CHIMIE PHYSIQUE

STRUCTURE DES ATOMES. RADIOACTIVITÉ

Les gerbes au point de vue expérimental ; Auger P. (*J. Phys.*, 1940, **1**, 173-180). — Examen de la théorie des gerbes et de leurs caractères généraux en rapport avec les théories de l'interaction des rayonnements de grande énergie avec la matière.

Les groupes de protons émis lors du bombardement des substances hydrogénées par les rayons du polonium. II ; Tsien S. T. (*J. Phys.*, 1940, **1**, 103-111). — Dans la diffusion des particules α par les noyaux d'hydrogène, le rapport de la section efficace expérimentale à celle calculée d'après la théorie de Rutherford suit une variation périodique en fonction de l'énergie des particules α ; il reste plus grand que l'unité même lorsque le parcours $R\alpha = 1{,}2$ cm, ce qui conduit à une grande distance d'interaction nucléaire d'environ 8.10^{-13} cm entre $^4_2$He et $^1_1$H. La variation angulaire de la section efficace montre que les moments orbitaux $l = 0$ et $l = 1$ de $^4_2$H sont également importants dans la diffusion étudiée. On a comparé les résultats obtenus sur les groupes de proton avec ceux d'autres auteurs et on a discuté la grande distance d'interaction. D'après les données expérimentales, $^5_2$He pourrait exister à l'état stable, la limite supérieure de sa masse étant dans ce cas de 5,0124 ; $^5_3$Li serait instable. L'auteur discute ses résultats à la lumière des théories de Mott, de Beck et de Bethe et suggère une explication de l'existence des groupes de protons.

Une méthode de préparation de sources de neutrons ayant une activité de longue durée ; Polessitski A. et Ratner A. (*C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 1939, **24**, 250). — On remplace, comme source de particules α agissant sur Gl, le radon, dont la période est courte, par Ra ou RdTh, intimement mêlés à Gl. Pour cela, une solution de sel de Ra ou RdTh est mélangée à une solution de Cl_2Gl et à de la poudre fine de Gl. On agite avec une solution ammoniacale (additionnée de SO_4Na_2 dans le cas de Ra). Le précipité, séché, est calciné à 300° et introduit dans un tube métallique doré qu'on soude. L'intensité de ces sources de neutrons, comparée à la source usuelle Rn + Gl, est 0,8 dans le cas de Ra et 1,2 dans le cas de RdTh ; elle se maintient constante durant un temps long. (Anglais.)

Dispersion des photoneutrons obtenus à partir du deutérium, par les noyaux atomiques des éléments lourds ; Goloborodko T. et Leipunski A. (*C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 1939, **25**, 7-8). — Les photoneutrons sont produits par l'action de 125 mg de RaTh placés dans une ampoule au centre d'une sphère de laiton contenant 50 cm³ de OD_2 à 99,6 0/0. Ils agissent sur un diffuseur à éléments lourds (Mn à Bi). Les impacts comptés au compteur Geiger-Müller, avec et sans diffuseur, permettent de déterminer la « section efficace » σ. On retrouve les fluctuations déjà constatées avec les éléments légers (de H à Ca), et encore inexpliquées ($\sigma \times 10^{24}$ varie de, $3{,}6 \pm 0{,}3$ à $8{,}4 \pm 0{,}8$ suivant l'élément considéré). (Anglais.)

Radiation diffuse des neutrons par le cyclotron ; Alkhasov D., Kurtchatov I., Mestcherjakov M. et Roukavichnikov A. V. (*C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 1939, **24**, 32-33). — La radiation des neutrons est augmentée par l'élévation de la pression de deutérium dans la chambre ; en même temps le flux de deutons dirigé vers la cible de lithium diminue jusqu'à disparition presque complète. L'intensité du flux de neutrons, dans ces conditions, ne dépend presque pas du champ magnétique, si la résonance de haute fréquence est maintenue avec une précision suffisante. Il paraît possible de construire un cyclotron avec des aimants plus faibles et des dimensions plus petites, ayant un fort rendement en neutrons. C'est seulement le long de la fente entre les électrodes que l'on doit assurer à l'aimant des dimensions appropriées. (Français.)

Observations sur la désintégration des noyaux de l'uranium à l'intérieur de l'émulsion de plaques photographiques à couche épaisse, bombardés par des neutrons ; Idanoff A. P. et Myssowsky L. W. (*C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 1939, **25**, 9-10). — Des plaques à émulsion spéciale à couche épaisse (50 μ) contenant de l'uranyle sont bombardées par les neutrons venant d'un cyclotron. On observe, après développement, d'une part les trajets de particules α de l'uranium, d'autre part des traces plus épaisses et plus longues, attribuées au recul de noyaux d'uranium désintégrés par les neutrons. La comparaison des traces donne pour le parcours des noyaux désintégrés 3,6 cm (dans l'air) et exceptionnellement 4 cm (1 cas sur 1000). Grandeur de la section efficace 10^{-24} cm². (Français.)

Sur le ralentissement des ions lourds dans la matière : application à la rupture de l'uranium ; Havas P. (*J. Phys.*, 1940, **1**, 146-154). — L'auteur discute les processus intervenant dans le ralentissement des ions lourds de grande vitesse traversant une couche de matière. Après avoir examiné le sort de la couche électronique à la suite d'un processus de choc ou de rupture nucléaire, l'auteur estime que la capture radiative d'électrons K est suffisamment probable pour être observable dans le cas des produits de la rupture de l'uranium ; cependant le processus de ralentissement est principalement sous la dépendance des processus de capture non radiatifs. La neutralisation de l'ion lourd par ces phénomènes se traduit par des formules de ralentissement quantitativement différentes de celles valables pour des rayons α ou H et qui conduisent à un straggling très considérable. Ces formules fournissent une explication des observations de Thibaud et Moussa et de F. Joliot sur les parcours des particules lourdes.

Sur le mécanisme de l'émission secondaire d'électrons par des surfaces composites ; Timofeyev P. V. (*C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 1939, **25**, 11-15). — L'auteur suppose que l'importante émission secondaire par des émetteurs complexes (type oxygène-césium), est due surtout à l'extraction d'électrons hors de l'émetteur par des charges positives (ions) formées à la surface pendant le bombardement par les électrons primaires. L'intensité de l'émission secondaire est déterminé par le temps T de la recombinaison des ions positifs et le nombre moyen K d'électrons extraits par un ion positif dans l'unité de temps. K et T dépendent eux-mêmes de la conductivité de la couche intermédiaire. (Anglais.)

Energie des électrons de conversion produits dans la transformation des isomères du brome ; Roussinow L. I. et Yusephovich A. A. (*C. R. Acad. Sc.*

U. R. S. S., 1939, **24**, 129-130). — Au moyen d'un spectrographe magnétique pourvu d'un compteur de Geiger-Müller, on a étudié la radiation d'électrons émis par l'isomère radioactif du brome dont la demi-période est 4,5 heures. Le nombre des électrons est compté et leur énergie calculée d'après les dimensions et les caractéristiques de l'appareil. Les résultats mettent en évidence, outre une conversion sur le niveau *K*, avec une énergie 33,5 ± 2 Ke*V*, également une conversion sur le niveau *L* avec une énergie 46,5 ± 3 Ke*V*. (Anglais.)

Sur la possibilité de formation de noyaux à radioactivité α dans la désintégration du radiochlore ; Dmitriev N. N., Petrzak K. A. et Perfilov N. A. (*C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 1939, **23**, 622-624). — Une telle possibilité, indiquée par Libby, Peterson et Latimer (*Phys. Rev.*, 1939, **48**, 571) suivant le processus : $Cl^{37} + n^1 \rightarrow Cl^{38}$; $Cl^{38} \rightarrow \beta + A^{38}$; $A^{38} \rightarrow He^4 + S^{34}$ (stable), présentant un grand intérêt théorique, sa confirmation expérimentale a été tentée. Cl, sous forme Cl_4ClNa, chloroforme ou chlorures de Cu, a été irradié par des neutrons, soit lents, soit rapides. Les particules lourdes éventuellement émises ont été comptées en chambre d'ionisation de Wynn-Williams ou en chambre Wilson à basse pression. Avec aucun type de neutrons, même si le décompte commence immédiatement après l'irradiation, on n'a jamais observé de particules α supplémentaires, même de parcours inférieur à 2 mm, résultant de la désintégration du radiochlore. L'argon A^{38} formé est donc stable. L'existence d'un isomère A^{38} radioactif reste à établir. Si l'existence d'un « double » spectre β du radiochlore est confirmée, elle n'est donc pas en relation avec la formation de 2 isomères différents A^{38}. (Anglais.)

Le spectre β du radium E ; Solomon J. (*J. Phys.*, 1940, **1**, 161-163). — Examen critique de différentes théories de la désintégration en prenant comme exemple celle du radium *E*.

Structure des spectres de rayons β et masse du neutrino ; Sliv L. A. (*C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 1939, **24**, 34-37). — En vue de corriger la formule de Konopinski-Uhlenbeck relative à la distribution de l'énergie des électrons émis, pour tenir compte de son écart avec les données expérimentales dans la région voisine de la limite supérieure du spectre, l'auteur propose une formule où figure le rapport entre la masse du neutrino et celle de l'électron. Le meilleur accord avec les données expérimentales est réalisé si ce rapport est pris égal à 1. La forme prise par la formule rend alors compte convenablement de la durée de vie des éléments à radioactivité β et de la probabilité de capture d'un électron K par le noyau. (Anglais.)

La nature des rayons ultrapénétrants ; Barnothy J. (*J. Phys.*, 1940, **1**, 197-200). — Diverses recherches ont montré que dans les grandes profondeurs, aussi bien qu'au niveau de la mer dans une direction horizontale, l'intensité du rayonnement cosmique décroît très rapidement si l'on place quelque cm de plomb entre les compteurs Geiger-Muller ; mais pour des couches plus épaisses de Pb, l'intensité augmente à nouveau. On estime en se basant sur divers essais que ce phénomène peut être interprété en supposant qu'un rayonnement non ionisant, très probablement composé de neutrinos et de neutrons, produit dans le plomb des mésotons qui ont un parcours d'environ 20 cm.

Volcanisme et chimie nucléaire. II ; Noetzlin M. (*J. Phys.*, 1940, **1**, 123-132). — Dans un précédent article (*c. f. Bull. Soc. Chim.*, 1939, **6**, **C**, **P.**, 313), l'auteur a proposé une explication du volcanisme tirée de la chimie nucléaire et faisant intervenir les réactions nucléaires macroscopiques par chaînes de neutrons. Il examine, ici, les résultats thermiques et mécaniques qui découlent d'une telle réaction, et emprunte à la chimie nucléaire d'une part, et à la géologie d'autre part, les quelques données expérimentales qu'elles peuvent fournir pour tenter l'application de la théorie à un cas pratique.

Assimilation d'éléments radioactifs par les plantes ; Baranov V. I. (*C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 1939, **24**, 951-954). — L'influence optimum sur la croissance est obtenue avec des doses de divers éléments radioactifs qui correspondent à la désintégration d'un même nombre d'atomes dans le même temps.

La concentration des éléments radioactifs dans les tissus végétaux est beaucoup plus grande que dans le milieu nutritif (5,8 à 160 fois suivant l'élément et la nature du végétal). Elle est plus grande dans les organes aériens que dans les racines. Cette concentration dans les organes aériens diminue beaucoup si la dose optimum est dépassée. (Anglais.)

PROPRIÉTÉS DES ATOMES — POIDS ATOMIQUES

Note sur l'efficacité des processus de séparation des isotopes par diffusion thermique ; Westhaver J. W. et Brewer A. K. (*J. Chem. Physics*, 1940, **8**, 314-316).

Les spectres L d'émission et d'absorption du thorium et ses niveaux caractéristiques ; Cauchois Mlle Y. et Allais Mlle M. L. (*J. Phys.*, 1940, **1**, 44-50). — Etude précise d'ensemble sur le spectre d'émission L du thorium comprenant la mesure de toutes les raies fortes, la mise en évidence de nombreuses raies faibles de dipôles, quadrupôles ou interdites, ainsi que de nombreux « satellites » avec la précision que permet leur intensité. Les auteurs ont effectué une étude spéciale des émissions intéressant les niveaux $P_{-}(P_I.P_{II}.P_{III}$ et $P_{IV}\ P_V)$ de cet atome. Ils ont analysé les discontinuités d'absorption et leurs structures intimes et ont déterminé les valeurs énergétiques de tous les niveaux du thorium qui prennent part aux émissions X normales. Ces valeurs qui diffèrent sensiblement de celles admises jusqu'ici (jusqu'à 25 V, 30 0/0 sur certain niveaux) pourront servir entre autres dans l'interprétation des spectres corpusculaires des éléments lourds.

Nouvelles mesures sur les spectres d'émission L de Lu 71 et Yb 70. Emissions hors diagramme γ_9 et β_{14} ; Allais Mlle M. L. (*C. R.*, 1941, **212**, 123-126). — Les mesures ont été faites sur un mélange en proportions voisines d'oxydes de Lu et de Yb l'émission électronique nécessaire à l'excitation du rayonnement étant produite par un filament Ni-Cr recouvert d'une couche mince de OBa. Les clichés présentent deux anomalies : d'une part, bande floue adjacente à la raie β_2 du côté des grandes longueurs d'onde avec deux maxima bien nets, d'autre part deux raies assez empâtées encadrant γ_1. Ces anomalies se rapprochent des émissions hors diagrammes γ_9 et β_{14} particulières aux terres rares, résolues par Coster (*Phil. Mag.*, 1922, **44**, 546) jusqu'aux éléments 67 et 68. Il est probable qu'il s'agit d'émissions de même nature.

Les spectres M et N du palladium et de l'argent. Les spectres N et O de l'or dans le domaine

de 90 à 200 Å ; Sauvenier H. (*J. Phys.*, 1940, **1**, 63-67). — L'étude des spectres de Pd, Ag, et Au dans le domaine intermédiaire a permis à l'auteur d'obtenir des raies fortement élargies par effet Auger ainsi que les bandes d'electrons libres de ces métaux. La mesure de la largeur de ces dernières permet de rendre compte des propriétés électriques de ces éléments ainsi que des propriétés paramagnétiques de Pd. Il a aussi obtenu une meilleure estimation de la valeur du potentiel moyen interne de ces métaux.

MOLÉCULES. STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES MOLÉCULES

A propos d'une nouvelle table périodique des éléments chimiques ; Pinilla J. (*Anales Fisica y Quimica*, 1940, **36**, 227-228). — Quelques remarques sur le tableau périodique des éléments chimiques de Guzman J. (*Anales Fisica y Quimica*, 1939, **35**, 104).

A propos d'une nouvelle table périodique des éléments chimiques ; Sellès E. (*Anales Fisica y Quimica*, 1940, **36**, 229-232). — Etude critique du tableau périodique des éléments chimiques de Guzman J. (*Anales Fisica y Quimica*, 1939, **35**, 104).

Sur les états énergétiques des électrons de valence dans quelques métaux. I La nature des anomalies du zinc et sa structure électronique dans les états condensés ; Satô M. (*Sc. rep. Tohoku*, 1939, **28**, 143-196). — Etude des états énergétiques des électrons de valence de Zn associés aux niveaux d'énergie E_1 E_2 et E_3 dans la masse de ce métal. Les niveaux peuvent être représentés par les formules : $E_1 = (4s, 4p)(4s, 5p)^5 D_{4,3,2,1,0}$; $E_2 = (4s, 4p)(4s, 4d)^5 P_{3,2,1}$; $E_3 = (4s, 5p)(4s, 9p)^3 P_{1,2,3}$. Les anomalies de Zn sont dues à la transition électronique entre les composants adjacents de la structure fine d'un niveau cristallin. De même, les états énergétiques des atomes de Zn à l'état fondu sont étudiés à propos de la chaleur spécifique, de la chaleur de vaporisation, de la tension superficielle et de la chaleur de fusion. Enfin, l'effet des forces internes sur les températures anomales, telles que le point de fusion et la température de recristallisation, est attribué à la variation de grandeur de l'intervalle de structure fine de E_2, tandis que leur effet sur l'absorption sélective de la lumière et sur la vitesse de dissolution de Zn dans les acides serait dû à la variation de distance énergétique entre E_2 et E_3.

