

Les propriétés endochroniques de la thiotimoline resublimée

d'Isaac Asimov

La corrélation entre la structure des molécules organiques et leurs diverses propriétés physiques et chimiques a, ces dernières années, éclairé d'un jour nouveau le mécanisme des réactions organiques, notamment les théories de résonance et de mésomérisme qui ont vu le jour au cours de ces dix dernières années. Dans ce contexte, la solubilité des composés organiques dans différents solvants est devenue particulièrement intéressante à l'occasion de la découverte récente de la nature endochronique de la thiotimoline.

Il est bien connu que la solubilité des composés organiques dans les solvants polarisés tels que l'eau est accentuée par la présence sur les noyaux d'hydrocarbure de radicaux hydrophiles – c'est-à-dire attirés par l'eau – tels que les radicaux hydroxy ($-OH$), amino ($-NH_2$), ou acide sulfonique (SO_3H). Lorsque les caractéristiques physiques de deux composés donnés – particulièrement le degré de subdivision de la matière – sont les mêmes, le temps de solution, exprimé en secondes par gramme de matière par millilitre de solvant, décroît avec le nombre de radicaux hydrophiles présents. Le catéchol, par exemple, avec deux radicaux hydroxy sur le noyau de benzène, se dissout nettement plus rapidement que le phénol, avec un seul radical hydroxy sur le noyau. Feinschreiber et Hravlek, dans l'étude qu'ils ont faite de ce problème, ont soutenu qu'au fur et à mesure que l'hydrophile augmente, le temps de solution approche de zéro. Cette analyse a été en partie infirmée lorsqu'on a découvert que le composé thiotimoline se dissolvait dans l'eau au rythme de 1 g/ml en *moins* 1,12 seconde. En d'autres termes, il se dissout *avant* d'entrer en contact avec l'eau.

Des publications antérieures émanant de ces laboratoires indiquent que la thiotimoline contient au moins quatorze radicaux hydroxy, deux radicaux amino et un radical acide sulfonique. La présence d'un radical nitro ($-NO_2$) n'a pas encore été confirmée, et il n'existe aucune donnée sur la nature du noyau d'hydrocarbure, bien que l'existence d'une structure au moins en partie aromatique semble acquise.

L'endochronomètre. Les premières tentatives faites pour mesurer quantitativement le temps de solution de la thiotimoline se révélèrent très difficiles en raison de la nature très négative de la valeur. Le produit ayant pour caractéristique de se dissoudre avant d'entrer en contact avec l'eau, la tentation était forte, naturellement, de retirer l'eau après la solution et avant l'addition. Heureusement pour la loi de conservation de l'énergie, ces tentatives se révélèrent toujours infructueuses, car la solution ne se faisait que si l'eau était effectivement ajoutée par la suite. La question se pose aussitôt, bien sûr, de savoir comment la thiotimoline peut « savoir » à l'avance si l'eau sera, en fin de compte, ajoutée ou non. Bien que ce problème ne soit pas à proprement parler du ressort des chimistes que nous sommes, qu'il nous soit permis de rappeler qu'au cours de l'année passée on a publié de nombreux ouvrages sur les problèmes psychologiques et philosophiques posés par ce phénomène.

La difficulté de l'expérience réside néanmoins dans le fait que le temps de solution varie dans des proportions considérables suivant l'état d'esprit de l'expérimentateur. Un moment d'hésitation – même imperceptible – lors de l'addition de l'eau réduit le temps négatif de solution jusqu'à le rendre parfois impossible à déceler. Pour éviter cela, un appareil a été mis au point dont la conception générale a été décrite dans une

