

## THERMODYNAMIQUE DES INTERACTIONS DANS LES SOLUTIONS DITERTIOBUTYLEBERYLLIUM/ÉTHER

J. MOUNIER, R. LACROIX ET A. POTIER

*Laboratoire des Acides Minéraux associé au C.N.R.S., Faculté des Sciences de Montpellier, 34 Montpellier (France)*

(Reçu le 16 septembre 1969)

### SUMMARY

Liquid–solid equilibrium studies show that besides the very stable monoetherate of di-tert-butylberyllium, there is a non-congruent melting dietherate. Di-tert-butylberyllium and its monoetherate give monomolecular vapours. Thermodynamic properties are deduced from determination of vapour pressure diagrams of the two binary liquid mixtures, di-tert-butylberyllium monoetherate in the presence of either ether or the parent organometallic. The first agrees fairly well with the Prigogine “mean potentials solutions model” while the properties of the second can only be reconciled with the existence of the dietherate.

### RÉSUMÉ

L'étude des équilibres liquide–solide du système ditertiobutylberyllium/éther montre que le monoéthérate est un produit très stable et qu'il existe un diéthérate à fusion non congruente. Le monoéthérate et le ditertiobutylberyllium donnent des vapeurs monomoléculaires. Les diagrammes de tension de vapeur des binaires ditertiobutylberyllium/monoéthérate et monoéthérate/éther sont établis et les propriétés thermodynamiques de ces solutions en sont déduites. Le premier binaire obéit assez correctement au modèle des solutions à potentiel moyen de Prigogine alors que les propriétés du second ne sont explicables que par l'intervention du diéthérate.

---

### INTRODUCTION

On connaît au moins les six composés organoberylliens  $\text{Me}_2\text{Be}$ ,  $\text{Et}_2\text{Be}$ , iso- $\text{Pr}_2\text{Be}$ , tert- $\text{Bu}_2\text{Be}$ ,  $\text{Ph}_2\text{Be}$  et *p*- $\text{Tol}_2\text{Be}$  synthétisés principalement par Coates<sup>1</sup>. Les quatre alkylberylliens occupent dans la classification une position intermédiaire déjà apparente dans leurs propriétés physiques. Ce sont des liquides, sauf  $\text{Me}_2\text{Be}$ , à la différence des organomagnésiens et lithiens mais en analogie avec les organoboriques et aluminiques. De ces derniers on sait qu'ils sont dimères dans le benzène sauf iso- $\text{Pr}_2\text{Al}$  (monomère). Les solides sont en général des polymères insolubles.

L'étude bibliographique des composés de coordination avec des bases de Lewis apprend que la série des étherates de berylliens est la plus complète et comprend

des monoétherates et plus rarement des diétherates alors qu'il existe peu d'étherates de magnésiens isolés et que par exemple  $\text{Me}_3\text{B} \cdot \text{Et}_2\text{O}$  n'existe pas. Par ailleurs les méthylamines forment aussi des composés 1/1 avec les berylliens comparables à ceux que donnent les organoboriques et organoaluminiques.

La position intermédiaire des organoberylliens fait d'eux des composés commodes pour une étude des interactions physiques et chimiques en phase liquide entre organométallique et solvant basique qui ont fait l'objet de peu de travaux portant sur toute l'étendue des concentrations. Une telle étude doit permettre d'identifier les forces mises en jeu et en particulier de distinguer les effets physiques des effets chimiques. Pour qu'elle soit relativement simple il est souhaitable de travailler sur un organoberyllien monomère ou tout au moins n'ayant qu'une faible tendance à se polymériser. La configuration a priori du  $\text{tert-Bu}_2\text{Be}$  en fait alors un composé particulièrement intéressant. Il est en effet, de par son encombrement stérique et de façon à peu près évidente, un monomère. Par ailleurs, il se trouve que sa préparation a été décrite par Head, Holley et Rabideau<sup>2</sup> et que la préparation de son monoétherate a été également décrite par les mêmes, ainsi que Coates et Glockling<sup>3</sup>.

Le présent travail est une étude thermodynamique des équilibres liquide-solide et liquide-vapeur du binaire  $\text{tert-Bu}_2\text{Be}$ /éther sur toute l'étendue des concentrations. Dans une première partie sont rassemblés les résultats expérimentaux. On indique les propriétés physicochimiques les plus importantes du  $\text{tert-Bu}_2\text{Be}$  pur et de son monoétherate. Le diagramme des équilibres liquide-solide où le diétherate est mis en évidence à côté du monoétherate est ensuite décrit. Les équilibres liquide-vapeur de ce binaire, en réalité double, sont ensuite présentés. La deuxième partie est consacrée à l'interprétation des résultats précédents. Après quelques considérations sur les corps purs la plus grande part de l'exposé est réservée au calcul des fonctions thermodynamiques des solutions et à leur interprétation par les théories actuelles des solutions. La dernière partie rassemble les méthodes expérimentales de préparation et de mesure.