Les liaisons entre métaux, comme liaisons par valences ; Deilinger U. (*Z. Elektrochemie*, 1940, **46**, 402-403). — Les liaisons entre atomes métalliques sont des liaisons par valences secondaires, si on définit celles-ci, non d'après les quantités de chaleur mises en jeu, mais par le fait qu'elles ne produisent pas une saturation interne des valences atomiques.

Sur les formules électroniques de la double liaison et de la triple liaison ; Ismaïlski W. A. (*C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 1939, **23**, 658 662). — Propositions pour la formulation électronique graphique dans diverses particularités de structures : électrons isolés, liaison de coordinence simple, doublet libre ou « actif », liaison ionisée, polarité de liaison, liaisons doubles ou triples, systèmes conjugués, isostères, isomères nitriles-isonitriles, etc La méthode de représentation est basée sur la combinaison de points, de traits et d'arcs, dont la position relative caractérise diverses particularités. (Français.)

Extension de la théorie de coordination. I. Configuration de composés simples d'éléments typiques ; Tsuchida R. (*Bull. Chem. Soc. Japan*, 1939, **14**, 101-106). — Mémoire théorique. (Anglais.)

Sur l'histoire des recherches relatives à l'allotropie du phosphore et du soufre ; Schaum K. (*Z. Elektrochemie*, 1940, **46**, 228-231). — L'attention est attirée spécialement sur les recherches récentes concernant les constitutions possibles des réseaux cristallins ou des molécules, en relation avec les configurations électroniques que peuvent présenter les atomes.

Rupture des très grosses molécules au moyen des ultrasons ; Schmid G. (*Z. Elektrochemie*, 1939, **45**, 659-661). — En soumettant à une source intense d'ultrasons des solutions diluées de polystyrènes, d'acides polyacryliques, d'esters cellulosiques, et en mesurant l'évolution de la viscosité, on constate une diminution du poids moléculaire moyen jusqu'à une limite à partir de laquelle il ne baisse plus sensiblement. Ainsi les très longues molécules sont seules brisées et d'autant plus rapidement qu'elles sont plus longues. En particulier, pour divers polystyrènes de PM 850.000, 350 000, 195.000 le PM moyen est tombé à la valeur commune d'environ 50.000 en 30 min, puis de 30.000 en 2 heures. Il est donc possible, par le moyen purement mécanique des ultrasons, de rompre des valences principales telles que les liaisons C-C dans des molécules à chaînes très longues.

Sur l'usage des radioéléments artificiels pour l'éclaircissement de quelques questions relatives à la chimie des complexes ; Grünberg A. A. et Filinow P. M. (*C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 1939, **23**, 912-914). — On produit du radiobrome par irradiation du bromure d'éthylène par des neutrons. On agite le bromure d'éthylène activé avec une solution diluée de BrK. Dans la solution devenue radioactive, on dissout $[PtBr_4]K_2$, puis on précipite le complexe à l'état $[PtBr_4][Pt(NH_3)_4]$ par $SO_4[Pt(NH_3)_4]$. La mesure des radioactivités du précipité et de l'eau mère montre qu'il y a eu échange des atomes de Br actifs de la solution aqueuse avec les atomes Br inactifs de l'ion $[PtBr_4]$ et que cet échange peut porter sur les 4 atomes Br de cet ion. On a des résultats analogues avec l'ion $[PtBr_6]$ du complexe $[PtBr_6]K_2$. La réduction d'un complexe radioactif $[PtBr_6]K_2$ en $[PtBr_4]K_2$, suivie de la précipitation en $[PtBr_4][Pt(NH_3)_4]$ et de la mesure des radioactivités du précipité et de l'eau-mère tend à prouver l'équivalence des 6 atomes Br dans le complexe $[PtBr_6]K_2$. (Allemand.)

Mesures interférométriques sur des molécules libres, par rayons X et rayons cathodiques ; Bewilogua L. (*Z. Elektrochemie*, 1940, **46**, 415-425). — Commentaires théoriques et méthodes de calcul.

Structure de PH_3 et d'autres hydrures ; Stevenson D. P. (*J. Chem Physics*, 1940, **8**, 285-287). — On montre que la règle de Badger, appliquée aux fréquences de quelques hydrures (CH_4, NH_3, OH_2, SiH_4, PH_3, SH_2, AsH_3 et SeH_2), donne des valeurs de distances interatomiques qui sont en accord avec celles déduites des moments d'inertie des hydrures et avec les valeurs prévues à partir du rayon de covalence supposé de l'hydrogène : 0,315 Å. En utilisant la valeur 1,415 Å pour la distance phosphore-hydrogène dans PH_3 et la valeur spectroscopique d'un moment d'inertie de la molécule on trouve un angle de liaison de 93°. On donne également un certain nombre d'angles de valence et de distances supposées pour les hydrures dont les structures n'ont pas été expérimentalement déterminées.

Structures moléculaires du fluorobenzène et de l'o-difluorobenzène par la diffraction d'électrons ; Oosaka H. (*Bull. Chem. Soc. Japan*, 1940, **15**, 31-36). — Les structures moléculaires du fluorobenzène et de l'*o* difluorobenzène ont été étudiées par la méthode de diffraction des électrons. Les distances C-F dans ces molécules ont été trouvées respectivement égales à 1,34 ± 0,04 Å et à 1,35 ± 0,03 Å. Ces distances sont plus courtes que celles attendues d'après les rayons de covalence de Pauling et Huggins. Discussion des résultats obtenus. (Anglais.)

Structure moléculaire de l'isobutane ; Beach J. Y. et Walter J. (*J. Chem. Physics*, 1940, **8**, 303-305). — Deux résultats d'études par diffraction d'électrons publiés antérieurement par Beach J. Y. et Stevenson D. P. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1938, **60**, 475) et Pauling L. et Brockway L. O. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1937, **59**, 1223) diffèrent légèrement sur la valeur de l'angle C-C-C. Le calcul des courbes de dispersion théorique a été repris en utilisant *Z-F* au lieu de *Z* comme facteur de forme atomique et en faisant intervenir la T. Les résultats définitifs sont : distance C-C 1,54 ± 0,02 Å ; angle C-C-C 111°30′ ± 2°.

Polarisation et changement de couleur par adsorption sur des substances superficiellement actives ; Weitz E., Schmidt F. et Singer J. (*Z. Elektrochemie*, 1940, **46**, 222-227). — De nombreuses substances, incolores en solution dans certains solvants, sont adsorbées, avec coloration, par le gel de silice, O_3Al_2, parfois d'autres corps, ou bien se colorent, par broyage avec ces substances actives, en l'absence de solvant. Pour une catégorie de dérivés du triphénylméthane, de la série des phtalides, le changement de couleur est attribué au passage de l'état de lactone, incolore, non polaire, à un état de sel interne d'une bétaïne, hétéropolaire. Le changement de couleur est observé aussi avec des cétones non saturées, et certains dérivés du diphénylméthane qui présentent le phénomène de l'halochromie avec SO_4H_2 concentré, et même avec le diphényl-1.8-octatétraène. Ces transformations sont toutes des passages d'un état non polaire à un état polarisé, sous l'influence de l'adsorbant actif.

Moment dipolaire et structure des sélénophtènes isomères ; Tamamushi B., Akiyama H. et Umewasa S. (*Bull. Chem. Soc. Japan*, 1939, **14**, 318-322). — La structure des 3 isomères du sélénophtène isolés à l'état pur a été établie à l'aide de la détermination du moment dipolaire. L'isomère solide F. 51-51°,5 ayant $\mu = o$ correspond à la forme *trans*, un autre isomère solide F. 123-124°,5 ayant $\mu = 1{,}07.10^{-18}$ correspond à l'autre forme *trans* et un isomère liquide ayant $\mu = 1{,}52.10^{-18}$ à la forme *cis*. (Allemand.)

Contribution expérimentale à la question des « domaines élémentaires » du ferromagnétisme ; Haul R. (*Z. Elektrochemie*, 1939, **45**, 663-671). — En faisant varier la température de décomposition de fer pentacarbonyle par un courant d'air, on obtient des aérosols de O_3Fe_2 sur lesquels on peut étudier la variation de grosseur des cristallites en fonction de la température de réaction, au moyen de diagrammes de rayons X, ou, pour les cristallites plus petits, au moyen de diagrammes de diffraction d'électrons. La grosseur cristalline moyenne diminue en même temps que la température de réaction, de 70,6 Å (735°) à 15,6 Å (200°). La susceptibilité magnétique croît avec la grosseur particulaire, lentement jusqu'aux dimensions voisines de 30 Å, puis très rapidement. Les coefficients angulaires des droites représentant l'augmentation de la susceptibilité avec le champ magnétique sont très faibles pour les sédiments de grosseur élémentaire inférieure à 30 Å, et augmentent fortement avec la grosseur à partir de cette valeur. On obtient ainsi une estimation de la limite inférieure de dimension des domaines élémentaires de magnétisation spontanée et homogène admis par Weiss pour les corps ferromagnétiques.

Ferromagnétisme, antiferromagnétisme et grosseur des particules ; Klemm W. (*Z. Elektrochemie*, 1940, **46**, 296-297). — Commentaire des résultats de K. Haul et Th. Schoon (*Z. Elektrochemie*, 1939, **45**, 663) sur les variations des propriétés magnétiques de $O_3Fe_2\gamma$, obtenu par oxydation de fer pentacarbonyle, suivant la grosseur des particules. On suppose la coexistence de liaisons atomiques avec spins parallèles et de liaisons avec spins antiparallèles.

Recherches magnétiques sur le système chrome-arsenic ; Haraldsen H. (*Z. Elektrochemie*, 1939, **45**, 686-688). — On a préparé divers alliages, spécialement ceux qui correspondent aux 3 phases intermédiaires α (Cr_2As), β (Cr_3As_2) et γ (CrAs). Cette dernière n'a pu cependant être atteinte, le système homogène le plus riche en As qu'on ait obtenue correspondant à $CrAs_{0.95}$ Etude des susceptibilités magnétiques à diverses températures (de 90 à 600° absolus). Les phases α et γ ont un paramagnétisme presque indépendant de la température, s'éloignant considérablement de la loi de Curie-Weiss : $\chi(T-\Theta)=C$. La phase β, par contre, est ferromagnétique (point de Curie — 50°,C) et suit la loi de Curie-Weiss au-dessus de cette température. La variation du moment magnétique effectif avec la température différencie également la phase β (moment constant 2,25 magnétons) des phases α et γ (moments augmentant avec T et tendant respectivement vers 2 et 2,5 magnétons). Ces faibles valeurs des moments magnétiques semblent indiquer des liaisons entre atomes de Cr avec « spins » antiparallèles. La phase β étant considérée comme état de passage de la phase α à la phase γ, son ferromagnétisme serait lié à l'altération du réseau cristallin.

Le point de transition λ du fluorure ferreux F_2Fe ; Bizette H. et Belling Tsaï (*C. R.*, 1941, **212**, 119-120). — Le fluorure F_2Fe a été préparé par action prolongée de FH anhydre pur à 50° C sur Cl_2Fe anhydre cristallisé. La poudre blanche obtenue a été étudiée au point de vue de sa susceptibilité magnétique. La courbe susceptibilité-température présente un point de transition pour — 194° C, la susceptibilité croît à mesure que la température s'abaisse, mais au-dessous de — 194° elle diminue au contraire rapidement.

Influence des solvants et d'autres facteurs sur la rotation des composés optiquement actifs. XXXVIII. Action des solvants asymétriques (suite) ; Patterson T. S. et Buchanan C. (*J. Chem. Soc.*, 1940, p. 290-293). — La méthode décrite (*J. Chem. Soc.*, 1937, p. 1453) a été utilisée et étendue et il semble que les résultats obtenus précédemment avec le nitrobenzène comme solvant pour les tartrates (*d* et *l*) d'isobutyle soient erronés, et que le benzoate de benzyle est plus convenable comme solvant symétrique. Le volume moléculaire en solution du *d*-tartrate d'isobutyle est certainement plus grand que celui du *l*-tartrate d'isobutyle dans le *l*-menthyl-acétate. Le volume moléculaire en solution de l'éthyl diacétyl-*d*-tartrate est certainement plus faible que celui du diacétyl-*l*-tartrate dans le menthyl-acétate, alors qu'aux erreurs expérimentales près ils sont égaux dans le benzoate de benzyle. L'influence de l'asymétrie du solvant est établie, et le fait que la différence de volume pour la 1re paire d'énantiomorphes est en sens opposé de celle de la 2e paire, justifie cette conclusion.

Influence des solvants sur les propriétés optiques des hydrocarbures saturés optiquement actifs ; Pryde A. W. H. et Rule H. G. (*J. Chem. Soc.*, 1940, p. 345-347). — On étudie dans le cas des hydrocarbures saturés *l*-dimenthyle, *l*-dibornyle, *d* et *l*-isocamphènes dissous dans des solvants non polaires, la relation théorique susceptible d'exister entre l'activité optique d'un composé et l'indice de réfraction de ses solutions. Dans aucun cas on a trouvé une relation simple entre la valeur de la rotation et la réfraction. La relation approximative précitée convient au cas du *d*-pinène dissous dans des solvants non polaires.

Sur la formation de complexes boro-diols ; Tsuzuki Y. et Kimura Y. (*Bull. Chem. Soc. Japan*, 1940, **15**, 27-31). — L'acide borique libre est sans action sur la rotation du *d*-tartrate d'éthyle mais les borates alcalins diminuent considérablement sa dextro-rotation et changent même le signe de la rotation. BO_3H_3 ne s'unit que très faiblement avec le *d*-tartrate d'éthyle tandis que l'ion borate se combine avec le diol en donnant des complexes boro-diols lévogyres. La formation du complexe est d'autant plus grande que la concentration de l'ion borate est plus forte et que la température est plus basse. (Anglais.)

Fenêtres pour l'étude des propriétés optiques de l'acide fluorhydrique gazeux ; Vodar B., Freymann R. et Yeou Ta (*J. Chem. Physics*, 1940, **8**, 349). — Le corindon artificiel blanc (saphir blanc) a été utilisé en plaques de 22 mm de diamètre parallèles à l'axe. Cette substance ne présente pas de bandes d'absorption entre 1850 Å et 2,5 μ et n'est pas attaquée pas FH gazeux même à haute T (essais durant 1 heure à 300° C).

Les spectres d'absorption de l'acide fluorhydrique liquide et de ses solutions aqueuses dans la région λλ 8000-11000 ; Wahrhaftig A. L. (*J. Chem. Physics*, 1940, **8**, 349-350). — On utilise une dispersion de 60 Å par mm. Avec FH anhydre on emploie une cellule de cuivre avec fenêtres de OMg (cristal artificiel). La bande d'absorption de FH anhydre est analogue à celle de l'eau λ 9722 bien que plus large. La position du maximum a été déterminée à plusieurs T. En solution on a pris les concentrations de 25 et 50 0/0 à 0° et 25° C. En aucun cas un examen rapide ne révèle une différence caractéristique entre la bande de la solution et la bande λ 9722 de l'eau.