publication antérieure. Cet appareil, appelé endochronomètre, est constitué d'une cellule de 2 cm³ dans laquelle on met la quantité désirée de thiotimoline en veillant à ce qu'une petite cavité située au fond de la cellule de solution (1 mm de diamètre interne) soit bien remplie. On adapte sur la cellule une micropipette à pression automatique contenant un volume spécifique de solvant. Cinq secondes après la fermeture du circuit, ce solvant est automatiquement introduit dans la cellule, contenant la thiotimoline. Pendant toute la durée de l'expérience, un rayon de lumière est dirigé sur la petite cavité décrite ci-dessus, et au moment précis où le produit se dissout, le passage de la lumière n'est plus entravé par la présence de la thiotimoline à l'état solide. Le moment de solution – enregistré par une cellule photo-électrique lors du passage du rayon lumineux – et le moment où le solvant est ajouté peuvent tous deux être déterminés avec une précision supérieure à 0,01 %. Si la première valeur est soustraite de la seconde, on obtient le temps de solution (T).

L'expérience a lieu du début jusqu'à la fin dans une chambre spéciale maintenue par thermostat à la température de 25°C, + ou – 0,01 C.

TABLEAU 1
« T » MOYEN

Stade de purification	(12 observations)	« T » extrêmes		Marge d'erreur
Après isolation	– 0,72	– 0,25	– 1,01	34,1
1 ^{re} cristallisation	– 0,95	– 0,84	– 1,09	9,8
2 ^e cristallisation	– 1,05	– 0,99	– 1,10	4,0
3 ^e cristallisation	– 1,11	– 1,08	– 1,13	1,8
4 ^e cristallisation	– 1,12	– 1,10	– 1,13	1,7
1 ^{re} resublimation	– 1,12	– 1,11	– 1,13	0,9
2 ^e resublimation	– 1,122	– 1,12	– 1,13	0,7

Pureté de la thiotimoline. L'extrême précision de cette méthode met en lumière les inégalités dues à la présence d'infinies impuretés dans la thiotimoline. (Puisque aucune méthode de synthèse de cette substance en laboratoire n'a été mise au point, elle peut être obtenue pratiquement en l'isolant soigneusement de sa source naturelle, l'écorce du *Rosacea Karlsbadensis Rufo.*) On s'est, par conséquent, efforcé de purifier la substance au moyen de cristallisations répétées par eau conductible – bidistillée dans un appareil entièrement en étain – et de sublimations finales. Le tableau 1 présente une comparaison des temps de solution (T) aux différents stades du processus de purification.

Il ressort de l'étude du tableau I que si l'on veut prétendre à un minimum de précision dans les estimations quantitatives, il est indispensable d'utiliser de la thiotimoline purifiée selon la méthode décrite plus haut. Après la seconde resublimation, par exemple, la marge d'erreur, même sur un total d'une douzaine d'estimations, tombe en-dessous de 0,7 % – les valeurs extrêmes étant – 1,119 seconde et – 1,126 seconde. Dans toutes les expériences décrites ci-dessous, on a utilisé de la thiotimoline ainsi purifiée.