## I. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

### (A). Propriétés physicochimiques de di-tert-butylberyllium et de son monoétherate

(1). *Di-tert-butylberyllium*. L'analyse thermique donne comme température de fusion  $F. -16.8 \pm 0.2^\circ$  ( $-16^\circ$  d'après réf. 1). Les tensions de vapeur ont été déterminées à l'aide d'un appareil de Rodebush entre 0 et  $30^\circ$  (Tableau 1) par deux séries de mesures résumées dans le Tableau 1, ce qui donne une droite des moindres carrés:  $\log_{10} p = 7.496 - 1755/T$ , avec une erreur moyenne sur les pressions de  $\pm 0.27$  mm. On en déduit une enthalpie de vaporisation,  $\Delta H_v = 8030 \pm 180$  cal/mole, un point d'ébullition sous 760 mm (extrapolé)  $Eb. 107 \pm 5^\circ$  et  $p = 40.80$  mm (35 mm d'après réf. 1) à  $25^\circ$ . On rappelle<sup>1</sup> que sa densité  $d_4^{25}$  est 0.65.

TABLEAU I

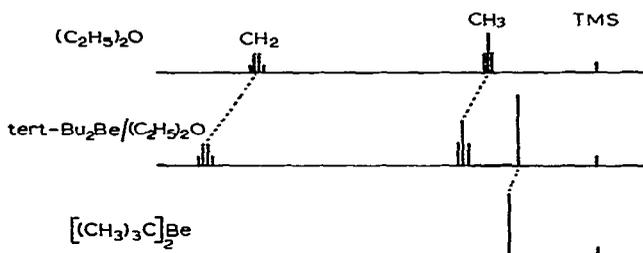
Temp. ( $^\circ\text{C}$ )	27.34	24.38	23.24	22.86	20.85	20.36	17.79	17.26
Pression (mm)	44.18	40.87	37.54	36.78	34.21	32.44	28.63	28.63
Temp. ( $^\circ\text{C}$ )	15.07	13.77	12.32	10.27	7.92	5.09	1.51	
Pression (mm)	25.73	23.89	22.10	19.73	18.05	15.46	12.75	

(2). *Monoéthérate*. Sa température de fusion ( $-4.4 \pm 0.2^\circ$ ) n'avait pas encore été déterminée. Deux séries de mesures ont donné les tensions de vapeur entre 55 et  $90^\circ$  reproduites dans le Tableau 2 et d'interpolation  $\log_{10} p = 7.222 - 2222/T$ , avec une erreur moyenne sur les pressions de  $\pm 0.21$  mm. On en déduit  $\Delta H_v = 10,200 \pm 600$  cal/mole et un point d'ébullition sous 760 mm (extrapolé) Eb.  $238 \pm 30^\circ$ . À  $+25^\circ$   $p = 0.59 \pm 0.21$  mm. La densité  $d_4^{25}$  déterminée par pycnométrie à l'aide d'un appareil décrit par Mascherpa<sup>4</sup> est  $0.7815 \pm 0.0003$ .

TABLEAU 2

Temp. ( $^\circ\text{C}$ )	88.28	86.03	84.12	82.39	77.15	72.06	71.56	69.44	67.13	64.02	58.90
Pression (mm)	12.47	10.60	9.63	9.05	7.23	6.33	6.20	5.50	5.26	4.21	3.20

(3). *RMN des constituants des solutions*. La fig. 1 reproduit les spectres de ces composés purs en référence au TMS. Le Tableau 3 résume les glissements chimiques,  $\delta$ (ppm), par rapport au TMS. Il y a glissement en sens opposé des signaux des protons

Fig. 1. Spectres RMN des composés, éther, monoéthérate et tert-Bu<sub>2</sub>Be.

de l'éther et du tert-Bu<sub>2</sub>Be. Le plus important est celui des protons des CH<sub>2</sub> de l'éther très proches de l'oxygène perturbé mais les CH<sub>3</sub> de l'éther sont, à travers les chaînes C-C-O plus perturbés que ceux des groupes tertiobutyles à travers les chaînes

TABLEAU 3

Composé	CH <sub>3</sub> (tert-Bu)	CH <sub>3</sub> (éther)	CH <sub>2</sub> (éther)
Éther		1.116	3.392
tert-Bu <sub>2</sub> Be · OEt <sub>2</sub>	0.808	1.383	3.925
tert-Bu <sub>2</sub> Be	0.934		

-C-C-Be. Les glissements sont bien dans le sens de la formation de la coordination O:→Be puisqu'il y a déblindage du côté éther et blindage du côté beryllium.

À côté de cela on doit noter l'absence totale du signal éther dans le tert-Bu<sub>2</sub>Be ce qui est un excellent test de pureté.

(B). *Equilibres liquide-solide dans le binaire di-tert-butylberyllium/éther. Existence du diéthérate*

(1). *Diagramme d'ensemble*. Le diagramme d'ensemble est représenté sur la Fig. 2. Les abscisses sont en fractions molaires dans le système tert-Bu<sub>2</sub>Be/éther. On y a joint les diagrammes de Tammann des invariants. Trente mélanges ont été étudiés.