Analyse vibrationnelle du spectre d'absorption du furane dans la région de Schumann ; Pickett L. W. (*J. Chem. Physics*, 1940, **8**, 293-297). — Le spectre d'absorption de la vapeur de furane entre 2200 et 1550 Å présente trois systèmes de bandes qui se recouvrent légèrement. Le second de ceux-ci avec une bande O-O à 52.230 cm^{-1} a des bandes aigües qui révèlent par l'analyse trois fréquences de vibration complètement symétriques prépondérantes, de la molécule excitée à 1395 cm^{-1}, 848 cm^{-1} et 1068 cm^{-1}. D'autres différences de fréquence caractéristiques ont été notées dans les bandes plus diffuses.

Spectre d'absorption ultra-violet et spectre de fluorescence de la vapeur de benzidine ; Vartanian A. T. (*C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 1939, **23**, 618-621). — Pour les densités de vapeur produites par chauffage en tube scellé à 200-250° C, le spectre d'absorption ultra-violet comprend deux bandes diffuses sans trace de structure. l'une entre 3100 et 2450 Å, avec maximum à 2650 Å. l'autre à partir de 2300 Å et au-dessous. Aux températures supérieures à 250° C, ces deux bandes se confondent en une seule dont la limite vers les grandes longueurs d'ondes se déplace du côté des grandes longueurs quand la température augmente. Par cette continuité des bandes d'absorption, le spectre ressemble à celui du diphényle. Il en diffère en ce que les bandes sont déplacées vers les grandes longueurs d'ondes (d'environ 4500 cm^{-1}) par rapport au spectre du diphényle. Ce déplacement représente l'influence des groupes NH_2. Le spectre de fluorescence de la benzidine, excité par étincelles condensées entre électrodes de Mg, Al, Zn ou Fe, est formé par une région continue entre 2950 et 4500Å, avec maximum à 3700 Å. Cette continuité le rapproche de celui du diphényle, avec la différence que celui-ci est considérablement moins intense, une différence analogue existant entre les spectres de fluorescence des vapeurs d'aniline et de benzène. (Anglais.)

Les diverses espèces de molécules dans les solutions aqueuses de quinhydrone ; Wagner C. et Grünewald K. (*Z. Elektrochemie*, 1940, **46**, 265-269). — On mesure les coefficients d'absorption, pour diverses longueurs d'ondes, de solutions de quinone et de mélanges quinone + hydroquinone. On peut conclure à la présence, dans ces mélanges, de molécules mériquinoniques $C_6H_4O_2.C_6H_4(OH)_2$. On ne peut pas constater la présence de radicaux semiquinoniques $C_6H_4.O(OH)$. Dans les solutions contenant un gros excès d'hydroquinone, les écarts à la loi d'action de masse trouvés par des mesures de solubilité pour l'équilibre quinone + hydroquinone $\rightleftarrows$ mériquinone ne sont pas confirmés par les mesures d'absorption lumineuse. La présence dans ce cas d'unions moléculaires stœchiométriques telles que $C_6H_4O_2.2C_6H_4(OH)_2$ est possible.

Transmission spectrale du verre de glucose dans le proche infra-rouge ; Cohn W. M. (*J. Chem. Physics*, 1940, **8**, 232-233). — Suite d'un précédent article (*J. Chem Physics*, 1938, **6**, 65-67) concernant la partie visible du spectre. Ici l'étude est poussée jusqu'à 12,000 Å. On ne trouve aucune limite d'absorption. Pendant l'évolution thermique de petites quantités de carbone colloïdal formé pendant la caramélisation provoquent des changements de couleur et de transmission.

Spectres de vibration et structure moléculaire. IX. Etudes ultérieures des vapeurs des séries d'acides gras ; Herman R. C. (*J. Chem. Physics*, 1940, **8**, 252-258). — Les spectres des vapeurs monomères C_3H_7COOH, C_3H_7COOD et C_4H_9COOH ont été obtenus dans le proche infra-rouge avec un spectromètre à quartz. L'association de chacune des molécules HCOOH, HCOOD et C_3H_7COOD est étudiée en phase vapeur en mesurant la variation avec p et t de l'intensité de quelques bandes d'association. Les forces des liaisons obtenues pour ces acides gras sont respectivement 6,2-6,4 et 6,9 k/cal par molécule par liaison. Comparaison de la plus faible valeur avec la densité de vapeur. De plus on suppose que d'après les résultats expérimentaux il n'est pas possible de montrer l'existence d'une relation simple linéaire entre la force de liaison et $\Delta\nu/\nu$.

Spectre d'absorption infra-rouge de la méthylamine ; Owens R. G. et Barker E. F. (*J. Chem. Physics*, 1940, **8**, 229-232). — Résolution de la bande 10 μ du type parallèle. Son centre se trouve à 1045,27 cm^{-1} et la structure très régulière de ses branches P et R indique très approximativement une symétrie axiale. La moyenne des deux plus grands moments d'inertie est $37,43 \times 10^{-40}$ g.cm^2. En supposant que les angles sont les mêmes dans NH_2 et NH_3, et CH_3 et CH_4 on calcule que la distance C-N est $1,48 \times 10^{-8}$ cm. Certaines raies renforcées suggèrent l'existence d'une bande perpendiculaire superposée. La bande 13 μ est partiellement résolue, et attribuée à un mouvement correspondant à

ν_3 dans NH_3. Les bandes provenant des vibrations caractéristiques des groupes amine et méthyle ont été étudiées sans pouvoir être résolues.

Spectre Raman des solutions aqueuses de gaz chlorhydrique ; Ochs Mlle L., Guéron J. et Magat M. (*J. Phys.*, 1940, **1**, 85-89). — Les auteurs ont étudié les spectres Raman de solutions aqueuses de ClH de concentration allant jusqu'à 19 *n*, à la température ordinaire, cherchant à vérifier à nouveau l'existence de la molécule non dissociée ClH en quantité notable dans les solutions concentrées ; ils discutent en détail l'apparition d une bande due à la molécule ClH associée à l'eau dans une structure quasicristalline et étudient l'influence de ClH dissous sur les bandes intermoléculaires aussi bien que sur les bandes intramoléculaires de l'eau. Ils soulignent l'intérêt et les difficultés que présente la théorie de l'ion hydroxonium H_3O^+.

La diffusion de combinaison des solutions de l'eau lourde ; Landsberg G. S., Malycheff V. I. et Solovieff V. E. (*C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 1939, **24**, 872-873). — Etude des causes de l'élargissement de la raie OH dans les spectres de diffusion dans certains solvants, par l'examen comparatif de la raie OD. Raie OD dans l eau lourde, maximum 2535 cm^{-1}, demi-largeur 400 cm^{-1} ; dans une solution à 3 0/0 dans OH_2, maximum : 2560 cm^{-1}, demi-largeur 200 cm^{-1} ; dans une solution à 3 0/0 dans l'acétone : maximum 2600 cm^{-1}, demi-largeur 130 cm^{-1}. La perturbation du groupe OD (ou OH) doit donc en grande partie être attribuée à l'effet de résonance plutôt qu à l'effet de l'oxygène contenu dans les molécules du solvant. (Français.)

Spectre de diffusion de basse fréquence des para-, méta, et ortho-diiodobenzènes ; Gross E. F. et Korshunov A. V. (*C. R Acad. Sc U R. S. S*, 1939, **24**, 328-331). — Fréquences observées (en cm^{-1}) — para : 15, 25 et 115 ; méta : 24, 79 et 101 ; ortho : 22, 46, 74, 89, 100, 127. La fréquence commune au trois spectres (5 cm^{-1}) est attribuée aux vibrations intermoléculaires de translation, la masse moléculaire des trois substances étant la même. Les fréquences différentes sont attribuées à des vibrations angulaires, étant donné que les moments d'inertie des trois isomères sont différents. (Anglais.)

Relation entre l'énergie d'une liaison d'hydrogène et les fréquences des bandes O-H ; Badger R. M. (*J. Chem. Physics*, 1940, **8**, 288-289). — On a montré précédemment (*J. Chem. Physics*, 1937, **5**, 839) qu'il y a une relation entre l'énergie d'une liaison hydrogène et la variation de fréquence des bandes O-H qui accompagne la formation de la liaison. On montre ici qu'il en est de même lorsque l'atome auquel H est lié est l'oxygène, le chlore, le carbone ou un noyau aromatique.

Effet Raman du difluorotétrachloroéthane symétrique ; Glockler G. et Sage C. G. (*J. Chem. Physics*, 1940, **8**, 291). — 22 raies ont été observées avec un spectroscope Steinheil. Les temps de pose étaient de 22 et 42 heures avec une fente de 0,05 mm et 46 heures avec 0,1 mm. La température de l'échantillon était de 40° C.

Nature du spectre Raman de basse fréquence et spectre Raman d'un cristal d'hexaméthylbenzène ; Gross E. F. et Raskin A. I. (*C. R. Acad. Sc. U. R. S. S*, 1939, **24**, 126-128). — Deux interprétations sont actuellement en présence relativement aux spectres Raman de basse fréquence : oscillations intermoléculaires du réseau cristallin, ou oscillations de groupes hypothétiques de molécules polymérisées. En vue de choisir entre ces deux explications, on a étudié le spectre d'un cristal d'hexaméthylbenzène dont le réseau cristallin est connu (en particulier par l'étude aux rayons X) comme ayant pour élément de structure la molécule simple. Le spectre Raman présente deux bandes de basse fréquence 53 cm^{-1} et 95 cm^{-1}. L'oscillation de molécules polymérisées ne pouvant être invoquée dans ce cas, il semble qu'on doive supposer qu'il en est de même en général et que les spectres Raman de basse fréquence sont dûs à des oscillations du réseau cristallin. (Anglais.)

L'effet Raman dans les gaz à la pression atmosphérique ; Cabannes J. et Rousset A. (*J. Phys.*, 1940, **1**, 155-160, 181-188). — Une théorie élémentaire permet de calculer la dépolarisation des bandes Raman produites par les vibrations symétriques des molécules. Pour contrôler cette théorie, que semblaient justifier les résultats obtenus dans l'étude de la diffusion de la lumière sans changement de longueur d'onde, les auteurs ont mesuré la dépolarisation des bandes Raman d'un certain nombre de gaz usuels Les valeurs trouvées sont toujours inférieures à celle prévues. On trouve dans cet article une étude expérimentale du spectre Raman des gaz $N_2, O_2, CO, CO_2, N_2O, NH_3$, et H_2 pris sous la pression atmosphérique et un essai d'interprétation des principaux résultats d'après la structure électronique des molécules étudiées.

Chaleur spécifique du tantale aux basses températures et influence de petites quantités d'hydrogène dissous ; Kelley K. K. (*J. Chem. Physics*, 1940, **8**, 316-322). — Les déterminations de chaleur spécifique du tantale pur ont été faites entre 53° et 298° K, on trouve pour l'entropie $S_{298,1} = 9,9 \pm 0,1$. Si le tantale contient de l'hydrogène dans les proportions Ta + 0,02841 à Ta + 0,0958 H il se comporte de façon anormale : la chaleur spécifique présente un maximum net entre 220° et 265° K selon la composition. On montre que l'importance de ce maximum et la différence entre la chaleur de Ta pur et du Ta hydrogéné sont approximativement proportionnelles à la quantité d'hydrogène dissous. La température du maximum augmente avec la teneur en hydrogène. Après déshydrogénation on retombe sur les valeurs obtenues avec le Ta pur. La densité du corps hydrogéné est plus faible. On suppose que les différences d'entropie du Ta et du Ta hydrogéné peuvent être attribuées aux différences du nombre d'arrangements possibles des particules d'hydrogène parmi les positions du réseau du Ta utilisables à basse et haute température.

Sur les chaleurs spécifiques du nickel, du bismuth et du phosphore ; Kubaschewski O. et Schrag G. (*Z. Elektrochemie*, 1940, **46**, 675-680). — De nouvelles déterminations calorimétriques ont permis de préciser et de corriger certaines données antérieures sur les chaleurs spécifiques moyennes du nickel, du bismuth, et du phosphore rouge. Pour le nickel, on a établi la formule : $C_{p_{m}}^{0} = 0,1047 + 2,78.10^{-5}\, t$, pour t compris entre 650° et 1050°. La chaleur de fusion de Bi a été trouvée de 2,63 k/cal par atome-gramme.

Sur la viscosité de l'eau lourde, à différentes températures ; Lemonde H. (*C. R.*, 1941, **212**, 81-83). — L'auteur a mesuré la viscosité d'une eau lourde, de concentration 99,65 0/0 OD_2 et de densité $d_4^{20} = 1,10195$, en déterminant à l'aide d'un viscosimètre d'Ostwald calibré pour eau tridistillée les durées d'écoulement d'un même volume de OD_2 à des températures comprises entre 4°,2 et 17°,7. Les résultats concordent assez bien entre 10 et 20° avec ceux de Lewis et Macdonald (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1933, **55**, 4730) mais la courbe obtenue, au lieu d'être sensiblement rectiligne comme celle

de ces auteurs, remonte très vite au voisinage de la température de solidification.

Parachor, moment dipolaire et réfraction moléculaire du sélénophène ; Tamamushi B., Akiyama H. et Umezawa S. (*Bull. Chem. Soc. Japan*, 1939, **14**, 310-317). — Les constantes physiques suivantes du sélénophène ont été déterminées sur un échantillon d'une grande pureté : $d_4^{25} = 1,6003$, $n_D^{25} = 1,57689$, $MR_D = 27,12$, tension superficielle 36,05 dyn/cm, coefficient de température de l'énergie superficielle moléculaire $K = 2,08$, parachor $P = 200,6$, moment électrique dipolaire $\mu = 0,78 \times 10^{-18}$ (C_6H_6) et $\mu = 0,77 \times 10^{-18}$ (hexane). (Allemand.)

PHYSIQUE CRISTALLINE

Influence des radiations produites par la corrosion des métaux sur la destruction du précipité périodique de $Cr_2O_7Ag_2$ dans la gélatine ; Mikhalev P. F., Ulyanov A. A. et Shemiakin F. M (*C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 1939, **25**, 32-33). — La radiation de plaques de Mg ou Al activées par corrosion au moyen de Cl_2Hg fait disparaître la structure périodique des anneaux de Liesegang. Au microscope, on voit que les anneaux sont rompus et le précipité rassemblé en larges globulites. (Anglais.)

Sur la théorie des anneaux de Liesegang ; Shemiakin F. M. et Mikhalev P. F. (*C. R. Acad. Sc U. R. S. S*, 1939, **25**, 201-203). — Les données expérimentales sont en accord avec les calculs numériques faits dans l'hypothèse que les anneaux de Liesegang sont le résultat de la production d'ondes électromagnétiques stationnaires.

Cristaux de diamant de Flusse-Polydenka, dans le district de Tschusowskoy ; Boky G. B. et Lemmlein G. G. (*C R. Acad. Sc. U. R. S. S*, 1939, **24**, 929-930). — Etude de deux cristaux, dont les particularités sont interprétées comme étant celles de formes de transition entre la forme de croissance (octaèdre) et la forme définitive d'érosion (cube). (Allemand.)

Quelques substitutions isomorphiques dans l'apatite ; Duncan Mc Connell (*C R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 1939, **25**, 46-50). — Dans les apatites carbonatées, l'auteur considère comme substitutions réciproques possibles, en ce qui concerne le carbone, outre le groupe C-P, également le groupe C-Ca, Il propose comme formule la plus générale conciliable avec les analyses et les considérations théoriques :

$$Ca_6(P_{6-y}C_y)[O_{26-x}(F,OH)_x](Ca_{4-z}C_z),$$
avec $0 \leqslant x \leqslant 8$; $0 \leqslant y \leqslant 6$; $\leqslant z 0 \leqslant 4$.

(Anglais.)