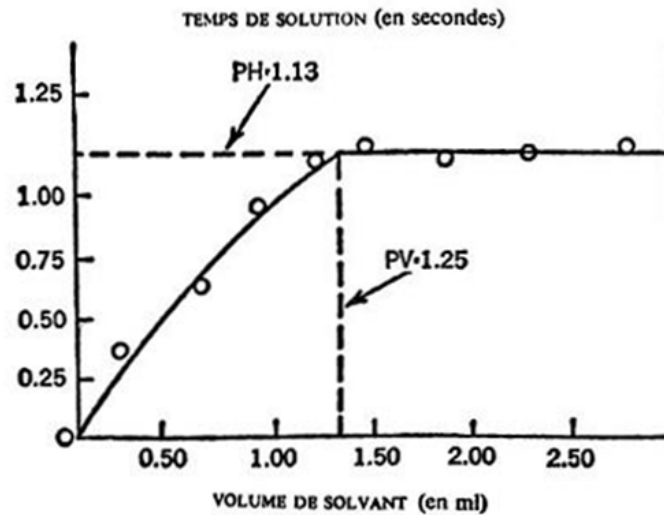


Figure 1

Relation entre temps de solution et volume de solvant. Comme on pouvait s'y attendre, les expériences ont montré qu'une augmentation du volume du solvant permettait à la thiotimoline de se dissoudre plus rapidement, autrement dit avec un temps de solution de plus en plus négatif. D'après la figure 1, cependant, on peut voir que cet accroissement des propriétés endochroniques se stabilise rapidement une fois qu'on a atteint un volume de solvant égal approximativement à 1,25 ml. Cet effet de plateau intéressant est apparu à des volumes divers chez tous les types de solvants utilisés dans ces laboratoires, de même que dans tous les cas le temps de solution approche de zéro au fur et à mesure que le volume de solvant décroît.

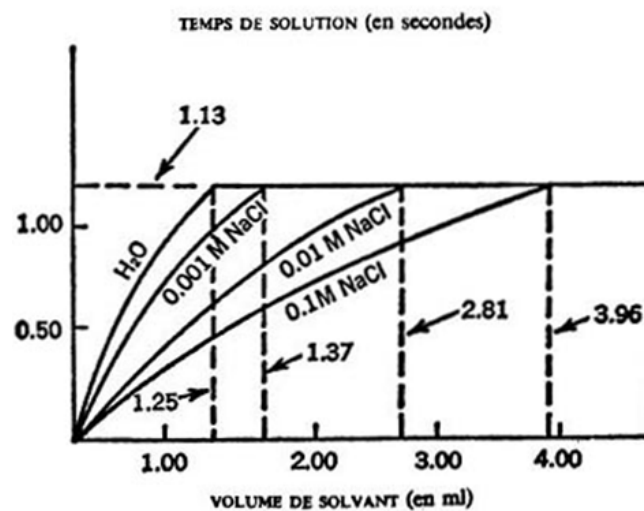


Figure 2

Relation entre le temps de solution et la concentration d'un ion donné. La figure 1 montre l'effet qu'a le volume du solvant – quand le solvant est constitué de concentrations variables de chlorure de sodium – sur le temps de solution (T). On remarquera que, bien que dans chaque cas le volume auquel ce plateau est atteint diffère très sensiblement suivant la concentration, les hauteurs de plateau sont constantes (– 1,13). Le volume auquel il est atteint, qu'on appellera le volume de plateau (VP), décroît au fur et à mesure que la concentration de chlorure de sodium

devient plus faible, approchant du VP de l'eau au fur et à mesure que la concentration de NaCl approche de zéro. Il est par conséquent évident qu'une solution de chlorure de sodium de concentration inconnue peut être très précisément caractérisée par la détermination de son VP, quand d'autres sels font défaut.

