dans le tableau III.

Lorsque t_0 était trop petit pour être différencié de zéro par la méthode graphique, l'approximation utilisée par *Taylor & Thon*, décrite au § 1.3, a été employée pour l'estimation de la quantité d'hydrogène adsorbée au cours de la première minute (q_1). Le calcul de α a été effectué au moyen de l'équation (6).

La figure 8 montre que l'équation d'*Elovich* est satisfaite pour la majeure partie de la quantité totale adsorbée à chaque température. Les mesures ont été chaque fois prolongées jusqu'à ce que l'on ne puisse plus mesurer une augmentation d'adsorption pendant au moins deux heures, c'est-à-dire pratiquement jusqu'à saturation. Désignant cette

⁶⁵⁾ La signification très douteuse des valeurs obtenues par ce procédé de calcul a été mise en évidence par *Taylor & Liang*³⁾.

quantité maximum par q_m , on constate que les valeurs de la quantité q_E pour laquelle l'équation d'Elovich est encore satisfaite varient de $0,835 \cdot q_m$ (pour 190 Torr et 54°) à $1,0 \cdot q_m$ (pour 380 Torr et 184° ainsi que pour 190 Torr et 0°).

Tableau III.

Essai	p (Torr)	$^\circ C$	t_0	α_1	α_2	a	q_{t_0} ou q_1
21	760	0	0	29,2	23,5	0,34	0,082
20		54	0	19,6		9,04	0,264
27		80	2	13,0		0,039	0,313
28		111	0	12,6		8,62	0,372
29		184	0	32,8		$1,1 \cdot 10^9$	0,731
26	380	0	2	29,8	17,0	0,017	0,128
25		54	1	21,6		0,046	0,229
24		80	3	13,9		0,024	0,273
23		111	0	12,6		4,65	0,324
22		184	0	41,2		$4,3 \cdot 10^{10}$	0,685
33	190	0	0	20,0	16,7	0,99	0,152
32		54	1	22,6		0,043	0,210
31		80	0	21,5		13,40	0,264
30'		111	0	13,4		5,13	0,315
34		184	0	27,7		38,5	$2,7 \cdot 10^5$

§ 3. Discussion des résultats obtenus; exposé d'une méthode modifiée pour le calcul des constantes de l'équation d'Elovich.

3.1. Résultats obtenus avec WS_2 II. a) Valeurs de q_1 et q_{t_0} (v. tableau III et fig. 8).

1. A pression constante. La quantité q_1 ou q_{t_0} augmente avec la température, ce qui est conforme à la règle générale indiquée plus haut. A noter le saut brusque entre 111 et 184° qui se répète aux trois pressions étudiées.

2. A température constante. D'après Taylor & Thon, q_{t_0} est en général proportionnel à la pression. Le tableau III indique effectivement une diminution de cette quantité avec l'abaissement de la pression, sauf à 0° où l'on observe curieusement un effet inverse, les valeurs de q_1 , ou q_{t_0} , étant égales à 0,082; 0,128; 0,152 à 760, 380 et 190 Torr.

Les rapports des valeurs de q_1 (ou q_{t_0}) à 380 et 760 Torr ($q_{t_0,380}/q_{t_0,760}$) ainsi que ceux de q_1 (ou q_{t_0}) à 190 et 380 Torr ($q_{t_0,190}/q_{t_0,380}$) ont été calculés pour les diverses températures (v. tableau IV).

Tableau IV.

$^\circ C$	184	111	80	54	0	Moyennes
$q_{t_0,380}/q_{t_0,760}$	0,94	0,87	0,87	0,87	1,56	1,02
$q_{t_0,190}/q_{t_0,380}$	0,87	0,97	0,97	0,92	1,19	0,98

Le tracé des différentes valeurs de q_1 (ou q_{t_0}) en fonction de la température (fig. 9) fait ressortir d'une manière plus explicite certains faits implicitement contenus dans le tableau IV. Les plus frappants sont :

L'alignement quasi-rigoureux des valeurs de q_1 (ou q_{t_0}) à 54, 80 et 111° pour les trois pressions étudiées.

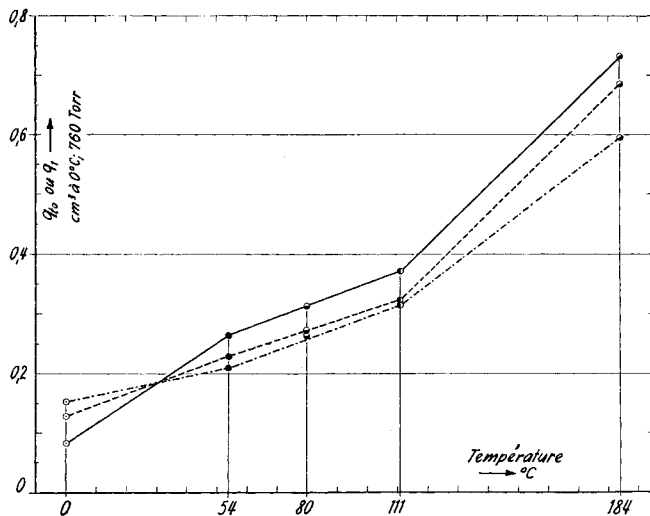


Fig. 9.