L'hibschite en Géorgie ; Beliankin D. S. et Petrov V. P. (*C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 1939, **24**, 349-352). — L'hibschite trouvée en Géorgie y est, comme celle de Bohême, associée étroitement à du grenat, qui forme le noyau sur lequel sont développés les cristaux d'hibschite. Les constantes sont les mêmes que celles des échantillons de Bohême. L'analyse chimique n'a pas été faite, à cause de la petitesse de l'échantillon examiné. (Anglais.)

Influence de la température sur le spectre de luminescence ultraviolette de cristaux de ClNa et ClK ; Podaschewsky M. N. et Polonsky A. M (*C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 1939, **24**, 332-333). — La comparaison des spectres obtenus à — 180°, + 15° et + 100°, montre que l'élévation de la température a pour effet un élargissement des bandes de luminescence, et un déplacement du maximum vers les grandes longueurs d'ondes. (Allemand.)

Quelques expériences montrant la variation de la réactivité d'un cristal isolé de cuivre dans différentes directions ; Gwathmey A. T. et Benton A. F. (*The Electroch. Soc.*, 1940, p. 113-120).

Couleur et propriétés magnétiques du sulfure manganeux ; Bhatnagar S. S., Prakash B. et Singh J. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1939, **16**, 313-320). — Etude des susceptibilités magnétiques des variétés verte et rose de SMn à différentes températures. On a utilisé pour les mesures une forme modifiée de la balance magnétique de Gouy. Les modifications du sulfure rose du type cubique B_3 comme dans la blende et du type hexagonal B_4 comme dans la wurtzite ont à peu près la même susceptibilité tandis que la variété verte donne une valeur de χ beaucoup plus élevée. La cause de ces différences est discutée. Pour chacune des variétés de SMn prise isolément la loi de Curie-Weiss est applicable.

Sur les méthodes basées sur l'analyse de Fourier ; Hermann C. (*Z. Elektrochemie*, 1940, **46**, 425-436). — Etude théorique des limites et des conditions dans lesquelles l'analyse de Fourier est applicable à la détermination des structures par rœngénographie.

Application rœntgénographique de l'analyse de Fourier aux questions de liaisons chimiques ; Peters C. (*Z. Elektrochemie*, 1940, **46**, 436-443). — Exposé des conditions expérimentales nécessaires à la détermination de la répartition des densités électroniques dans les réseaux cristallins. Sur les exemples du sel gemme, du diamant, de l'hexaméthylènetétramine, et de l'acide oxalique dihydraté, on trace les courbes d'égale densité électronique dans certains plans, et on en déduit les particularités des liaisons interatomiques. On met en évidence, dans le réseau du magnésium, la présence de 2 électrons libres (gaz électronique) par atome de métal.

Sur le dosage d'une substance rœntgéniquement amorphe en présence de la même substance cristallisée ; Fricke R. (*Z. Elektrochemie*, 1940, **46**, 641-642). — Complément à la communication sur les altérations des réseaux cristallins (1940, **46**, 491-500) en ce qui concerne les conditions permettant de déterminer, dans une substance, la proportion de matière amorphe et de matière à l'état cristallin, en comparant les intensités des taches d'interférence avec celles que donne la même substance complètement cristalline.

Etude rœntgénographique des altérations des réseaux cristallins ; Fricke R. (*Z Elektrochemie*, 1940, **46**, 491-500). — Revue et commentaire des travaux récents à ce sujet, où sont distingués divers cas : dilatation ou contraction du réseau, altérations « périodiques », altérations irrégulières, présence d'atomes étrangers, ou de substance rœntgénographiquement amorphe, déplacements irréguliers de plans du réseau par interposition locale de couches amorphes dans le réseau.

Rœntgénographies dans des conditions exceptionnelles ; Wittstadt W. (*Z. Elektrochemie*, 1940, **46**, 521-527). — Etude des travaux comportant des conditions expérimentales voisines des limites de possibilité à divers points de vue : temps d'irradiation, charge du tube à rayons X, conditions de température,

chauffage ou refroidissement, hautes pressions, protection chimique de l'échantillon examiné.

Sur la structure en « mosaïque » du quartz cristallisé ; Shishakov N. A. (*C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 1939, **23**, 792-793). — La densité du quartz est inférieure de 1,5 0/0 à la densité calculée d'après les dimensions de la maille cristalline, ce qui fait supposer la présence de cavités ou failles. L'étude de la sédimentation dans l'eau du quartz finement broyé montre une certaine régularité dans la distribution statistique des dimensions des particules, ce qui fait croire à une certaine régularité dans la situation des failles dans les cristaux, c'est-à-dire à une structure en « mosaïque ». Le diamètre des particules les plus petites (environ 1300 Å) permet de calculer la largeur approximative des failles (6,5 Å). (Anglais.)

Etude cristallographique de la mullite ; Grigoriev D. P. et Shafranovski I. I. (*C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 1939, **23**, 933-934). — On a pu trouver dans la partie centrale d'une brique réfractaire des cristaux se prêtant aux mesures goniométriques et optiques. Cristaux aciculaires à 4 faces principales *m* (110) d'un prisme rhombique pseudotétraédrique, avec faces étroites *a* (100) et *b* (010) observées pour la 1re fois, et bases *c* (001). L'existence de tels cristaux confirme l'indépendance complète comme minéral du composé $2\,SiO_2.3\,O_3Al_2$. (Anglais.)

Notation cohérente des positions ponctuelles dans les groupes spatiaux ; Mc Keehan L. W. (*J. Chem. Physics*, 1940, **8**, 346). — On propose un système nécessitant seulement 6 caractères par point.

Détermination des groupements spatiaux des cristaux de p-nitrophénol (métastable), de phénacétine et de tribenzylamine ; Prasad M., Shanker J. et Baljekar P. N. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1939, **16**, 357-363). — Etude des groupements spaciaux des cristaux de *p*-nitrophénol, de phénacétine et de tribenzylamine à l'aide des radiations K d'une anticathode de Cu. Les dimensions des axes et les dédoublements anormaux sont déterminés respectivement par les diagrammes de rotation et d'oscillation à un intervalle d'environ 10 à 15° des trois axes principaux des cristaux. Ces cristaux appartiennent tous au système monoclinique. Le nombre de molécules calculé à partir des dimensions de la cellule élémentaire et le poids spécifique des cristaux montrent que toutes ces molécules sont asymétriques dans la maille élémentaire.

Structure cristalline du sulfate de sodium III ; Frevel L. K. (*J. Chem. Physics*, **8**, 290). — Afin de déterminer la nature de la température de transition de la thénardite (seule forme du sulfate de sodium dont la structure a été étudiée) à SO_4Na_2 III on a déterminé la structure de cette dernière forme. Elle appartient au groupe spatial orthorhombique Pb *nn*. La cellule unité contient 4 SO_4Na_2 et a les dimensions suivantes à la températures ambiante :

$$a = 5{,}59 \pm 0{,}02\ \text{Å}$$
$$b = 8{,}93 \pm 0{,}02\ \text{Å}$$
$$c = 6{,}98 \pm 0{,}02\ \text{Å}$$

Les groupes tétraédriques SO_4 sont placés à $\pm\left(\frac{1}{4}, v, \frac{1}{4}\right)$ et $\pm\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{2}-v, \frac{3}{4}\right)$ avec $v = 0{,}097 \pm 0{,}001$. Les deux places des ions Na ont les paramètres suivants : $\pm\left(\frac{1}{4}, v_1, \frac{1}{4}\right)$, $\pm\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{2}-v_1, \frac{3}{4}\right)$ avec $v_1 = 0{,}435 \pm 0{,}010$; et $\pm\left(u, \frac{1}{4}, 0\right)$, $\pm\left(\frac{1}{2}-u, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}\right)$ avec $u = -\frac{1}{4}$. Les six oxygènes occupent 2 places de positions générales $\pm(x, y, z)$ $\pm\left(x, \frac{1}{2}-y, -z\right)$, $\pm\left(\frac{1}{2}-x, y, \frac{1}{2}-z\right)$, $\pm\left(\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-y, z+\frac{1}{2}\right)$ avec $x, y, z_1 = 0{,}030 \pm 0{,}002$, $0{,}197 \pm 0{,}003$, $\frac{1}{4}$ et $x_2, y_2, z_2 = \frac{1}{4}$, 0, $0{,}072 \pm 0{,}002$.

Etude aux rayons X, de réseaux cristallins de molécules à chaînes linéaires ; Kohlhaas R. (*Z. Elektrochemie*, 1940, **46**, 501-508). — Exposé des travaux sur la question, en ce qui concerne tant l'examen des poudres que celui des cristaux isolés.

Sur la formation en feuillets cohérents de quelques minéraux cryptocristallins ; Déribéré M. (*C. R.*, 1941, **212**, 126-128). — L'auteur a étudié, quant à la faculté de former des feuillets, un minéral curieux trouvé dans les calcaires bajociens de La Table (Savoie). Il présente un faciès fibreux ; mouillé, il se roule en boule mais reprend en séchant son allure membraneuse ; laissé longtemps dans l'eau, il acquiert une consistance gélatineuse, se désagrège si on l'agite et se met en suspension en gonflant d'environ 7 fois son volume initial. Il peut alors être étendu par coulage sur une plaque de verre en donnant par séchage des feuillets tenaces à structure fibreuse, très souples et d'une résistance remarquable à la traction (18-20 kg/cm²).

Relations entre le travail d'adhésion et la présence de certains groupes d'atomes à la surface de cristaux de composés organiques ; Thiessen P. A. et Schoon E. (*Z. Elektrochemie*, 1940, **46**, 170-181). — La mesure de l'angle de contact, au bord d'une goutte d'eau déposée sur un solide ou d'une bulle d'air au sein de l'eau, permet de calculer le travail d'adhésion entre la surface solide et l'eau. La mesure de ce travail renseigne sur la polarité de la surface et par là sur la nature des groupes atomiques constituant la surface. On a comparé les faces de même nature (001) de 2 paraffines en C_{30} et C_{31}, de l'acide stéarique, du palmitate de cétyle, et de 2 acides dicarboxyliques en C_{16} et C_{18}. Pour ces deux derniers seulement, les groupes COOH occupent la surface considérée. Pour l'acide stéarique, les groupes COOH sont sur la surface latérale très étroite des cristaux en feuillets. Ces résultats sont confirmés par la méthode basée sur l'adsorption d'un indicateur radioactif : nitrate de Th (X).

Recherches rœntgénographiques sur l'état de répartition des particules dans une matière fibreuse. Discussion du modèle de la cellulose ; Hosemann R. (*Z. Elektrochemie*, 1940, **46**, 535-555). — Grâce à un appareillage spécialement construit, il est possible d'étudier la répartition du noircissement dans la « tache centrale » des diagrammes de rayons X qui ont traversé une couche mince de la substance à étudier, et d'en déduire la répartition des « particules » de grandeurs différentes. Le calcul suppose que ces particules sont des ellipsoïdes de révolution ayant la même orientation dans l'espace. Il fournit un « diagramme d'agrégation » de la substance, qui renseigne quantitativement sur le partage des longueurs et des épaisseurs des particules entre les diverses valeurs. Ainsi, dans une paraffine $C_{31}H_{64}$, les cristallites seraient des disques plats dont l'épaisseur la plus fréquente serait 400 Å et la largeur vraisemblablement d'une dimension macroscopique. Dans les fibres cellulosiques, la majorité des particules sont des micelles très minces formés par une chaîne de valences principales. Les

épaisseurs plus fortes sont rares et en tous cas inférieures à 400 Å. Les longueurs sont réparties de façon telle qu'il existe un maximum de fréquence très prononcé (au voisinage de 3000 Å pour les fibres de ramie) avec chute brusque du côté des longueurs plus faibles et progressive du côté des longueurs plus fortes. Suit une discussion des modèles proposés pour la structure de la cellulose, avec observations de O. Kratky, K. Hess, R. Brill, D. Beischer et autres.

La cellule unité et le groupement spatial du β-octaméthylcellobiose et du β-hendécaméthylcellotriose ; Ohasi T. (*Bull. Chem. Soc. Japan*, 1939, **14**, 517-520). — A l'aide des rayons X, on a déterminé les dimensions de la cellule unité rhombique du β-octaméthylcellobiose : $a = 12{,}0$ Å, $b = 43{,}7$ Å et $c = 4{,}50$ Å et du β-hendécaméthylcellotriose $a = 21{,}3$ Å, $b = 34{,}5$ Å et $c = 4{,}50$ Å. Ces substances possèdent le même groupement spatial : $D_2^1 = P\,2_1 2_1 21$ et le nombre de molécules dans la cellule unité est de 4. Ces résultats sont complètement différents de ceux obtenus par Trogus et Hess (*Deutsch. Chem. Gesell.*, 1935, **68**, 1605). (Anglais.)

Sur la résistance à la traction d'un verre de polystyrène en relation avec la température ; Jenckel E. et Lagally P. (*Z. Elektrochemie*, 1940, **46**, 186-188). — Un verre de polystyrène de degré de polymérisation moyen 1180 (poids moléculaire 122.500) présente un maximum de résistance à la traction au voisinage de 50°, c'est-à-dire bien au-dessous de son « point de transformation » (85°) et bien au-dessus de la température où apparaît la fragilité. La discordance de ces trois températures semble caractériser les substances à très longues molécules. Le maximum de résistance correspond peut-être à un deuxième « point de transformation ».

CINÉTIQUE ET ÉQUILIBRES CHIMIQUES. THERMOCHIMIE

Photo-expansion du chlore : recombinaison des atomes de chlore ; Ritchie M. et Smith R. L. (*J. Chem. Soc.*, 1940, p. 394-401). — Les résultats sont en accord avec le mécanisme :

$$Cl + Cl_2 + M \rightarrow Cl_3 + M, \quad Cl_3 + Cl_3 \rightarrow 3Cl_2.$$

La vapeur d'eau en petites quantités réduit très légèrement la photo-expansion.

Influence des groupes alcoyle sur les vitesses de réaction en solution. IV. Hydrolyse alcaline et acide des esters éthyliques des acides saturés inférieurs dans l'acétone aqueuse ; Davies G. et Evans D. P. (*J. Chem. Soc.*, 1940, p. 339-345). — Les résultats montrent que dans l'hydrolyse alcaline la vitesse varie principalement comme $\acute{E}$ de l'équation $k = Pz\,e^{-E/RT}$. Dans les esters en chaîne droite il y a une élévation de P par augmentation de E. Par ailleurs, dans l'hydrolyse acide l'énergie d'activation est constante pour les esters en chaîne droite, bien que la vitesse diminue quand on remonte la série $R.CO_2Et$. Discussion du mécanisme.

L'effet de viscosité sur la vitesse de dissolution du carbonate de calcium dans l'acide chorhydrique ; Tominaga H., Adzumi H. et Isobe T. (*Bull. Chem. Soc. Japan*, 1939, **14**, 348-352). — Détermination de l'effet de viscosité sur la vitesse de réaction entre le marbre et ClH. On a étudié le mécanisme de la réaction dans la région où elle est de 1er ordre. Les résultats obtenus montrent que les vitesses de la réaction chimique vraie et de la diffusion des corps réagissants et des produits de la réaction sont mesurables et que ces deux processus sont du 1er ordre. Les expériences faites en changeant la vitesse de rotation du disque de marbre conduisent à la même conclusion. La chaleur apparente d'activation qui avait été calculée par Mœlwyn-Hughes d'après le coefficient de température de la vitesse de la réaction et trouvée égale à $E_{15-35} = 6300$ calories a été corrigée pour l'effet de viscosité. On obtient ainsi une valeur de 5.400 calories.