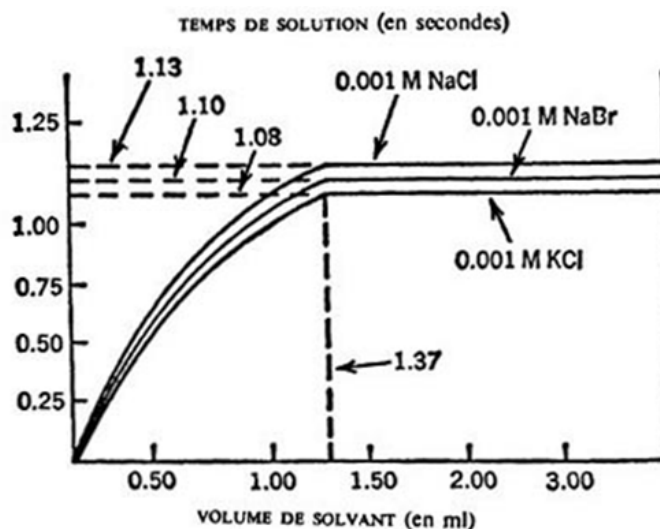


Figure 3

L'utilité du VP s'étend à d'autres ions également. La figure 3 donne les courbes endochroniques pour les solutions 0,001 moles de chlorure de sodium, de bromure de sodium, et de chlorure de potassium. Ici le VP est égal dans chaque cas, dans les limites de l'erreur expérimentale, puisque dans chaque cas les concentrations sont égales – mais les hauteurs de plateau, elles, sont différentes. La première conclusion que l'on tire de ces résultats expérimentaux est que la HP est caractéristique de la nature des ions présents dans la solution, alors que le VP est caractéristique de la concentration de ces ions. Le tableau II donne les valeurs de hauteur de plateau et de volume de plateau pour une grande variété de sels à concentration égale, pris séparément.

TABLEAU II

<i>Solvant (Solutions de sels dans une concentration de 0,001 moles)</i>	<i>Hauteur de plateau (HP) en secondes</i>	<i>Volume de plateau (VP) en millilitres</i>
Eau	— 1,13	1,45
Solution de chlorure de sodium ..	— 1,13	1,37
Solution de bromure de sodium ..	— 1,10	1,37
Solution de chlorure de potassium.	— 1,08	1,37
Solution de sulfate de sodium ...	— 0,72	1,59
Solution de chlorure de calcium .	— 0,96	1,59
Solution de chlorure de magnésium	— 0,85	1,59
Solution de sulfate de calcium ...	— 0,61	1,72
Solution de phosphate de sodium .	— 0,32	1,97
Solution de chlorure ferrique	— 0,29	1,99

La variation la plus intéressante du tableau II est celle du VP par rapport au type de valence du sel présent. Dans le cas des sels contenant des paires d'ions monovalents –

c'est-à-dire le chlorure de sodium, le chlorure de potassium et le bromure de sodium – le VP est constant pour tous. C'est également vrai des sels contenant un seul ion monovalent et un ion bivalent, tels que le sulfate de sodium, le chlorure de calcium et le chlorure de magnésium. Le VP, bien que le même pour les trois, est très différent de ceux de la première série. Le VP est donc apparemment fonction de la force ionique de la solution.

Cet effet se manifeste également sur la hauteur de plateau, bien que moins régulièrement. Dans le cas d'ions monovalents, tels qu'on en trouve dans les trois premiers sels du tableau II, la HP est assez proche de celle de l'eau elle-même. Elle baisse dans des proportions considérables lorsqu'il y a présence d'ions bivalents, tels qu'on en trouve dans le sulfate ou le calcium. Et lorsqu'il y a présence d'ions de phosphate ou d'ions ferriques trivalents, la valeur tombe au quart de ce qu'elle est dans l'eau.