—○— 760 Torr - - -○- - 380 Torr ·····○···· 190 Torr
 ○ 0°C ● 54°C ◐ 80°C ◑ 111°C ◒ 184°C

Le parallélisme presque parfait entre 54 et 111° aux trois pressions, continuant jusqu'à 184° pour les pressions de 760 et 380 Torr.

L'intersection des trois isobares en un point unique correspondant à 30,5°.

b) Valeurs de α . La fig. 8 montre l'existence de trois types de courbes : droites pour lesquelles α est constant, et celles où la valeur de α change brusquement, soit en augmentant, soit en diminuant.

Il est assez frappant de constater que ce dernier phénomène se reproduit régulièrement à 80° et que la diminution de la température semble le favoriser. De brusques variations de α ont également été signalées par Taylor & Thon.

1. Variation à pression constante. Conformément à la règle générale émise plus haut, la valeur de α diminue avec l'élévation de la température. Cependant, entre 111 et 184° nous avons une nette anomalie, α augmentant brusquement et ceci aux trois pressions étudiées. Un phénomène identique a été relevé par Taylor & Thon pour les résultats obtenus par Taylor & Ogden⁶²⁾ dans leur étude de l'adsorption de H₂ par ZnO, MoO₃, où α , diminuant régulièrement avec l'élévation de la température, augmente brusquement entre 132 et 154°, passant de 1,5 à 12,0.

2. *Variation à température constante.* Il semble que α tende à augmenter avec la diminution de la pression, ce qui est conforme aux observations de *Taylor & Thon*. C'est à dessein que nous employons le terme tendance: à 0° et 184° nous observons en effet un comportement différent, avec une diminution aux pressions de 380 et 190 Torr.

c) *Valeurs de a.* 1. *Variation à pression constante.* Dans la plupart des exemples fournis par la littérature, a augmente avec l'élévation de la température. Nous avons déjà signalé le comportement inverse relevé par *Taylor & Thon* dans le cas du ZnO,MoO_3^3). Le tableau III indique également ce genre d'anomalie, déjà notée pour nos mesures sur $\text{ZnO,Cr}_2\text{O}_3$, se produisant entre 54 et 80° à 760 et 380 Torr, ainsi qu'entre 0 et 54° et entre 80 et 111° , à 190 Torr.

Le fait le plus frappant concernant la variation de a à pression constante est cependant le saut énorme entre 111 et 184° , que l'on retrouve aux trois pressions.

d) *Valeurs de t_0 .* Dans la plupart des cas le tracé de q en fonction de $\log t$ donne une ligne droite. Il s'agit donc d'un genre d'adsorption analogue à celui observé précédemment sur l'oxyde mixte $\text{ZnO,Cr}_2\text{O}_3$: une adsorption initiale très forte se transformant ensuite progressivement en une adsorption lente. Dans quelques cas seulement $t_0 \neq 0$ (essais 27, 26, 25, 24 et 32), avec une valeur maximum de 3 pour l'essai 24 à 760 Torr et 80° .

Dans la majorité des cas, t_0 a donc été trouvé égal à zéro. Cela signifie-t-il que t_0 est vraiment égal à zéro ou qu'il est simplement trop petit pour être distingué de zéro par la méthode d'évaluation utilisée?

Par définition $t_0 = 1/\alpha a$. Pour que $t_0 \rightarrow 0$ il faut que soit $\alpha \rightarrow \infty$, soit $a \rightarrow \infty$ ou encore que a et $\alpha \rightarrow \infty$ ce qui, du fait de la signification de ces deux constantes, paraît impossible.

Si d'autre part nous nous référons aux travaux de *Hauffe*, nous devons également admettre que t_0 ne peut être égal à zéro.

Nous pensons donc que t_0 ne peut être égal à zéro mais peut s'en approcher suffisamment pour qu'il ne soit plus possible de lui attribuer une valeur différente de zéro au moyen de la méthode utilisée.

Taylor & Thon, on l'a vu, ont alors recours à l'équation (6) pour le calcul de a , en prenant pour q_1 la quantité de gaz adsorbée au temps $t = 1$ minute. Ceci, et ces auteurs le disent bien, est une approximation, le temps d'une minute étant, dans ces cas là, vraisemblablement très long par rapport à la valeur réelle de t_0 .

3.2. *Méthode algébrique de calcul des constantes de l'équation d'Elovich.* Nous avons établi une méthode purement algébrique de calcul des valeurs numériques des constantes α et a de l'équation d'*Elovich* ainsi que de q_{t_0} , pour tenter d'éliminer l'incertitude sur t_0 de la détermination graphique préconisée par *Taylor & Thon* et décrite ci-dessus.