Sur la conversion ortho-para hétérogène sur des cristaux paramagnétiques ; Farkas L. et Sandler L. (*J. Chem. Physics*, 1940, **8**, 248-251). — La vitesse de conversion du parahydrogène et de l'ortho-deutérium est mesurée sur les cristaux paramagnétiques SO_4Cu, Cl_2Ni et oxalate de néodyme. Dans ce dernier cas des cristaux de taille approximativement uniforme furent utilisés de façon à ce que la surface totale de conversion soit connue. La vitesse présente un maximum à 0° C et on montre que au-dessous de cette T la vitesse de désorption de H_2 et D_2 est prédominante. Par suite le rapport des vitesses pour H_2 et D_2 est voisin de 1. La vitesse de désorption augmente avec T et aux plus hautes températures la vitesse de conversion sur la surface devient faible. Le rapport des vitesses pour H_2 et D_2 tend vers 11 dans cette région. La chaleur d'adsorption de l'hydrogène sur l'oxalate de néodyme est environ 2,4 kcal/mol.

Influence de la turbulence sur la vitesse de la flamme dans les mélanges gazeux ; Damköler G. (*Z. Elektrochemie*, 1940, **46**, 601-626). — On brûle des mélanges de propane technique et d'oxygène au moyen de brûleurs Bunsen de diamètre intérieur variant de 1,385 à 2,718 mm, les nombres de Reynolds étant compris entre 612 et 17.300. La flamme est laminaire et silencieuse, ou bien turbulente et sifflante suivant que le nombre de Reynolds Re est inférieur ou supérieur à 2300. On mesure l'épaisseur δ_L de la surface de combustion et on détermine, d'après les positions des surfaces de séparation des zones en régime turbulent, les vitesses de flamme $w_{f\,max}$ et $w_{f\,min}$. Le rapport $\frac{w_{f\,max}}{w_{f\,min}}$ croît à peu près proportionnellement à $\sqrt{Re}$ ou à Re suivant que Re est inférieur ou supérieur à 5000. De la comparaison δ_L avec les épaisseurs respectives δ_V et δ_R des zones de « préparation » et de réaction, on conclut que la température d'inflammation est vraisemblablement voisine de 200° C et non de 500° C, température d'inflammation spontanée du mélange considéré. La vitesse moyenne de transformation chimique dans la zone de réaction correspond à 0,2 mol de combustible/cm³ sec.

Effet de l'explosion d'un gaz sur les explosifs solides ; Andreev K. K. et Maslov V. P. (*C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 1939, **25**, 195-197). — Essais de production de la détonation d'explosifs liquides ou solides (nitroglycérine, tétranitrate de pentaérythrite, acide picrique, gélatine tonnante) par l'explosion préalable d'un mélange $2H_2 + O_2$. Si le gaz tonnant est à une pression initiale inférieure ou égale à la pression atmosphérique, son explosion ne détermine pas celle de l'explosif liquide ou solide. Elle la provoque au contraire si la pression initiale du gaz tonnant atteint une certaine valeur minimum (5 à 30 atm.) variable suivant l'explosif solide ou liquide considéré. On suppose que la condition nécessaire à l'explosion du solide ou liquide est la formation à sa surface d'un nombre suffisant de centres initiateurs des réactions en chaîne, grâce à l'action de particules incidentes ayant une énergie supérieure à l'énergie d'activation de la détonation du solide

ou liquide. Cette condition impose en particulier celle d'une densite suffisante du gaz initial ce qui explique la nécessité de pressions initiales élevées. (Anglais.)

Sur la combustion des explosifs bouillants; Belajev A. F. (*C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 1939, **24**, 254-256). — Le nitrate de méthyle et le dinitrate de glycol ont été enflammés à l'ébullition. La vitesse de combustion est au moins cent fois plus grande qu'en l'absence d'ébullition. C'est cette accélération qui est le phénomène le plus caratéristique. L'apparition du phénomène de détonation est un effet secondaire dû à des augmentations locales de pression par cette combustion accélérée. (Anglais.)

Sur le mécanisme de la décomposition explosive du tétryl; Apin A. J. (*C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 1939, **24**, 922-924). — Les produits de décomposition explosive dans la bombe d'acier diffèrent suivant que l'explosif est librement suspendu dans la bombe ou recouvert d'une couche inerte (SiO_2 en poudre). Dans le 2e cas, on constate une augmentation des composés cyanés, de CO_2 et NO et du résidu non brûlé, et la diminution de CO et H_2. On suppose que le processus explosif comporte deux stades: ignition superficielle des particules et combustion propre dans la zone des hautes températures et des hautes pressions. L'intervention de poudre inerte dans la deuxième phase peut expliquer la différence dans le régime de combustion. (Anglais.)

Etude du mécanisme par lequel les flammes froides donnent naissance aux flammes normales, III. Caractères physiques du processus d'inflammation à deux stades des mélanges éther-oxygène: Maccormac M. et Townend D. T. A. (*J. Chem. Soc*, 1940, p. 143-150). — Dans toutes les circonstances l'inflammation est la conséquence de l'initiation d'une deuxième flamme dans les produits de flamme froide. Ces phénomènes nommés flamme « bleue » sont plus nets dans les mélanges éther-oxygène que dans les mélanges éther-air: de plus la flamme « bleue » se distingue de la flamme froide par un accroissement de volume des produits. Dans des mélanges à teneur convenable en O_2 la flamme « bleue » peut dans des tubes étroits surpasser et éteindre la flamme froide, conduisant à une flamme normale, qui ne se propage pas et meurt. Dans des tubes plus larges la flamme normale peut dégénérer en flamme froide, le processus à deux stades étant alors répété et produisant une propagation oscillatoire. On montre dans des conditions ou les produits de flamme « bleue » sont mis en liberté que, cette flamme ne se propage pas: elle est toujours précédée d'une flamme froide, le temps les séparant étant fonction de la pression et de la composition du mélange. — **IV. Caractère chimique de la flamme « bleue » initiée dans les produits de flamme froide des mélanges éther-oxygène;** Maccormac M. et Townend D. T. A. (*Ibid.*, p. 151-156). — On décrit un appareil comprenant un tube à réaction refroidi incorporé dans un système dynamique pour l'étude des caractères chimiques de l'inflammation à deux stades des hydrocarbures supérieurs et de leurs dérivés. L'avantage principal de cet appareil est que non seulement la totalité de la zone de réaction est visible, mais les surfaces de réaction auxiliaires et la combustion lente sont réduites à un minimum. Application aux flammes d'éther: on montre que la flamme froide produit des aldéhydes et des peroxydes, ceux-ci sont décomposés dans la « flamme bleue » avec le reste de l'éther. La flamme « bleue » est essentiellement une zone de décomposition lumineuse dans laquelle il y a dégagement de chaleur, l'oxydation jouant un rôle secondaire. En présence d'une quantité suffisante d'oxygène, les réactions qui prennent naissance, comme une décomposition spontanée de certains produits de flamme froide, conduisent à une inflammation normale.

Sensibilisation de la réaction hydrogène-oxygène par l'oxyde nitreux; Danby C. J. et Hinshelwood C. N. (*J. Chem. Soc.*, 1940, p. 464-468). — Si on ajoute de l'oxyde nitreux en dernier à des mélanges H_2-O_2 à 550°, il se comporte comme un gaz inerte, mais si c'est l'oxygène qui est ajouté en dernier il y a inflammation immédiate. La cause de ce phénomène est attribuée à la production d'oxyde nitrique à partir de H_2 et d'oxyde nitreux, en quantité non décelable par les méthodes analytiques ordinaires.

Recherches sur les substances luminescentes I. Théorie du phosphore cristallisé de sulfure de zinc-cuivre; Uehara Y. (*Bull. Chem. Soc. Japan*, 1939, **14**, 539-546). — L'auteur essaie d'interpréter les propriétés du phosphore cristallisé de sulfure de zinc-cuivre du point de vue de la théorie de zône. Le centre d'activation du phosphore de sulfure de zinc-cuivre est constitué par l'ion Cu entouré par les ions Zn et S. Le passage de l'électron de l'ion Cu^+ de l'état stable $^1S_0$ à la bande de conduction est responsable pour les bandes d'excitation de fluorescence. Les deux bandes de fluorescence du phosphore étudié ayant leur maxima à 5250 Å et 4550 Å peuvent être mises en corrélation avec les passages électroniques $^3D_3 \rightarrow {}^1S_0$ (bande α) et $^3D_2 \rightarrow {}^1S_0$ (bande β). Si l'électron, dans les états excités de l'ion Cu^+, absorbe de l'énergie calorifique, il peut passer dans la bande de conduction et se mouvoir librement dans le phosphore. Dans ce cas le phosphore présentera un phénomène de photo-conduction. (Anglais.)

Décroissance de la luminescence de certaines classes de substances luminescentes; Aliavdin V. N., Fedorov V. V. et Levshin V. L. (*C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 1939, **25**, 106-110).

Niveaux électroniques et réaction chimique; Azote; Herman R. L. (*C. R.*, 1940, **211**, 773-776). — Recherche du mécanisme particulier réglant la formation des niveaux moléculaires qui interviennent dans les nombreux phénomènes de phosphorescence du spectre de l'azote.

Réactions des radicaux libres avec les composés organiques contenant des paires d'atomes non séparés; Rice F. O., Walters W. D. et Ruoff P. M. (*J. Chem. Physics*, 1940, **8**, 259-262). — On étudie expérimentalement la réaction:

$$CH_3 + CH_3OCH_2CH_3 \rightarrow CH_3OCH_3 + CH_3CH_2$$

en décomposant l'éther méthyléthylique seul ou en présence d'azométhane, et en examinant les produits fournis par l'éther diméthylique, on ne détecte rien et si la réaction a lieu c'est de façon peu nette. Un essai analogue de la réaction:

$$CH_3 + CH_3CH_2CH_2NH_2 \rightarrow CH_3NH_2 + CH_3CH_2CH_2$$

en décomposant la *n*-propylamine pure donne également un résultat négatif. Les produits formés dans la décomposition provoquée de l'éther diméthylique sont les mêmes que ceux provenant de la décomposition normale.

Catalyseurs mixtes; Ipatieff V. N. (*Chimie Industrie*, 1941, **45**, 103-111). — Après avoir montré en prenant comme exemple l'hydrogénation du benzène ou de l'isopentène, le rôle de l'addition d'un deuxième catalyseur à un premier, et l'importance des proportions des deux catalyseurs dans le catalyseur mixte (compo-

sition eucoactive), l'auteur insiste sur la sensibilité des procédés catalytiques et sur la nécessité d'étudier avec soin la pureté des catalyseurs; la sensibilité du système benzène-hydrogène-cuivre rivalise en effet avec celle du spectroscope dans la détection des traces de Ni, Bi et de Cd et va au delà des limites de la spectroscopie dans la recherche du Pb.

Mesures thermiques des actions catalytiques; Léopold A. (*Chimie Industrie*, 1941, **45**, 307-318). — En suivant par des mesures thermiques les réactions catalytiques on a pu constater que non seulement les facteurs physiques agissaient sur la marche des réactions, mais que la constitution des masses catalytiques intervenait également: on a déterminé l'effet additif de divers catalyseurs, effet qui est fonction de la nature des différents catalyseurs mis en jeu. On a également déterminé les conditions de pression et de température pour lesquelles le catalyseur entre en activité, c'est-à-dire déclenche les réactions du système chimique.

Sur l'activation du chlorure d'aluminium dans la réaction de Friedel et Crafts, par l'influence catalytique de chlorures des éléments de la 4e colonne verticale du système périodique; Off E. et Brugger W. (*Z. Elektrochemie*, 1940, **46**, 105-106). — L'activité de Cl_3Al peut être modifiée, ainsi que l'orientation des réactions, en vue de l'augmentation du rendement en un des produits possibles, par addition de chlorures de Sn, Si, Ti. Ainsi le rendement en acétyl-méthyl-cyclopentène à partir du cyclohexane et du chlorure d'acétyle est porté de 20 à 50 0/0. Par contre Cl_3Fe a une influence défavorable.

Sur l'activation des catalyseurs organiques; Langenbeck W. (*Z. Elektrochemie*, 1940, **46**, 106-108). — La déshydrogénation des acides α-aminés en présence d'isatine, donne un exemple des différences d'activité du catalyseur obtenues par changement du solvant, ou par introduction de substituants dans le noyau benzénique de l'isatine. Les influences du solvant et des substituants interfèrent d'une façon complexe. Ainsi l'activité de l'isatine est 20 à 40 fois plus grande en solution dans la pyridine qu'en solution aqueuse (indépendamment du p_H). Elle diminue si on remplace la pyridine par ses homologues, picoline, lutidine. Par contre, l'acide isatinecarbonique-6 est 5 fois plus actif en solution dans la lutidine que dans la pyridine, dans laquelle il est 9 fois plus actif que l'isatine elle-même. L'activation varie avec le groupe substituant et avec la position du substituant dans le noyau, cette variation pouvant changer de sens par substitution du solvant.

Influence de transformations répétées d'un catalyseur sur le rendement de la réaction; Hedvall J. A. et Wikahl L. (*Z. Elektrochemie*, 1940, **46**, 455-458). — Dans la réaction de formation de SO_3 à partir de SO_2 et O_2 sur du quartz comme catalyseur, on réalise un maximum relatif de rendement, en effectuant des transformations périodiques du quartz α en β et β en α, par des oscillations périodiques de la température autour du point de transformation pendant la durée de la réaction.

Sur la théorie des transformations prototropiques et protolytiques; Skrabal A. (*Z. Elektrochemie* 1940, **46**, 146-160). — Étude théorique sur la possibilité d'application, aux transformations réversibles, de la loi d'additivité des influences catalytiques.

Toxicité catalytique et structure chimique. V. Anions simples contenant des éléments toxiques; Maxted E. B. et Morrish R. W. D. (*J. Chem. Soc.*, 1940, p. 252-256). — Le caractère habituel catalytiquement toxique d'éléments tels que le S, Se, Te, P est absent en général si la structure de la molécule contenant l'atome normalement empoisonneur est telle que cet atome est associé à un octet d électrons complètement partagé. Un intérêt spécial s'attache à la toxicité des ions phosphite et hypophosphite du fait de l'apparente inaptitude des liaisons hydrogène covalentes à exercer cet influence protectrice. — **VI. Empoisonnement des catalyseurs au platine par les métaux;** Maxted E. B. et Mardsen A. (*Ibid.*, 1940, p. 469-474. — La toxicité de différents ions métalliques (Cu, Ag, Sn, Hg, Th, Zn, Cd, Pb) à l'égard du Pt dans l'hydrogénation catalytique a été examinée quantitativement. En général l'effet d'obstruction par unité atomique de métal adsorbé sur le catalyseur c'est-à-dire l'empêchement relatif par atome adsorbé semble varier non seulement avec les dimensions atomiques du poison mais aussi avec sa valence habituelle. Cette variation et les observations précédentes (*J. Chem. Soc.*, 1938, p. 2071) sont intéressantes à l'égard de la nature probable de la liaison intervenant dans l'empoisonnement catalytique et dans la chimisorption spécifique en général.

Sur l'énergie d'activation dans la catalyse hétérogène; Rienäcker G. (*Z. Elektrochemie*, 1940, **46**, 369-373). — L'énergie d'activation de la décomposition de H.COOH par Bi est plus faible avec le métal dispersé qu'avec le métal compact. Ni, laminé et dur a une action catalytique et une énergie d'activation plus élevées pour la décomposition de H.COOH que Ni recuit. Il n'apparaît pas de relation entre l'énergie d'activation de la décomposition de H.COOH et celle de l'hydrogénation de l'éthylène, ni avec les constantes de réseau cristallin.