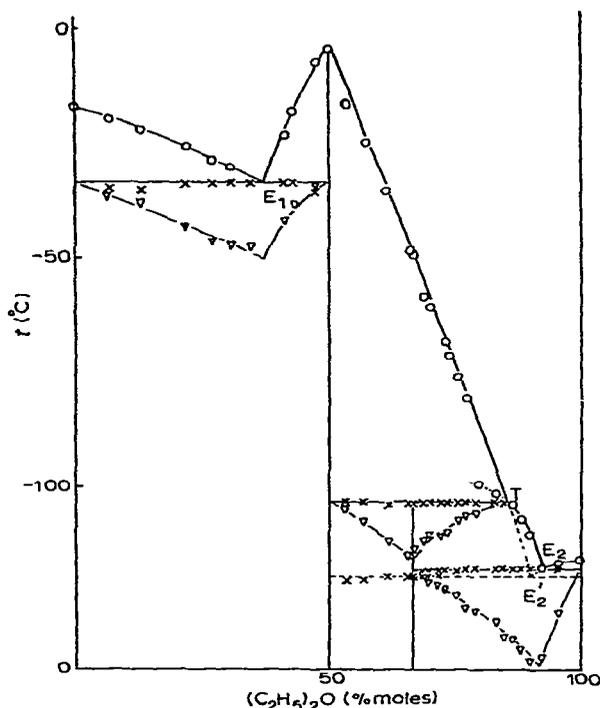


Fig. 2. Diagrammes des équilibres liquide-solide et de Tammann dans le binaire  $\text{tert-Bu}_2\text{Be}/\text{éther}$ .  $\circ$ , fins de fusion;  $\times$ , invariants;  $\nabla$ , Tammann.

Le monoétherate  $y$  est un composé défini à fusion congruente. La forme aiguë des liquidus qui y convergent montre qu'il n'est pratiquement pas dissocié en phase liquide et qu'il partage de ce fait le diagramme en deux sous-diagrammes.

De plus le diétherate  $y$  est mis en évidence. C'est un composé défini à fusion non congruente. Il est peu stable puisque sa température de transition (décomposition) est seulement  $-103.6^\circ$ . Son point de fusion extrapolé est voisin de  $-98^\circ$ .

Deux eutectiques stables sont identifiées :

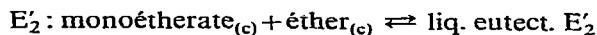


$$t_{E_1} = -33.2 \pm 0.2^\circ ; \text{éther } 37 \pm 1 \% \text{ mole}$$



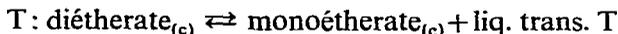
$$t_{E_2} = -118.0 \pm 0.2^\circ ; \text{éther } 92.0 \pm 0.5 \% \text{ mole}$$

Ainsi qu'un eutectique métastable :



$$t_{E'_2} = -119.5 \pm 0.5^\circ ; \text{éther } 90.6 \pm 0.5 \% \text{ mole}$$

et une transition :



$$t_T = -103.6 \pm 0.2 ; \text{éther } 86.0 \pm 0.5 \% \text{ mole}$$

(2). *Études particulières.* Le système tert-Bu<sub>2</sub>Be/monoétherate cristallise bien ; des recuits à  $-40^{\circ}$  permettent après refroidissement l'obtention de bonnes courbes d'analyse thermique à l'échauffement. Cependant l'eutectique déterminé par son diagramme de Tammann et les intersections des liquidus n'est défini qu'à  $\pm 1\%$ .

L'étude du système monoétherate/éther a été plus délicate. Des recuits de 3 heures à  $-115^{\circ}$  ont permis d'éliminer totalement l'accident à  $-119.5^{\circ}$  entre le mono- et le diétherate qui s'est donc révélé être ni une transformation du monoétherate ni une transformation du diétherate mais bien l'eutectique métastable. On notera que l'accident n'a pas été éliminé entre le diétherate et l'éther car il aurait fallu faire des recuits d'élimination entre les deux paliers distants seulement de  $1.5 \pm 0.7^{\circ}$ . Ceci ne change rien aux conclusions et de toute façon l'extrapolation des liquidus du monoétherate et de l'éther conduit bien à la température de  $-119.5^{\circ}$  pour l'eutectique métastable.

En conclusion on a mis en évidence la stabilité thermodynamique du monoétherate aussi bien en phase liquide qu'en phase solide et l'existence d'un diétherate peu stable à fusion non congruente dont il peut rester des traces en phase liquide.

### (C). *Equilibres liquide-vapeur des deux binaires*

Le monoétherate ayant une tension de vapeur très faible vis à vis de tert-Bu<sub>2</sub>Be et de l'éther il a été possible d'étudier séparément les deux binaires dont il est le constituant commun. On verra plus loin qu'il donne une vapeur monomère non dissocié.

On a étudié les tensions totales d'échantillon de titre déterminé, en fonction de la température par la méthode dite quasi-statique de Rodebush utilisée aussi pour les corps purs. Ces tensions varient considérablement sur toute l'étendue des concentrations puisqu'à  $25^{\circ}$  les tensions des constituants sont :

tert-Bu <sub>2</sub> Be	monoétherate	éther
40.80 mm	0.59 mm	598 mm

aussi les diagrammes n'ont ils pas été déterminés dans les mêmes domaines de température. On a en général travaillé sur un intervalle de  $30^{\circ}$ .