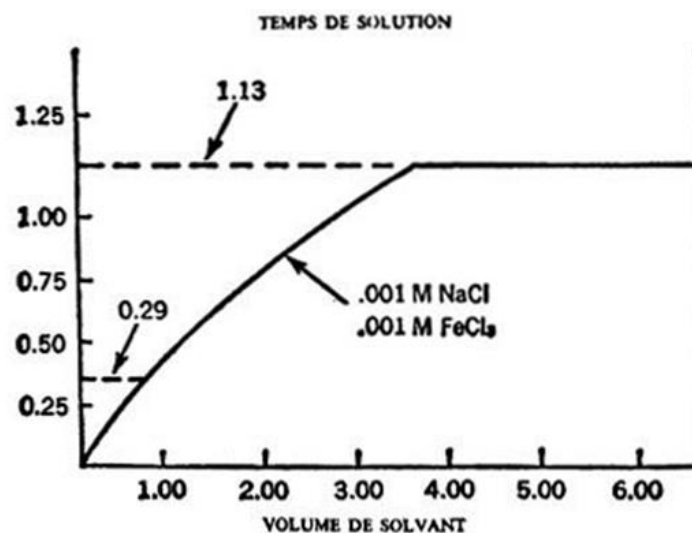


Figure 4

Temps de solution et mélange d'ions. Les expériences actuellement en cours dans ces laboratoires portent sur la question extrêmement importante de la variation de ces propriétés endochroniques de la thiotimoline lorsqu'il y a mélange d'ions. L'état actuel de nos recherches ne nous permet pas de tirer des conclusions très générales, mais au vu de nos travaux préliminaires, il y a tout lieu d'espérer que les méthodes d'analyse endochroniques seront appelées à se développer. Ainsi, dans la figure 4, nous avons une courbe endochronique correspondant à un solvant composé d'un mélange de chlorure de sodium de 0,001 mole et de chlorure ferrique de 0,001 mole. Ici l'on remarquera deux modifications très nettes de la courbe : la première correspond au temps de solution de -0,29, et la seconde à celui de -1,13. Ces temps de solution sont respectivement les HP caractéristiques du chlorure ferrique et du chlorure de sodium (voir le tableau II). La hauteur de plateau d'un sel donné ne paraît donc pas affectée par la présence d'autres sels.

Il n'en va pas de même pour le VP, toutefois, et c'est vers une élucidation quantitative de la variation du VP avec des impuretés dans le solvant que nous dirigeons à présent nos efforts.

Résumé. L'étude des qualités endochroniques de la thiotimoline a montré que :

(a) Il est indispensable de purifier soigneusement la matière si l'on veut obtenir des résultats quantitatifs.

(b) Une augmentation du volume de solvant entraîne une augmentation du temps de solution jusqu'à une valeur constante qu'on appelle la hauteur de plateau (HP), pour un volume de solvant qu'on appelle le volume de plateau (VP).

(c) La valeur de la HP est caractéristique de la nature des ions contenus dans le solvant. Elle varie avec la force ionique de la solution mais ne varie pas avec l'addition d'autres ions.

(d) La valeur du VP est caractéristique de la concentration des ions contenus dans le solvant. Elle reste constante pour différents ions lorsque la force ionique de la solution reste inchangée, mais varie très sensiblement avec l'addition d'autres variétés d'ions.

En conclusion, il apparaît que les méthodes endochroniques constituent une méthode rapide – de l'ordre de deux minutes ou moins – et précise – la marge d'erreur est inférieure à 0,1 % – d'analyse des matières inorganiques solubles dans l'eau.

BIBLIOGRAPHIE

P. Krum et L. Eshkin, *Journal of Chemical Solubilities*, 27,109-114, (1944), « De la solubilité anormale de la thiotimoline ».

E. J. Feinshreiber et Y. Hravlek, *Journal of Chemical Solubilities*, 22-57-68 (1939), « Vitesses de solution et radicaux hydrophiles ».

P. Krum, I. Eshkin et O. Nile, *Annals of Synthetic Chemistry*, 115-1122-1145 ; 1208-1215 (1945), « Structure de la thiotimoline, 1^{re} et 2^e partie ».

G. H. Freudler, *Journal of Psychochemistry*, 2,476-488 (1945), « Initiative et détermination : sont-elles influencées par le régime alimentaire ? Une étude fondée sur la solubilité de la thiotimoline. »

E. Harley-Short, *Philosophical Proceedings and Reviews*, 15, 125-197 (1946), « Déterminisme et libre-arbitre. L'application de la solubilité de la thiotimoline à la dialectique marxiste. »

P. Krum, *Journal of Chemical Solubilities*, 29, 818-819 (1946), « Un appareil destiné à la mesure quantitative de la vitesse de solution de la thiotimoline ».

A. Roundin, B. Lev et V. J. Prutt, *Proceedings of the Society of Plant Chemistry*, 80, 11-18 (1930), « Produits naturels isolés des plantes de la famille *Rosacea* ».

Tiotimolin kak Ispitatel Marksciikoy dilektiti B. Kreschiatika – *Journal Naouki i Sovetskoy Ticorii*, vol. 11, n°3.

Philosophia Neopredelennosti i tiotimolin, Molvinski Pogost i Z. Brikalo. *Mir i Kultura*, vol. 2, n°31.