Influence du passage à l'état ordonné sur la chaleur d'activation d'alliages catalyseurs; Schneider A. (*Z. Elektrochemie*, 1940, **46**, 321-325). — On étudie l'action, comme catalyseurs de décomposition de la vapeur d'acide formique entre 150 et 180°, d'alliages Au-Cu, Pd-Cu et Pt-Cu, qui, avant leur emploi, ont subi des recuits à diverses températures, et on calcule les énergies d'activation. Avec les alliages $AuCu_3$, $PdCu_3$ et PdCu, on observe un fort abaissement de l'énergie d'activation lors du passage de l'état non ordonné à l'état ordonné. L'alliage AuCu présente le phénomène inverse.

La réaction d'échange des atomes d'oxygène entre l'oxygène et la vapeur d'eau à la surface des oxydes des deuxième, quatrième et sixième groupes du système périodique; Morita N. (*Bull. Chem. Soc. Japan*, 1940, **15**, 47-55). — Etude de la réaction catalytique d'échange des atomes d'oxygène entre l'oxygène gazeux et la vapeur d'eau à la surface des oxydes suivants : oxydes de Mg,Ca,Sr, Ba,Zn,Cd,Ti,Zr,Th,Si,Sn,Cr,Mo et W à différentes températures (350 à 810°). (Allemand.)

La réaction d'échange du deutérium; Halford J. O. (*J. Chem. Physics*, 1940, **8**, 243-247). — On examine la possibilité de déduire les constantes d'équilibre des substitutions du deutérium du coefficient d'échange d'isotope à l'aide des calculs sur les réactions de NH_3 et CH_4 avec OD_2. Si l'expérience a lieu sur des solutions contenant à l'équilibre jusqu'à 25 0/0 de OD_2 et si l'erreur sur une mesure isolée ne dépasse pas 1,0 0/0 la seconde constante est déterminée à moins de 10 0/0. Comme base de comparaison, on établit une équation montrant la relation entre la constante d'équilibre pour

la 1re substitution et le facteur d'échange pour les fractions supérieures de D, en supposant que chaque substitution successive de D par H produit le même changement de fréquence. On a effectué le calcul de ces changements de fréquence à partir des résultats d'échange.

Réaction d'échange entre Br gazeux et BrH; Liberatore L. C. et Wiig E. O. (*J. Chem. Physics*, 1940, **8**, 165-170). — L'équilibre est atteint en deux minutes. Cette grande vitesse d'échange semble mieux expliquée par une réaction en chaîne comprenant des atomes de Br.

Mécanisme de la réaction d'échange entre le brome gazeux et l'acide bromhydrique; Libby W. F. (*J. Chem. Physics*, 1940, **8**, 348). — Reprise des expériences de Liberatore et Wiig (*J. Chem. Physics*, 1940, **8**, 165) avec une intensité de radiations radioactives 20.000 fois plus faible. La réaction atteint 10 0/0 en 2 minutes et n'est pas affectée de façon appréciable en peignant en noir le tube ou en recouvrant sa surface intérieure de paraffine. Aussi semble-t-il que le mécanisme proposé par les auteurs précités n'est pas le principal. Le mécanisme alternatif mentionné par eux suivant réaction directe entre Br_2 et BrH par l'intermédiaire du complexe HBr_3 paraît correct. Une énergie d'activation de moins de 11 kcal est alors nécessaire.

Réactions d'échange entre les bromures d'alcoyle gazeux, le brome et l'acide bromhydrique; Liberatore L. C. et Wiig E. O. (*J. Chem. Physics*, 1940, **8**, 349). — En utilisant Br radioactif l'étude des réactions d'échange du bromure d'éthyle avec le Br et BrH confirment la récente conclusion (*J. Chem. Physics*, 1940, **8**, 165). Il apparaît fortement improbable que le dernier échange soit une réaction bimoléculaire procédant au moyen du complexe HBr_3 nécessitant une énergie d'activation inférieure à 11 k/cal comme le prévoit Libby (*J. Chem. Physics*, 1940, **8**, 348). Une publication ultérieure complète suivra.

Echange d'oxygène entre NO et NO_2; Leifer E. (*J. Chem. Physics*, 1940, **8**, 301-303). — La réaction $^{14}NO + {}^{15}NO_2 = {}^{15}NO + {}^{14}NO_2$ a été étudiée en phase gazeuse à — 35° C sous une pression totale de 2,5 cm Hg. Bien que la constante de vitesse de la réaction ne puisse être déterminée du fait de sa rapidité on donne la valeur 10^6 cm^3 mol^{-1} sec^{-1} comme limite inférieure. La constante d'équilibre de l'échange à 298,1° K calculée à partir des résultats spectroscopiques est 0,967 alors que la valeur observée est 0,96 ± 0,02. En combinant les résultats de ce travail avec ceux obtenus dans l'éude de l'équilibre de N_2O_3 que l'on suppose être l'intermédiaire dans la réaction d'échange on détermine une valeur approximative de l'énergie d'activation dans la formation de N_2O_3.

L'inter-échange de l'oxygène lourd entre l'eau et les oxy-anions inorganiques; Winter E. R. S., Carlton M. et Briscoe H. V. A. (*J. Chem. Soc.*, 1940, 131-138). — En utilisant de l'eau enrichie en oxygène lourd (avec une augmentation de densité de 150 à 200 γd) on a suivi l'échange au moyen de détermination de T de flottabilité avec un flotteur en quartz avec 2 à 4 cm^3 d'eau. Avec les solutions alcalines le système complet est immergé dans un tube d'argent. Avec le perchlorate, le sulfate et le phosphate aucun échange mesurable n'a lieu en 2 jours à 100° en solution neutre, acide ou alcaline et il semble que les échanges décrits par d'autres auteurs à 100° en solution alcaline soient simplement dus à l'échange avec le silicate produit par attaque alcaline sur le vase de verre. Avec le chlorate et le nitrate l'échange est complet en solution acide (avec décomposition) mais n'a pas lieu en solution neutre ou alcaline. Aucun échange n'intervient en 14 jours à 20° entre l'oxyde nitreux et l'eau. Avec le métasilicate l'acide borique et le borax l'échange d'oxygène est complet très rapidement à 100°, il s'opère en 1 jour avec le chromate et le bichromate en solution neutre ou alcaline, mais dans une solution neutre de chromate à 20° l'échange a lieu à vitesse mesurable, le temps nécessaire au-demi l'échange total étant 4 h. 1/2. En présence d'alcali caustique à 20°, il n'y a pas d'échange appréciable en 240 heures. Ce retard s'explique en supposant que l'échange a lieu dans ce cas uniquement par la réaction $Cr_2O_7 + OH_2 \rightleftarrows CrO_4H_2$. On conclue provisoirement que l'échange n'a lieu que dans le cas d'anions oxy-acides qui réagissent réversiblement avec OH_2.

L'établissement des conditions d'équilibre en chimie physique sur la base du principe du travail; Brönsted J. N. (*J. phys. Chem.*, 1940, **44**, 699-712). — L'affirmation de la thermodynamique classique selon laquelle la chaleur peut être produite ou consommée de façon réversible est basée sur une analyse incomplète du phénomène fondamental associé à cette transformation. La loi fondamentale pour tous les phénomènes réversibles est le principe du travail, exprimant que le travail total dépensé dans un phénomène réversible est égal à zéro. Puisque les phénomènes réversibles sont des changements à travers des états d'équilibres, on peut appliquer le principe du travail à tous les équilibres physicochimiques. On présente sur cette base une étude détaillée de quelques-unes des plus importantes équations d'équilibre de la chimie physique.

La loi d'action de masses dans le cas de plusieurs constituants dans une seule phase; Drossbach P. (*Z. Elektrochemie*, 1940, **46**, 481-486). — L'étude théorique thermodynamique de l'équilibre de 3 ou 4 constituants dans une phase, permet de préparer les recherches techniques, par exemple dans le cas des laitiers contenant OFe, OCa, SiO_2, Al_2O_3.

Quelques équilibres gazeux d'hydrogénation-déshydrogénation; Zeise H. (*Z. Elektrochemie*, 1940, **46**, 293-296). — Calcul des constantes d'équilibre et des degrés de dissociation dans certaines réactions d'hydrogénation-déshydrogénation, portant sur des paraffines et oléfines en C_2 et C_4, au moyen des valeurs de $\frac{\Delta G}{T}$ (G = potentiel thermodynamique) données par K. S. Pitzer (*J. Chem. Physics*, 1937, **5**, 473 et 752) pour les réactions de formation de paraffines et oléfines à partir du graphite et de H_2.

Les équilibres à l'état gazeux des systèmes $C_2 \rightleftarrows 2C$, $S_2 \rightleftarrows 2S$, $Se_2 \rightleftarrows 2Se$ et $Te_2 \rightleftarrows 2Te$; Zeise H. (*Z. Elektrochemie*, 1940, **46**, 38-41). — Nouveaux calculs des constantes d'équilibre K_p, faisant intervenir spécialement, pour les équilibres $C_2 \rightleftarrows 2C$ et $S_2 \rightleftarrows 2S$, des valeurs nouvelles de l'énergie de dissociation et des distances des noyaux. Pour Se et Te, les résultats s'accordent avec les mesures anciennes si on admet pour état fondamental des molécules Se_2 et Te_2 le type $^3\Sigma$.

L'équilibre de la réaction $OZn + CO \rightleftarrows Zn_{vap.} + CO_2$; Bodenstein M. (*Z. Elektrochemie*, 1940, **46**, 132-134). — Pour analyser le mélange de trois gaz ($Zn_{vap.}$, CO, CO_2) résultant de la réaction, on le fait passer dans un espace où il reprend la température

ordinaire, avec rétrogradation partielle, solidification du zinc libre et formation de OZn. Le gaz restant $CO + CO_2$ est oxydé par OCu, On dose CO_2 total, ainsi que Zn et OZn dans la partie solide précipitée. On peut ainsi calculer la composition du mélange ternaire résultant de la réduction primitive de OZn par CO, et en déduire les valeurs de la constante d'équilibre, pour diverses températures.

Mesures relatives aux équilibres de réduction thermique de l'oxyde de magnésium par le silicium ; Schneider A. et Hesse E. (*Z. Elektrochemie*, 1940, **46**, 279-284). — Par la méthode d'entraînement par un gaz inerte (H_2), on a mesuré la pression d'équilibre de la vapeur de Mg lors de la réduction de OMg par Si entre 1200 et 1350° C. La variation de la constante d'équilibre avec la température permet de calculer la valeur, pour la température moyenne de 1250° C, de la chaleur de réaction :

$$4OMg + Si \rightleftarrows 2Mg + SiO_4Mg_2 - 122 \text{ kcal} \pm 5$$

la nature des produits de la réaction étant établie par rœntgénographie. La chaleur de formation de SiO_4Mg_2 à 1250° C est alors évaluée à + 33 kcal ± 5.

Etude de l'isomérisation des butanes et de leur rapport d'équilibre ; Moldavsky B. L. et Nisovkina T. V. (*C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 1939, **23**, 919-920). — On a étudié l'équilibre butane $\rightleftarrows$ isobutane, à 70° en phase liquide en présence de $Cl_3Al + SO_4Cu.2ClH$, Pour les températures de 110 à 180°, on a opéré en phase vapeur, un courant de gaz butane mêlé de ClH étant dirigé sur Cl_3Al. Le rapport à l'équilibre $K_p = \frac{0/0 \text{ isobutane}}{0/0 \text{ butane}}$ varie avec la température suivant la relation $\lg K_p = \frac{611}{T} - 1{,}204$. (Anglais.)

Le déplacement des équilibres chimiques comme méthode accessoire de recherche ; exemple sur la « réaction de grillage » du cuivre : $2OCu_2 + SCu_2 \rightleftarrows 6Cu + SO_2$; Schenck R. et Keuth H. (*Z. Elektrochemie*, 1940, **46**, 298-308). — On suit les déplacements d'équilibre par la mesure de la tension de SO_2. Les métaux nobles qui s'allient à Cu en toutes proportions (Au, Pt et analogues) provoquent une augmentation de tension croissant fortement avec la concentration en métal noble. Avec Ag, dont les alliages avec Cu présentent un domaine de non miscibilité, la tension de SO_2 ne commence à croître que pour une forte teneur en Ag. Les substances capables de réagir avec OCu_2 ou SCu_2 provoquent un abaissement de la tension. C'est le cas des oxydes O_3Fe_2, O_3Mn_2, O_3Cr_2 qui forment avec OCu_2 des combinaisons du type $X_2O_4Cu_2$, et de certains sulfures métalliques qui s'unissent à SCu_2. Ce dernier cas se trouve compliqué par les réactions des mêmes sulfures (SCo, SMn, SBa) avec OCu_2.

Les états intermédiaires actifs dans la combinaison des oxydes et la manifestation thermodynamique de leur existence ; Schenck R. et Keuth H. (*Z. Elektrochemie*, 1940, **46**, 309-312). — On étudie les modifications de la tension d'équilibre de SO_2 dans la réaction $2OCu_2 + SCu_2 = 6Cu + SO_2$, à 700°, lorsqu'on ajoute au mélange réactionnel des proportions diverses de O_3Cr_2, oxyde qui, à 700°, ne réagit que lentement sur OCu_2 en formant le chromite $Cr_2O_4Cu_2$. La tension d'équilibre (435 mm en l'absence de O_3Cr_2) est abaissée à 380 ou 370 mm par addition de 1 ou 2 mol O_3Cr_2 par mol OCu_2. Avec 8 mol OCu_2 pour 1 mol O_3Cr_2, on observe des tensions d'équilibre de 380 ou 408 mm, suivant que le mélange des 2 oxydes a été ou non calciné avant réaction avec le sulfure. L'auteur conclut à l'existence possible, dans les solides en équilibre avec SO_2, de 2 phases solides, différentes du chromite $Cr_2O_4Cu_2$, l'une pouvant être un état actif intermédiaire de OCu_2, l'autre une solution, de composition $Cr_2O_3.4OCu_2$ à $Cr_2O_3.5OCu_2$.

Equation empirique des propriétés thermodynamiques des hydrocarbures légers et de leurs mélanges. I. Méthane, éthane, propane et n-butane ; Benedict M., Webb G. B. et Rubin L. C. (*J. Chem. Physics*, 1940, **8**, 334-345). — On fournit une telle équation pour la variation isotherme d'énergie libre avec la densité des hydrocarbures purs à l'état gazeux ou à l'état liquide. A partir de cette équation fondamentale on déduit une équation d'état, une équation pour la fugacité et une équation pour la variation isotherme de l'enthalpie. Ces équations résument les propriétés P-V-T de la phase gazeuse ou liquide, les propriétés critiques, les pressions de vapeur et les chaleurs latentes de vaporisation. On propose un système de détermination des valeurs numériques des paramètres de l'équation et on l'applique aux carbures précités. On compare les propriétés expérimentales de ces hydrocarbures et celles prévues par les équations.

Forces de liaison et équations d'énergie potentielle de l'acétylène ; Henkin H. et Burton M. (*J. Chem. Physics*, 1940, **8**, 297-300). — La valeur spectroscopique de la chaleur de formation de CH libre et la valeur de Herzberg de la chaleur de sublimation du graphite conduisent à la valeur 137,9 k/cal. environ pour la force de la liaison C ≡ C dans l'acétylène. Cette valeur est utilisée dans l'étude des niveaux d'énergie potentielle de ce composé et est la seule cohérente avec les plus récentes études du spectre d'absorption de C_2H_2. Le fait que les niveaux d'énergie connus de CH libre s'adaptent à ce schéma est une preuve de plus pour l'exactitude de la valeur 125,1 k/cal de chaleur de sublimation du graphite.