(1). *Système ditertiobutylberyllium/monoétherate.* La Fig. 3 représente les droites équititres entre 0 et  $30^{\circ}$ , alors que la Fig. 4 donne les isothermes à  $25$  et  $5^{\circ}$  obtenus en coupant les équititres. Les tensions partielles en monoétherates étant faibles les courbes obtenues sont pratiquement les tensions partielles du tert-Bu<sub>2</sub>Be. On note immédiatement un écart à l'idéalité, positif très important.

(2). *Système monoétherate/éther.* Les Figs. 5 et 6 en rendent compte. Du fait de la forte tension de vapeur de l'éther la plupart des mesures équititres ont été faites entre  $-10$  et  $+10^{\circ}$ . La Fig. 6 représente les isothermes à  $-10$  et  $+5^{\circ}$ . La tension totale est encore pratiquement égale à la tension de l'un des constituants, ici l'éther, et les écarts à l'idéalité sont positifs et importants\*.

## II. PARTIE THÉORIQUE

Les tensions de vapeur mesurées des corps purs liquides conduisent à des con-

\* Dans les deux cas on a calculé les droites de moindres carrés des équititres et c'est de ces droites qu'ont été déduits les points des isothermes.

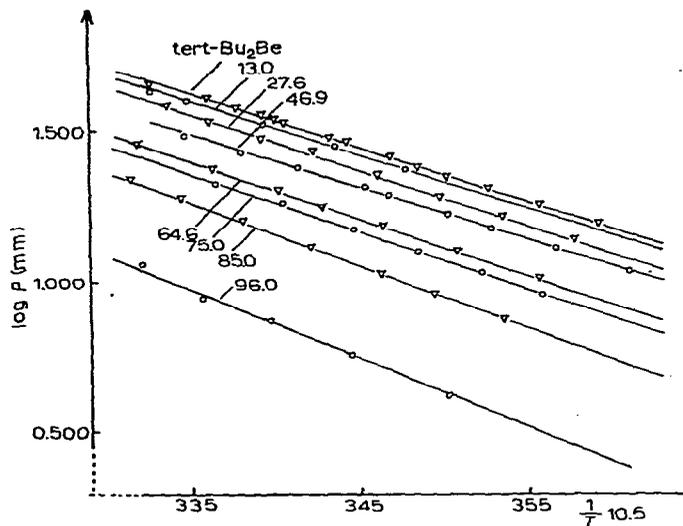
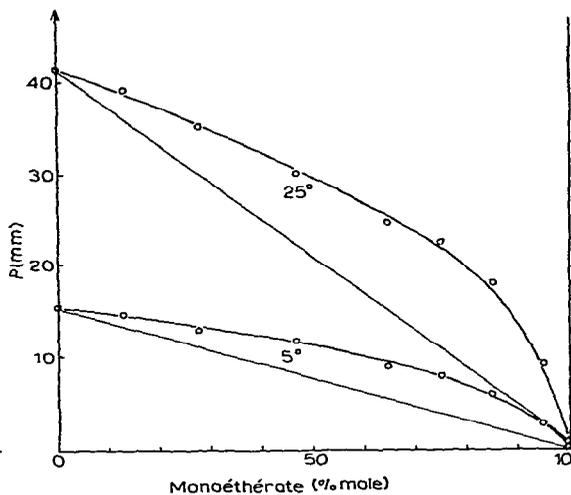
Fig. 3. Equititres entre 0° et 30° dans le binaire tert-Bu<sub>2</sub>Be/monoéthérate de tert-Bu<sub>2</sub>Be.

Fig. 4. Isothermes à 25° et à 5° de ce binaire.

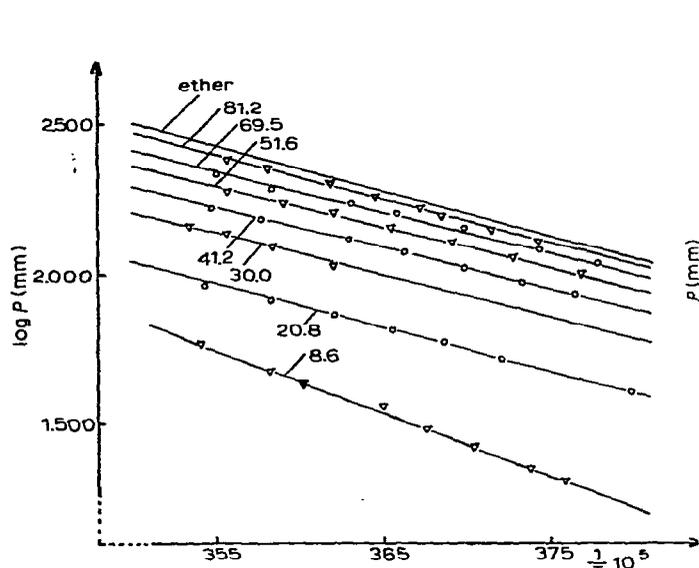


Fig. 5. Equititres entre -10° et 10° dans le binaire monoéthérate/éther.