L'équation d'*Elovich* $dq/dt = a \cdot e^{-\alpha q}$ peut se mettre sous la forme

$$\log (dq/dt) = \log a - (\alpha/2,30) \cdot q, \quad (10)$$

soit approximativement:

$$\log (\Delta q/\Delta t) \cong \log a - (\alpha/2,30) \cdot \bar{q}, \quad (11)$$

où \bar{q} est la valeur moyenne de q dans l'intervalle Δq utilisé. Le tracé de $\log (\Delta q/\Delta t)$ en fonction des différentes valeurs du volume adsorbé \bar{q} observé au cours du temps doit donner une droite de pente égale à $-\alpha/2,30$. On obtient en effet approximativement une telle droite, mais les points sont un peu dispersés. Nous avons donc tout d'abord calculé les droites de régression satisfaisant le mieux l'équation (11). Le coefficient de régression multiplié par $-2,30$ est alors la valeur même de α , indépendante de toute hypothèse sur t_0 .

Cette méthode a été appliquée aux essais d'adsorption sur WS_2 II décrits dans le tableau III. Les valeurs numériques de α_1 ainsi obtenues diffèrent, mais peu, de celles de ce tableau et varient de manière analogue en fonction de la pression et de la température.

Si l'on choisit maintenant deux valeurs expérimentales du volume adsorbé, q' et q'' , aux temps t' et t'' , on peut aisément calculer a et q_{t_0} par les relations suivantes, dérivées de l'équation (4):

$$\log [(t'' + t_0)/(t' + t_0)] = \alpha \cdot (q'' - q')/2,30, \quad a = 1/\alpha t_0$$

et

$$q_{t_0} = q' - 2,30 \cdot \log (1 + t'/t_0)/\alpha.$$

Cependant, et c'est ce qui justifie l'emploi de la méthode graphique précédemment décrite, la précision obtenue est relativement faible lorsque t_0 est faible, et cette dernière valeur se montre parfois négative.

Tableau V.

Essai	Pression	Température ° C	α	a	q_{t_0}
21	760	0	29,4	1,8	0,025
20		54	18,8	0,035	0,274
27		80	12,9	0,038	0,313
28		111	13,0	0,24	0,287
29		184	34,0		
26	380	0	26,7	0,008	0,143
25		54	18,4	0,011	0,282
24		80	19,6		
23		111	15,1		
22		184	43,9		
33	190	0	38,1	0,027	0,191
32		54	21,5	0,017	0,244
31		80	15,8	0,027	0,267
30'		111	15,7		
34		184	37,7		

Les essais pour lesquels le calcul a pu être entièrement effectué livrent des valeurs se rapprochant de celles du tableau III et variant de la même manière (tableau V).

Les conclusions du paragraphe 3.1 restent donc valables.

RÉSUMÉ.

Des mesures d'adsorption de l'hydrogène ont été effectuées sur deux semi-conducteurs très importants comme catalyseurs industriels: 2ZnO , Cr_2O_3 et WS_2 , et ceci à 760 Torr et 132, 111 et 80° sur 2ZnO , Cr_2O_3 ; à 760, 380 et 190 Torr et à 184, 111, 80, 54 et 0° sur WS_2 .

Des mesures d'adsorption, effectuées selon la méthode de *H. S. Taylor & Liang*, démontrent le caractère d'hétérogénéité de la surface de ces catalyseurs dans les domaines de pression et de température étudiés.

Des isothermes d'adsorption, s'étendant sur des durées beaucoup plus longues que celles généralement utilisées, ont servi au calcul des constantes de l'équation d'*Elovich* à l'aide de la méthode graphique décrite par *Taylor & Thon*.

La variation de la valeur des constantes de l'équation d'*Elovich* avec la pression et la température correspond partiellement aux lois générales émises par *Taylor & Thon*.

Une méthode de calcul, purement algébrique, conduit à des résultats semblables.

L'un de nous (*J. D.*) tient à remercier :

M. le Professeur *H. S. Taylor*, Doyen de la Graduate School de l'Université de Princeton, USA., de l'avoir accueilli dans ses laboratoires. La pensée de ce maître de la catalyse a fortement influencé le développement de ce travail.

MM. les Professeurs *E. Briner* et *B. P. Susz* dont l'intérêt et l'encouragement constants lui furent des plus précieux.

Le Comité des bourses d'échange d'étudiants Suisse-Etats-Unis, pour l'aide qu'il lui a accordée.

Il exprime ses sentiments de profonde gratitude: au Comité de Direction de la *CIBA, S.A.*, ainsi qu'à MM. les Directeurs qui se sont succédé à la tête de l'Usine de Monthey de cette société. Parmi ceux-ci, il se fait un devoir de mentionner particulièrement le nom de M. le Directeur *Max Herold*, trop tôt enlevé à l'affection et à l'estime de ceux qui l'ont connu. Il doit à leur aide et à leur compréhension d'avoir pu, pendant deux ans, suivre l'enseignement du Professeur *H. S. Taylor*, puis d'avoir trouvé le temps nécessaire, à côté de son activité professionnelle, pour achever ce travail, tant à l'Université de Genève que dans les laboratoires de l'usine de Monthey.

Laboratoire de Chimie physique
de l'Université de Princeton.
Laboratoire de l'Usine de Monthey
de la *CIBA Société Anonyme*.