Energie d'activation et entropie à l'état intermédiaire ; Syrkin J. K. et Gubareva M. A. (*C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 1939, **23**, 686-688). — Pour les réactions en présence de solvants, on a donné à l'équation d'Arrhénius : $k = Ae^{-\frac{E}{RT}}$ la forme :

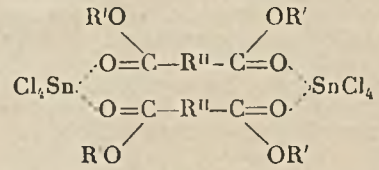
$$k_{sol} = Ae^{\frac{\alpha \Delta H}{R}} e^{-\frac{\Delta H}{RT}}$$

dans laquelle ΔH est l'énergie d'activation dans le solvant considéré. Des mesures de k ont été faites à 35°, 45°, 55° C pour la réaction de la diméthylaniline avec l'iodure d'éthyle dans l'alcool, le benzène et leurs mélanges en diverses proportions, et ont permis le calcul de A et de Δ H. ΔH décroît de 17.400 cal. à 11.400 quand on passe de l'alcool au benzène et A décroît de $10^{6,91}$ à $10^{1,49}$. Les coefficients α et β de l'équation reliant l'entropie à l'énergie d'activation : $\Delta S = \alpha \Delta H + \beta$, sont, pour les cas considérés : $\alpha = 41.468 \times 10^{-4}$; $\beta = 98.976$. (Anglais.)

Calcul de l'énergie d'activation et de la chaleur de fusion de feldspaths et pyroxènes d'après des mesures de viscosité ; Volarovitch M. P. (*C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 1939, **24**, 938-941). — On observe les variations de la viscosité en fonction de la température pour diverses espèces minéralogiques et leurs mélanges binaires ou ternaires. On calcule l'énergie d'activation B d'après $\eta = Ae^{\frac{B}{RT}}$. Le rapport $\frac{B}{L}$ (L = chaleur de fusion) est voisin de 2. (Anglais.)

Chaleurs de formation et constitution de com-

binaisons moléculaires du tétrachlorure d'étain ; Hieber W. et Reindl E. (*Z. Elektrochemie*, 1940, **46**, 559-570). — Par des mesures directes au calorimètre à glace, on a déterminé les chaleurs de formation de combinaisons moléculaires de Cl_4Sn avec l'alcool, l'aniline, l'éther et les esters éthyliques de divers acides carboxyliques. Pour établir les chaleurs de formation à partir des composants pris à l'état gazeux, on a calculé les chaleurs moléculaires de vaporisation de Cl_4Sn et des esters carboxyliques d'après les mesures de leurs tensions de saturation respectives à diverses températures. Les résultats amènent à conclure que, dans ces complexes avec des composés organiques contenant O ou N, l'atome de Sn manifeste 2 valences secondaires, c'est à-dire une coordinance 6. Dans le cas des diesters dicarboxyliques, on admet la structure suivante :



exemple intéressant d'une combinaison moléculaire ayant 2 centres de coordination.

Sur les chaleurs de formation des oxydes de vanadium V_2O_3. V_2O_4 et V_2O_5 ; Siemonsen H. et Ulich H. (*Z. Elektrochemie*, 1940, **46**, 141-145). — On a déterminé ces quantités par réduction de V_2O_5 en V_2O_4, par combustion de V_2O_3 en V_2O_5 et par combustion du métal. Les résultats obtenus sont les suivants :

$$2\,V + 3/2\,O_2 \rightarrow V_2O_3 + 296 \pm 2 \text{ k cal}$$
$$2V + 2O_2 \rightarrow V_2O_4 + 342 \pm 2 \text{ k cal}$$
$$2\,V + 5/2\,O_2 \rightarrow V_2O_5 + 373 \pm 2 \text{ k cal}$$
$$V_2O_3 + 1/2\,O_2 \rightarrow V_2O_4 + 46{,}5 \pm 0{,}8 \text{ k cal}$$
$$V_2O_3 + O_2 \rightarrow V_2O_5 + 77{,}1 \pm 0{,}5 \text{ k cal}$$
$$V_2O_4 + 1/2\,O_2 \rightarrow V_2O_5 + 30{,}6 \pm 0{,}6 \text{ k cal}$$

Chaleur de formation des aluminates de calcium ; Roth W. A. et Wolf U. (*Z. Elektrochemie*, 1940, **46**, 232-233). — Par dissolution de OCa et de corindon dans ClH, on mesure la chaleur de formation de $3\,Al_2O_3.5OCa$ (— 11,1 k cal. à 20° C). En utilisant les valeurs récemment déterminées de la chaleur de formation de O_3Al_2, on rectifie la valeur autrefois indiquée de la chaleur de formation de $Al_2O_3.3OCa$ (valeur donnée jusqu'ici : + 20,7 k cal à 20° C ; valeur rectifiée : — 3,9 k cal).

Chaleurs de formation des halogénures complexes de cadmium ; Hieber W. et Reindl E. (*Z. Elektrochemie*, 1940, **46**, 556-558). — On a mesuré les chaleurs de formation de complexes formés par les chlorures, bromures et iodures de cadmium avec la pyridine et l'éthylène-diamine. On les compare, ainsi que celles des complexes donnés par l'ammoniaque, avec les chaleurs de formation des complexes correspondants des halogénures de Zn et Hg. Les chaleurs de formation diminuent quand le volume atomique du métal croît. Avec les complexes à 2 mol. de pyridine, les chaleurs de formation diminuent par variation de l'halogène, dans l'ordre Cl, Br, I, sauf pour les complexes du zinc pour lesquels l'ordre est inversé. D'autres particularités du même genre montrent que l'influence des anions est moins nette que celle des cathions.

Le système chlorure de sodium-chlorure de magnésium ; Klemm W. et Weiss P. (*Z. anorg. Chem.*, 1940, **245**, 279-281). — L'analyse thermique et l'étude aux rayons X du système ClNa Cl_2Mg montrent qu'il existe deux composés ternaires Cl_3NaMg et Cl_4Na_2Mg. La tendance à la formation de tels dérivés s'accroît des halogénures de lithium à ceux de potassium et des bromures aux fluorures.

Points d'ébullition du système : acide formique et eau ; Takagi S. (*Bull. Chem. Soc. Japan*, 1939, **14**, 508-509). — Les points d'ébullition de la phase liquide et les compositions des phases liquide et vapeur en équilibre dans le système : acide formique et OH_2 ont été déterminés pour un grand nombre de compositions et de températures différentes. D'après les résultats obtenus, l'équation de la pression de vapeur du point azéotropique est $p = 25 + 1{,}87715\,(t - 31{,}4) + 0{,}017706\,(t - 31{,}4)^2 + 0{,}00102904\,(t - 31{,}4)^3$. (Anglais.)

PHOTOCHIMIE. PHOTOGRAPHIE

Décomposition du peroxyde d'hydrogène par le ferrocyanure de potassium. I ; Lal B. B. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1939, **16**, 321-332). — Lorsqu'une solution de $Fe(CN)_6K_4$ est exposée à la lumière solaire directe, il se produit un équilibre photochimique jusqu'à une concentration maximum. Cet équilibre devient réversible dans l'obscurité. L'aquopentacyanoferrite de potassium $(CN)_5FeK_3.OH_2$ + 1 OH_2 ainsi produit est la cause du phénomène d'action retardée observé dans la décomposition de O_2H_2 par les solutions de $Fe(CN)_6K_4$ soumises à l'action de la lumière. Cet hydrosel voit sa réactivité augmentée en présence d'un excès de $Fe(CN)_6K_4$. Plus le temps d'exposition du mélange O_2H_2·$Fe(CN)_6K_4$ est grand et plus est grande la vitesse de décomposition de O_2H_2, alors qu'une solution de $Fe(CN)_6K_4$ exposée à la lumière solaire avant son mélange avec O_2H_2 dans l'obscurité décompose O_2H_2 avec la même vitesse quelle que soit la durée d'exposition. On déduit de ces observations un mécanisme applicable à cette réaction.

Les processus chimiques élémentaires lors de l'émission de lumière par les sulfures phosphorescents ; Schenck R. (*Z. Elektrochemie*, 1940, **46**, 27-38). — Mise au point de l'état actuel de la question (20 références).

Modifications photoélectrique de l'oxyde mercurique au contact d'une électrode ; Déchêne G. (*J. Phys.*, 1940, **1**, 112-120). — Etude d'un dispositif comportant une masse d'oxyde mercurique serrée entre deux électrodes dont l'une est transparente (cellophane traitée par l'acide sulfurique). La résistance au contact de l'électrode transparente est très élevée, mais elle diminue considérablement sous l'action d'un flux lumineux (lumière blanche ou ultraviolette) ; cette propriété permet de réaliser une cellule photoélectrique d'un type nouveau : cellule à résistance de contact. On peut aussi réaliser des couples photoélectriques à l'oxyde mercurique, fonctionnant sans tension auxiliaire, en mesurant la f.é.m. photoélectrique produite par l'éclairement de l'électrode transparente. Les phénomènes observés sont attribués à un effet secondaire de photoconductivité dans une couche mince d'oxyde mercurique au contact de l'électrode.

Action exercée par les métaux ordinaires sur la plaque photographique ; Reboul J. A. (*J. Phys.*,

1940, **1**, 56-62). — Etude systématique de l'action exercée à distance par les métaux sur la plaque photographique (effet Russel); l'emploi de plaques particulièrement sensibles a permis à l'auteur de montrer que ce phénomène était général et l'étude au photomètre des impressions obtenues lui a donné le moyen d'exprimer quantitativement les résultats et de les discuter. Cette discussion montre que l'hypothèse de Russel, faisant intervenir une action de l'eau oxygénée produite par un processus strictement chimique au contact du métal et de l'air humide est insuffisante pour expliquer toutes les particularités du phénomène. Cette explication doit être complétée par l'intervention du rayonnement très absorbable qu'émettent tous les métaux et dont l'auteur a signalé antérieurement l'existence.

SOLUTIONS. MÉLANGES LIQUIDES

Le comportement des solutions d'acide phosphorique comme solutions « idéalement concentrees »; Yudin I. D. (*C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 1939, **23**, 804-807). — Mesures de la chaleur différentielle de dilution, c'est-à-dire de l'effet calorifique de l'addition d'une mol./g. d'eau à une quantité pratiquement infiniment grande de solution. L'appareil employé est un calorimètre différentiel à compensation par chauffage électrique. Mesures par méthode de zéro au moyen d'un thermoélément. On trace les courbes donnant, en fonction de N (N = nombre de molécules d'eau par molécule d'acide), d'une part l'effet calorifique Q, d'autre part le paramètre A de la formule de Nernst $A = RT \log \frac{P_0}{P_1}$ (P_0 = tension de vapeur de l'eau, P_1 = tension de vapeur de la solution). Les deux courbes sont voisines mais tendent à se réunir pour les basses valeurs de N (à partir de $N = 3{,}56$). (Anglais.)

Révision de quelques notions qui utilisent une conception périmée de la pression osmotique; Thiel A. (*Z. Elektrochemie*, 1940, **46**, 129-131). — Partant de l'idée que la pression osmotique est un phénomène relatif au milieu solvant et qu'on ne devrait pas parler de « pression osmotique d'un corps dissous », l'auteur en fait l'application dans divers cas : diffusion, solubilité des cristaux, tension de dissolution des métaux, théorie osmotique de la galvanisation.

Les perchlorates et l'action lyotrope (III); Durand-Gasselin A. et Duclaux J. (*J. Chim. Phys.*, 1940, **37**, 89-94). — Les solubilités de la butanone, de l'alcool *n*-butylique et de l'alcool benzylique ont été mesurées dans les perchlorates de 13 métaux différents. L'ion ClO_4 a une action généralement solubilisante. Mais on observe en outre une action spécifique du cathion, qui peut être selon les cas négligeable ou prépondérante et masquer complètement l'influence de l'ion ClO_4. Avec la leucine il se forme un complexe qui se sépare à l'état solide.

Formation d'une croûte protectrice sur ClNa au cours de sa dissolution dans les solutions de SO_4Na_2; Nikolaev A. V. et Chelishcheva A. G. (*C. R. Acad Sc. U. R. S. S.*, 1939, **24**, 895-898). — On place des cristaux cubiques volumineux de ClNa dans SO_4H_2, 10 OH_2 fondu. Le dosage de ClNa dans le liquide montre que la dissolution, rapide pendant environ 20 minutes devient plus lente puis s'arrête après 80 minutes, malgré l'agitation permanente. Les cristaux sont recouverts d'une croûte de thénardite. Si on ajoute ClNa en poudre fine à SO_4Na_2, 10 OH_2 fondu, la dissolution est rapidement complète. Par contre si on verse SO_4Na_2, 10 OH_2 fondu sur ClNa en petits cristaux, la dissolution est lente et incomplète en 2 heures à 75°, malgré agitation. (Anglais.)

Viscosité des solutions aqueuses des acides formique, cyanacétique et oxalique; Srinivasan M. K. et Prasad B. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1939, **16**, 371-374). — Mesure des viscosités des solutions aqueuses des acides formique, cyanacétique et oxalique à 35° C. La viscosité de ces solutions est assez bien représentée par l'une ou l'autre des deux équations proposées :

$$(1) \qquad \frac{\eta_i - \eta_0}{\eta_0} = A\sqrt{\alpha c} + \beta(1-\alpha)c$$

$$\frac{\eta_i - \eta_0}{\eta_0} = A\sqrt{\alpha c} + B\alpha c + \beta(1-\alpha)c$$

la première de ces équations étant applicable aux solutions diluées des électrolytes très faibles, pour lesquelles le terme $B\alpha c$ peut être négligé. Les valeurs trouvées pour les constantes de viscosité sont en désaccord avec les valeurs théoriques. L'équation de Jones et Dole représente bien tous les résultats, mais les constantes de viscosité n'ont aucune signification théorique pour les électrolytes faibles.

Propriétés de polymères en solution. XVI. Interprétation statistique des propriétés thermodynamiques de systèmes binaires liquides; Meyer K. H. (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 1063-1070). — On cherche à interpréter les propriétés thermodynamiques, spécialement les variations de l'entropie au cours des mélanges de liquides, par les variations de la probabilité thermodynamique, en particulier du nombre des arrangements possibles. On distingue les systèmes athermiques et les systèmes endo ou exothermiques, en cherchant à dégager spécialement l'effet, sur la variation du nombre des arrangements, de la structure caténiforme éventuelle d'un des constituants. (Français.)

ÉLECTROCHIMIE

Erreurs dans la détermination de la constante de dissociation d'un acide faible par la méthode d'extrapolation; Kilpatrick M. L. (*J. Chem. Physics*, 1940, **8**, 306-313). — La valeur de la conductance équivalente limite n'est pas tirée de mesures indépendantes et cette valeur Λ_0 et la constante de dissociation K sont obtenues à partir de mesures conductimétriques en solutions acides. On donne des équations exprimant l'influence d'erreurs dans les quantités expérimentales sur K et Λ_0. Avec l'eau comme solvant on donne des tables indiquant les valeurs numériques des erreurs, et on discute la possibilité de détection d'erreurs constantes.

Constante de dissociation de l'acide β-résorcylique; Abichandani C. T. et Jatkar S. K. K. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1939, **16**, 385-388). — Détermination de la constante de dissociation K_1^a de l'acide β-résorcylique par la mesure de la F.E.M. de la pile sans liquide intermédiaire : H_2/Ac-résorcylique (m_1). Résorcylate de Na(m_2),ClNa(m_3)/ClAg.Ag. La valeur trouvée pour K_1^a

dans l'eau pure est de $6{,}05 \times 10^{-4}$ à 30°. Dans l'acide β-résorcylique, la présence d'un OH en position ortho- accroît la force du carboxyle, tandis que l'OH en position para- la diminue, ce qui fait que dans le classement des acides par force, l'acide β-résorcylique se trouve entre l'acide ortho-hydroxy-benzoïque et l'acide benzoïque.