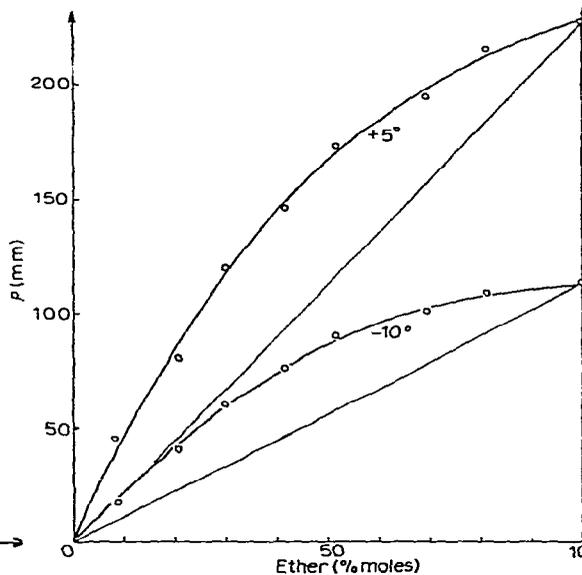


Fig. 6. Isothermes à -10° et +5° de ce binaire.

stantes de Trouton caractéristiques: 21 pour tert-Bu<sub>2</sub>Be et 20 pour le monéthérate. Ceci est caractéristique de composés non associés et non dissociés en phase vapeur.

Etant donné de plus que le diagramme des équilibres liquide-solide est caractéristique d'un monoéthérate non dissocié en phase liquide on peut en toute sécurité étudier séparément les systèmes tert-Bu<sub>2</sub>Be/monoéthérate et monoéthérate/éther. On en présente d'abord les propriétés thermodynamiques qui sont ensuite interprétées.

### Propriétés thermodynamiques des deux binaires

Les activités du constituant le plus volatil (pratiquement le seul volatil) ont été calculées directement à partir des tensions totales. Dans les deux cas l'activité du monoéthérate a été obtenue en utilisant la méthode d'interprétation graphique de Potier<sup>5</sup> qui met elle-même en oeuvre l'expression bien connue  $\log a_2 = -\int(x_2/x_1) \cdot d(\log a_1)$ . On ne donne dans la Fig. 7 que les activités à 5° pour les deux binaires. Il

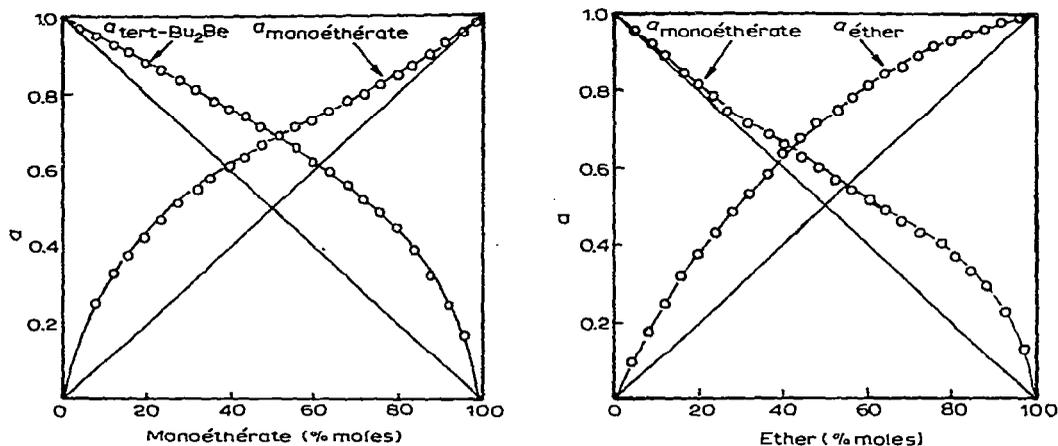


Fig. 7. Activités à +5° dans les 2 systèmes.

est aisé d'en déduire les potentiels chimiques d'excès  $\mu_i^E = R \cdot T \cdot \ln(\gamma \cdot i) = R \cdot T \cdot \ln(a_i/x_i)$  des constituants des binaires ainsi que les enthalpies libres d'excès  $G^E$ . Ces résultats sont reproduits dans la Fig. 8. On y constate que dans les deux cas toutes ces fonctions sont positives avec  $G^E$  inférieure à 200 cal/mole. Ceci ne peut correspondre qu'à des

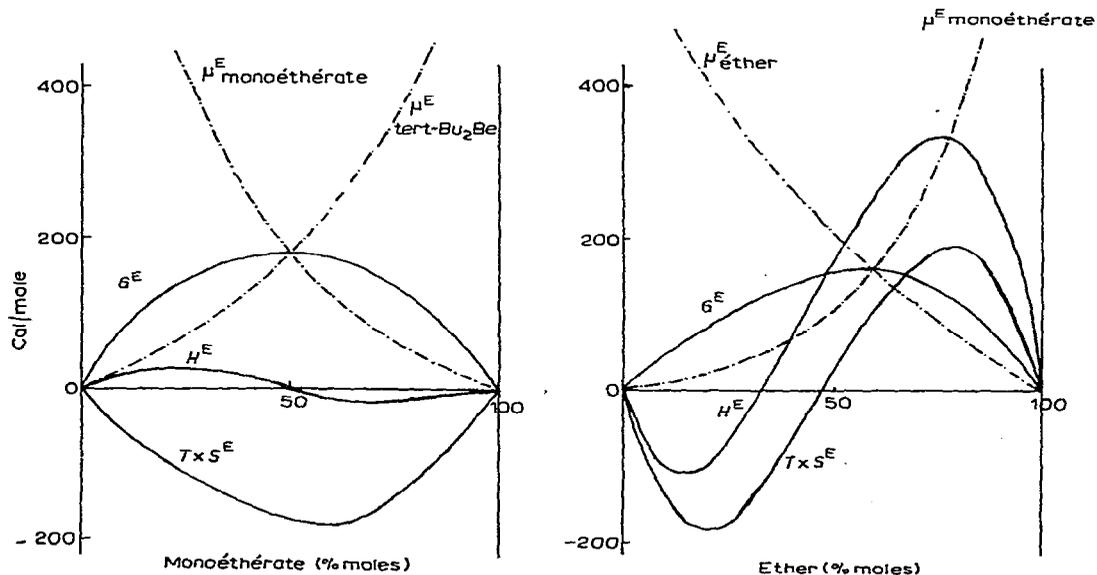


Fig. 8. Potentiels chimiques d'excès et enthalpies libres d'excès. Enthalpie de mélange dans les 2 systèmes.

solutions dont l'un des constituants se dépolymérise ou des solutions à interactions physiques dominantes.

Avec l'aide des potentiels chimiques pris à des températures différentes il est possible de calculer sans beaucoup de précision les enthalpies et entropies d'excès de ces solutions. La Fig. 8 reproduit les courbes ainsi obtenues.

Il est probable que les ordres de grandeur et les signes sont acceptables.

On constate alors que les solutions tert-Bu<sub>2</sub>Be/monoéthérate sont pratiquement athermes avec des écarts à l'idéalité d'origine entropique alors que les solutions monoéthérate/éther présentent une enthalpie de mélange (ou d'excès) qui passe par un minimum de -120 cal/mole, s'annule au voisinage de 35 % d'éther pour croître ensuite jusqu'à 340 cal/mole. Les courbes obtenues dans le deuxième cas sont du type eau/alcool ce qui semble impossible chimiquement.

### Interprétation des propriétés thermodynamiques

(1). *Théories utilisables.* L'interprétation de ces propriétés n'est habituellement tentée que dans un certain nombre de cas extrêmes qui sont les solutions idéales, les solutions à caractère chimique directeur (solutions idéales associées) et les solutions régulières (à entropie d'excès nulle) de Scatchard-Hildebrand<sup>6</sup> où l'on tient compte des volumes molaires des constituants et les solutions athermes (à enthalpie de mélange nulle) de Meyer<sup>7</sup>. Il est apparent que les deux types de solution étudiées sont difficiles à classer dans ces catégories quoique l'on puisse à la rigueur considérer la solution tert-Bu<sub>2</sub>Be/monoéthérate comme une solution atherme.

Il est plus correct de ce fait de traiter le problème d'une façon plus générale en considérant que les interactions dans ces solutions doivent être de types relativement simples et que *la théorie du modèle à potentiel moyen* de Prigogine, Bellemans, Englert-Chwoles<sup>8</sup>, qui combine les avantages principaux *du modèle cellulaire* des liquides de Lennard, Jones et Devonshire et de la théorie des *solutions conformes* de Longuet-Higgins leur est applicable.

Dans le cas où celle-ci ne serait pas applicable il ne resterait plus qu'à tenter une interprétation des écarts à des théories plus simples. La théorie de Prigogine aboutit dans le cas des solutions où il y a déformation de réseau par des molécules de tailles différentes à l'expression valable *dans le cas particulier des forces de dispersion*:

$$G^E(N_A \cdot N_B) = \Delta H_{v,A} \cdot (\frac{1}{3}\delta^2 + 9\rho^2) + \frac{1}{2}T \cdot (C_{p,A} - \frac{1}{4}C_{v,A}) \cdot \delta^2 - \frac{3}{2}R \cdot T \cdot \rho \cdot (\frac{1}{2}\delta + 5\rho) \quad (1)$$

$\delta$  est un paramètre d'interactions (différence entre les interactions AA et BB);  $\rho$  est un paramètre de taille (liant A et B);  $H_A$  et  $C_A$  sont respectivement les enthalpies de vaporisation et les chaleurs spécifiques du constituant de référence A. En toute rigueur  $\delta = (\varepsilon_{BB^*} - \varepsilon_{AA^*})/\varepsilon_{AA^*}$ ;  $\rho = (r_{BB^*} - r_{AA^*})/r_{AA^*}$ . Prigogine montre que dans l'hypothèse des états correspondants,  $\varepsilon_{BB^*}/\varepsilon_{AA^*} = T_B/T_A$  deux températures correspondantes, mais comme dans les états correspondants les entropies de vaporisation sont identiques pour les deux corps A et B on peut écrire<sup>9c</sup>:

$$\Delta S_{A,v} = \Delta H_{A,v}/T_A = \Delta H_{B,v}/T_B = \Delta S_{B,v}$$

et donc  $1 + \delta \neq \Delta H_{B,v}/\Delta H_{A,v}$ .

Par ailleurs  $(1 + \rho)^3 = V_B/V_A$  où  $V_B$  et  $V_A$  sont les volumes molaires de B et A aux températures correspondantes.

Toujours d'après le même auteur l'expression<sup>1</sup> n'est applicable que pour  $\rho < 0.07$  mais elle peut servir de test pour des études semi-quantitatives. Si réellement

on ne peut plus l'appliquer il ne reste plus qu'à se contenter de la théorie de Scatchard-Hildebrand (S-H).

(2). *Application de la théorie du potentiel moyen au système ditertiobutylberyllium/monoétherate.* Le fait que cette solution est proche d'une solution atherme interdit l'application de la théorie de S-H. En se référant à tert-Bu<sub>2</sub>Be (composé A):  $\delta=0.257$  et  $\rho > 0.101$  (puisque en toute rigueur il aurait fallu prendre  $V_A$  à 0° (p.ex.) et  $V_B$  à 90°, sa température correspondante).

Les seules données réellement manquantes sont les chaleurs spécifiques  $C_p$  et  $C_v$  du composé A. On peut en avoir un ordre de grandeur si l'on se souvient que pour la plupart des composés organiques la chaleur spécifique pondérale varie de 0.40 à 0.50. Dans ces conditions  $49 < C_p < 55$ . Si de plus on considère que  $C_p$  est peu différent de  $C_v$  cela donne  $37 < C_p - \frac{1}{4}C_v < 41$ . En se référant à 280° on obtient,  $G^E/(N_A \cdot N_B) = 867 + 355 - 54 = 1169$  et  $G_{\max}^E \approx 290$ . En se référant maintenant au monoétherate au lieu du beryllien pur,  $\delta = -0.204$ ,  $\rho = -0.0914$  et  $G^E/(N_A \cdot N_B) = 1220$ . Ces deux résultats indiquent que les constituants sont bien dans des états correspondants. La valeur expérimentale est  $G_{\max}^E = 185$  ce qui représente une erreur de 50% référée à l'expérience et de 30% référée au calcul. C'est un accord modéré mais ceci montre surtout qu'un modèle mettant en jeu le facteur de taille les forces de dispersion de la théorie du potentiel moyen et les chaleurs spécifiques des constituants suffit pour rendre compte en grandeur (semi-quantitative) et en signe des fonctions thermodynamiques propres à cette solution où il n'est donc pas question de faire intervenir des forces chimiques.

(3). *Application des théories au système monoétherate/éther.* Le cas de cette solution est différent puisqu'il est impossible d'ignorer la possibilité d'une réaction entre les deux constituants dû au caractère accepteur résiduel du monoétherate et au caractère donneur de l'éther. D'ailleurs cette fois l'enthalpie de mélange est caractéristique. Un calcul du même type que le précédent conduit à des résultats très peu satisfaisants puisque cette fois  $G_{\max}^E \approx 1950$  cal/mole pour une valeur expérimentale de 160. D'ailleurs il y avait peu de chance avec  $\delta = -0.32$  et surtout  $\rho = -0.255$ , trop important pour qu'il y ait accord.

La théorie de S-H qui conduit à l'expression :

$$G^E = (\delta_1 - \delta_2)^2 \cdot V_1^0 \cdot V_2^0 \cdot N_1 \cdot N_2 / (V_1^0 \cdot N_1 + V_2^0 \cdot N_2)$$

$$\delta_i = (\Delta H_i - R \cdot T) / V_i^0$$

donne une enthalpie libre d'excès de 90 cal/mole au voisinage de 60% mais ceci est bien inférieur à la valeur expérimentale. Ainsi dans ce deuxième cas les théories purement physiques par leur désaccord avec l'expérience n'ont fait que servir d'appoint à des observations qualitatives sur les solutions qui sont confirmées par l'existence du diétherate en phase solide. Il y a interaction chimique entre le monoétherate et l'éther.

La RMN apportera des renseignements supplémentaires sur ces interactions.

### III. MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

#### *Préparation du ditertiobutylberyllium et de son monoétherate*

(1). *Monoétherate.* C'est la préparation de Coates et Glockling<sup>3</sup> et de Head et coll.<sup>2</sup> qui a été systématisée par l'utilisation de BeCl<sub>2</sub> · 2 Et<sub>2</sub>O stoechiométrique. Le monoétherate beryllien est séparé par distillation sous vide dans des conditions qui

seront décrites ultérieurement. On prépare 40 g de produit par opération. Le produit contient  $49 \pm 2\%$  de tert-Bu<sub>2</sub>Be à comparer à 51–52 (Coates) et 55 (Head et coll.).

(2). *Ditertiobutylberyllium*. C'est la désétherisation du monétherate par BeCl<sub>2</sub> sec préconisée par Head et coll. Pour obtenir un produit très pur le rendement n'est que de 20%. Le produit obtenu est à  $99.4 \pm 1\%$  en poids.

### Techniques de mesure

Celles-ci sont relativement classiques mais les méthodes d'introduction et les cellules utilisées sont particulières du fait de la sensibilité extrême des produits manipulés.

*Analyse thermique*. Le dispositif d'analyse mixte à l'échauffement a été décrit par Chemouni, Maglione et Potier<sup>10</sup>. Les échantillons sont placés dans des tubes d'analyse thermiques que l'on scelle après préparation. Les Figs. 9 a et b représentent

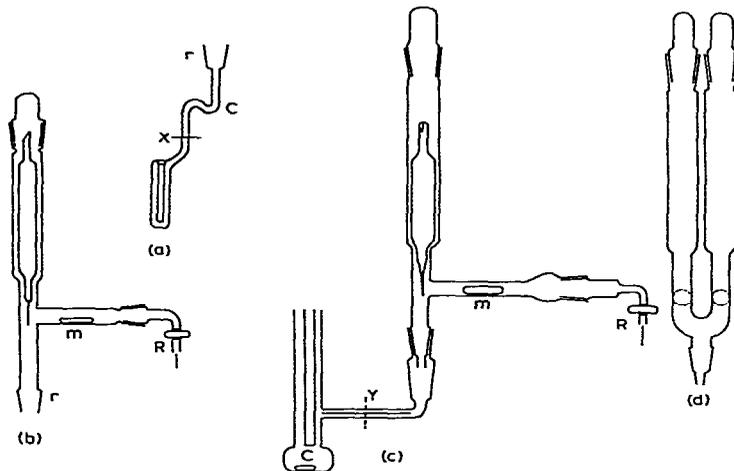


Fig. 9. Appareillage utilisé.

le tube d'analyse thermique (a) en début de préparation et l'appareil de transvasement (b). Le tube d'analyse thermique a un diamètre de 12 mm et une hauteur de 50 mm. Il est muni d'une tubulure latérale coudée et d'un rodage femelle. L'éther nécessaire est introduit pesé et gelé dans le tube que l'on adapte à l'appareil (b) par le rodage r. On établit le vide dans (b) par R. On casse la pointe de l'ampoule à étherate ou à tert-Bu<sub>2</sub>Be par le marteau magnétique m. On scelle en X. On pèse l'ampoule et la partie restante C.

*Tensions de vapeur*. Elles sont mesurées à l'aide d'un appareil "quasistatique" de Rodebush<sup>11,12</sup> modifiées par Fischer<sup>13</sup> adapté au présent problème des mesures à température ambiante par Lavina<sup>14</sup>. L'ensemble (C) de la Fig. 9 représente l'introducteur double vu de profil en (d). C est la cellule de Rodebush. Les ampoules contenant des quantités pesées d'éther et de tert-Bu<sub>2</sub>Be sont placées dans l'introducteur. On fait le vide dans le système et introduit le produit dans la cellule par des cassages successifs. On scelle en Y. Une pesée de l'appareil de transvasement permet de vérifier que tous les produits ont été introduits dans la cellule.

*Densité*. L'appareil utilisé a été décrit par Mascherpa<sup>4</sup>. Le remplissage se fait par distillation sous vide du produit.

## REMERCIEMENTS

Ce travail a été fait sous contrat DRME. L'un de nous (R.L.) remercie plus particulièrement cet organisme pour une subvention personnelle.

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 G. E. COATES, *Rec. Chem. Progr.*, 28 (1967) 3.
- 2 E. L. HEAD, C. E. HOLLEY ET S. W. RABIDEAU, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79 (1957) 3687.
- 3 G. E. COATES ET F. GLOCKLING, *J. Chem. Soc.*, (1954) 2526.
- 4 G. MASCHERPA, Thèse, Montpellier, 1965, no. d'ordre CNRS 361.
- 5 A. POTIER, *C. R. Acad. Sci. Paris*, (1965) 1080.
- 6 G. SCATCHARD, *Solubility of non-electrolytes*, Reinhold, New-York, 1950; J. H. HILDEBRAND, *Regular solutions*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1962.
- 7 K. H. MEYER, *Helv. Chim. Acta*, 27 (1944) 843.
- 8 I. PRIGOGINE, A. BELLEMANS ET A. ENGLERT-CHWOLES, *J. Chem. Phys.*, 24 (1956) 518.
- 9 I. PRIGOGINE, *The molecular theory of solutions*, Nijhoff, La Haye, 1957: (a), p. 215; (b), p. 43 et 46; (c), p. 207 et 208.
- 10 E. CHEMOUNI, M. H. MAGLIONE ET A. POTIER, en cours de publication.
- 11 W. H. RODEBUSH ET A. L. DIXON, *Phys. Rev.*, 26 (1925) 851.
- 12 E. F. FIOCK ET W. H. RODEBUSH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 48 (1926) 2522.
- 13 FISCHER, *Rev. Sci. Inst.*, 37 (1966) 717.
- 14 J. LAVINA, Thèse, Montpellier, 1969.

*J. Organometal. Chem.*, 21 (1970) 9-19