Sur la question de la mobilité de l'ion ferrocyanhydrique en solution aqueuse, pour une dilution infinie ; Asmus E. (*Z. Elektrochemie*, 1940, **46**, 596-599). — Des mesures de viscosité de solutions aqueuses très diluées de $[Fe(CN)_6]Na_4$ et $[Fe(CN)_6]K_4$ permettent de calculer, pour diverses concentrations, les valeurs de la grandeur $\psi = \frac{\eta/\eta_0 - 1}{\sqrt{c}}$ et de déterminer, par extrapolation graphique, la limite de ψ pour $c = 0$, puis la mobilité de l'ion $[Fe(CN)_6]$ à 25° C, pour une dilution infinie. La valeur trouvée est en accord avec la valeur 100,8 ohm^{-1}/cm^2, déduite par Hölzl de mesures de conductibilité.

Mesures conductométriques directes. I ; Mungulescu I. G. et Latiu E. (*Z. Elektrochemie*, 1940, **46**, 449-454). — Pour déterminer la concentration d'un électrolyte en solution, on mesure, sur un volume connu V, la conductibilité spécifique λ de la solution. On détermine d'autre part la conductibilité λ_r de petits volumes v_r ($v_r = 0{,}01$ V ; 0,02 V...) d'une solution 4 ou 5 fois plus concentrée, de titre connu C. On calcule les quotients $\frac{\lambda_r - \lambda}{v_r}$ et on extrapole pour $v_r \to 0$. De la valeur limite trouvée, on déduit la concentration inconnue C, en appliquant des formules établies dans deux cas différents : électrolytes forts, électrolytes faibles.

Sur la résistance électrique des produits céramiques au courant continu ; Rögener H. (*Z. Elektrochemie*, 1940, **46**, 25-27). — Les mesures ont porté sur O_3Al_2, OGl, O_2Th, O_2Zr et le spinelle. Les logarithmes de la conductivité sont des fonctions linéaires de $1/T$ pour des domaines de température où ne se produit aucune polarisation notable.

Mesures d'activité de systèmes métalliques binaires s'écartant fortement du comportement idéal ; Hauffe K. (*Z. Elektrochemie*, 1940, **46**, 348-356). — On détermine les coefficients d'activité dans les systèmes Hg.Na et Cd.Na, à l'état liquide, en fonction de la composition, par des mesures de force électromotrice de chaînes constituées par l'alliage, une paroi de verre, et Na pur, dans le domaine de températures 300-395° C. Les valeurs de $RT \log \text{nat}\, a/x$, (a = activité de chaque métal, x = sa concentration atomique) pour Na et pour Hg, sont à peu près indépendantes de la température entre 300 et 375°. Les résultats sont analogues pour le système Hg.Sn. Le système Cd.Na présente des anomalies liées à l'existence d'un domaine de non miscibilité.

Activité de l'ion zinc dans les solutions de benzène-sulfonate de zinc ; Chiggino A. (*J. Chim. Phys.*, 1940, **37**, 76-85). — Les coefficients d'activité de l'ion Zn^{++} à différentes concentrations dans les solutions de benzène-sulfonate de Zn ont été déterminés par la méthode des forces électromotrices, en appliquant la méthode de La Mer pour le calcul du potentiel normal. On a trouvé $E_0 = 7.598 \pm 0{,}5.10^{-4}$ V. ; E_0 est constant et égal à $7{,}598.10^{-4}$ pour $a = 2{,}8$ Å, rayon ionique à 25°. En déduisant le potentiel normal des mesures faites par Cowperthwaite et La Mer sur SO_4Zn, on trouve $E_0 = 7{,}593.10^{-4}$ V., valeur très sensiblement égale.

Méthode d'étude de la capacité d'électrodes en solutions diluées ; Proskurnin M. A. et Vorsina M. A. (*C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 1939, **24**, 915-917). — Méthode électrométrique basée sur la mesure de la composante variable de polarisation p, quand un courant alternatif passe, à travers l'électrode dans la solution, p étant lié à la capacité C de la couche double par la relation : $p = \sqrt{\frac{\omega^2 C^2}{i^2} + r^2 i^2}$ (i = intensité de courant, r = résistance de la solution entre les électrodes, ω = fréquence du courant alternatif). On a pu faire les déterminations pour les dilutions allant jusqu'à 0,001 n pour les sels et 0,0001 n pour ClH. (Anglais.)

Polarisation anodique du tantale ; Audubert R. et Roulleau M. L. (*J. Chim. Phys.*, 1940, **37**, 101-109). — Deux mécanismes principaux expliquent le phénomène de polarisation anodique du Ta : le premier est la formation très rapide d'une couche semi-isolante de haute résistance ; le second est une pénétration lente de l'oxygène, absorbé par cette couche et la faisant varier d'épaisseur avec le temps par suite de la formation d'une combinaison lâche.

Mesures de force électromotrice dans l'anhydride sulfureux liquide ; Cruse K. (*Z. Elektrochemie*, 1940, **46**, 571-590). — L'emploi d'électrodes de « 2e sorte » présente des difficultés attribuables à une solvatation de l'électrode. Parmi elles, les électrodes argent-halogénures d'argent, et spécialement l'électrode Ag-ClAg présentent un potentiel constant pendant la durée la plus longue. L'électrode à hydrogène est celle qui donne les meilleurs résultats. L'électrode à oxygène ne se comporte pas de façon satisfaisante. SO_2 liquide manifeste une faible affinité pour les protons, et ainsi, la définition des acides et des bases proposée par Brönsted (*Chem. Review.*, 1928, **5**, 288) est applicable dans ce solvant. La gradation de force des acides et des bases dans SO_2 est analogue à ce qu'on observe dans OH_2.

Recherches électrochimiques sur le système or-antimoine ; Weibke F. et Schrag G. (*Z. Elektrochemie*, 1940, **46**, 658-661). — On mesure, à diverses températures comprises entre 312 et 353° C, la force électromotrice créée entre une électrode de Sb pur et une électrode d'alliage Sb-Au, dans un électrolyte constitué par un bain fondu de ClLi/ClRb, contenant une petite quantité de Cl_3Sb. Pour les alliages où la teneur en Sb est comprise entre celle de l'eutectique (25 0/0) et celle du composé Sb_2Au (55,2 0/0) la force électromotrice diminue quand la teneur en Sb croît, alors que la présence de l'eutectique dans tous ces alliages devrait entraîner l'égalité des forces électromotrices. Pour les alliages de teneur en Sb supérieure à celle de Sb_2Au, qui contiennent tous Sb libre, la force électromotrice, quoique faible, n'est pas nulle. Ces anomalies, analogues à celles que présente le système Sb-Ag, sont attribuées à la même cause : attaque du métal noble de l'alliage de l'électrode par le chlorure d'antimoine et appauvrissement du bain en ions Sb^{3+} au voisinage de cette électrode. A partir des valeurs de force électromotrice trouvées, on peut calculer une limite supérieure de la chaleur de formation de Sb_2Au (4,8 kcal/mol.).

Etude bibliographique sur les électrodes de verre ; Kratz L. (*Z. Elektrochemie*, 1940, **46**, 259-264). — 385 références.

Analyse chimique rapide directe à l'aide de l'électrode à goutte de mercure ; Boeke J. et van Suchtelen H. (*Z. Elektrochemie*, 1939, **45**, 753-756). — Description d'un appareillage permettant de rendre

plus rapide l'étude des processus de réduction au moyen de l'électrode à goutte de mercure.

Sur la construction et le potentiel de chaînes d'électrodes de verre, la désignation, la normalisation et l'utilisation directe d'échelles de p_H ; KRATZ L. (*Z. Elektrochemie*, 1940, **46**, 253-259). — Etude de la sensibilité et de la précision des mesures de p_H dans diverses conditions de travail.

Sur les chaînes d'électrodes de verre et la précision des mesures de p_H qu'elles permettent ; SCHWABE K. (*Z. Elektrochemie*, 1940, **46**, 404-406). — Observations sur un article de L. Kratz (*Z. Elektrochemie*, 1940, **46**, 253).

Réponse à la précédente communication de K. Schwabe ; KRATZ L. (*Z. Elektrochemie*, 1940, **46**, 405-406).

La polarisation du dégagement d'hydrogène sur des alliages de nickel avec le fer ou le cobalt en solution alcaline ; GRUBE G. et CROATTO U. (*Z. Elektrochemie*, 1939, **45**, 815-820). — Avec le nickel ou le fer purs, employés comme cathodes, la polarisation en solution HOK 6 *n* dépend de la nature de la surface, elle est plus grande sur une surface polie que sur une surface dépolie par frottement aux abrasifs. D'autre part, sous densité de courant constante, elle augmente avec le temps pendant les premières heures, puis reste constante. Cette évolution vers une constante est atteinte plus rapidement sur surfaces polies. Sur les alliages Ni-Co, la polarisation augmente avec la teneur en Co, lentement jusqu'à 70 0/0 de Co, domaine des cristaux mixtes cubiques à faces centrées, rapidement de 70 à 100 0/0 Co, domaine des cristaux mixtes hexagonaux. Sur les alliages Ni-Fe, la polarisation augmente avec la teneur en Fe plus rapidement au voisinage des fortes concentrations en Ni ou en Fe que dans le domaine des concentrations moyennes.

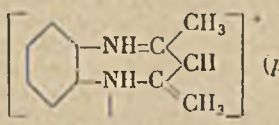
La polarisation des électrodes d'oxydo-réduction : CUPR V. (*Z. Elektrochemie*, 1940, **46**, 364-368). — Calculs établissant notamment que la polarisation est une fonction linéaire de l'intensité du courant polarisant, tant qu'elle ne dépasse pas 0,02 V.

Représentation graphique du p_H des solutions d'acides, de bases et de sels ; FLOOD H. (*Z. Elektrochemie*, 1940, **46**, 669-675). — Un procédé graphique, destiné à orienter et faciliter le calcul de p_H de solutions, consiste dans la représentation du p_H en fonction de $-\log C$ (C étant la concentration de l'acide, de la base ou du sel), d'après les formules générales dérivant de la définition des acides et bases suivant Brönstedt, dans les trois cas d'hydrolyse moyenne, faible et forte.

Recherches polarographiques sur les complexes en solution aqueuse ; v. STACKELBERG M. et v. FREYHOLD H. (*Z. Elektrochemie*, 1940, **46**, 120-129). — On étudie l'influence de la formation de complexes sur l'oxydo-réduction réversible d'une substance, à l'électrode à goutte de mercure. Les conclusions relatives à la composition et aux constantes de dissociation des complexes ne peuvent être établies que moyennant certaines restrictions. Il est nécessaire que l'établissement de l'équilibre à la surface de la goutte soit réalisé en une fraction de seconde, ce qui n'est pas le cas pour les complexes d'oxalate de Zn ou de zincates. Pour les complexes d'oxalates et de fluorures de Fe, il n'est possible d'avoir pour les constantes de complexité que des valeurs relatives. Pour les complexes cuivre-ammoniaque, ces constantes ne peuvent être obtenues avec une précision très grande, et seulement pour des concentrations en complexe pas très petites. Dans le cas des complexes cuivre-chlorures, on peut suivre le passage de l'onde polarographique simple CuII/Cu à l'onde double CuII/CuI-CuI/Cu.

La concentration en ions hydrogène des solutions contenant de l'hydroxyde de zinc et de l'hydroxyde de sodium ; MEHTA S. M. et KABADI M. B. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1939, **16**, 379-384). — Détermination des concentrations en ions H^+ des solutions contenant OZn et ONa_2 en proportions variables à l'aide de l'électrode de verre. Les résultats obtenus par mesure de la conductibilité électrique. ID. (*Ibid.*, 1939, **16**, 223) sont confirmés. On montre que dans les solutions plus diluées que 6*n*, le zincate de sodium est fortement hydrolysé, tandis que dans les solutions concentrées l'hydrolyse est beaucoup plus faible.

Mesures d'acidité de substances instables ; SCHWARZENBACH G. et LUTZ K. (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 1147-1162). — Pour mesurer le p_H d'une solution tampon dont l'un des constituants est sujet à une tautomérisation rapide (par exemple énolisation-cétonisation) on a construit un appareil pour mesurer le p_H en courant liquide. Aussitôt après mélange d'eau, d'énolate et d'une quantité d'acide insuffisante pour la neutralisation, le liquide traverse un tube formant électrode de verre en relation avec deux électrodes saturées au calomel. On a pu déterminer ainsi les logarithmes négatifs p_K de la constante d'acidité pour l'acétylacétone ($p_K = 8{,}938$ à 25°), la dihydrorésorcine (5,26), le dialdéhyde glutaconique (5,75), le triacétylméthane (5,81), le chlorure du cathion :



($p_K = 8{,}98$)

le perchlorate de triméthylpyroxonium (11,23). On a en outre étudié ainsi la cinétique de l'équilibre énol-cétone (ou énol-aldéhyde. (Allemand.)

Mesures d'acidité d'acides et de bases mésomères. Exposé d'idées sur l'énergie de résonance ; SCHWARZENBACH G. et LUTZ K. (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 1162-1190). — Sur la base de mesures d'acidité, et d'après les valeurs calculées de :

$$p_K = -\log \frac{(H^+)\,(\text{Base})}{(\text{Acide})},$$

on étudie, pour certains groupes de substances mésomères (acides carboxyliques, énols, amidines, acides à trois formes limites, imides d'acides), l'influence de divers facteurs sur la valeur de p_K et sur l'énergie de résonance du système (influence des substitutions, influence de la longueur de la chaîne de résonance, influence des ponts hydrogène) ainsi que la relation entre la rigidité des particules mésomères et l'entropie de mésomérisation. (Allemand.)

Sur la variation de la constante d'acidité avec la température ; SCHWARZENBACH G. et LUTZ K. (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 1191-1197). — Pour tous les acides étudiés jusqu'ici, la valeur de p_K a, en fonction de la température, une variation parabolique représentée par $p_K = p_{K_m} + p(t - \theta)^2$, où p_{K_m} est la valeur minimum et θ la température à laquelle le minimum est atteint. Le paramètre p a la même valeur pour tous les acides étudiés jusqu'ici (15×10^{-5}). Par contre, pour l'acétylacétone, le paramètre p égale $1{,}4 \times 10^{-4}$. Pour la dihydrorésorcine, il a la valeur normale 5×10^{-5}. La diffé-

rence est attribuée au fait que la dihydrorésorcine est pratiquement complètement énolisée, donc à molécules rigides. L'acétylacétone, sous la forme dicétonique, a plus de mobilité moléculaire et une plus grande partie de sa chaleur de dissociation correspond à de l'énergie de résonance, qui diminue beaucoup quand la température augmente. (Allemand.)

Dépôts électrolytiques périodiques d'alliage zinc-cadium à partir de bains de sulfates ; Mikhalev P. F. (*C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 1939, **24**, 899-903). — Si on ajoute au bain d'électrolyse de petites quantités de dextrine, on observe des variations spontanées, périodiques, instantanées, de la tension aux électrodes (par exemple de 2,6 à 2,8 V et inversement) et de l'intensité de courant (par exemple 10,5 et 9,5 *m* A et inversement). A la tension 2,6 V, Cd se dépose seul ; à 2,8 V le dépôt comporte Cd et Zn. La périodicité est de quelques secondes. Elle dépend (ainsi que les valeurs limites correspondantes de la tension et de l'intensité) de la concentration en dextrine et en sels, de l'état d'agitation du bain, de la durée totale du phénomène. La caféine, l'acide crésolsulfonique produisent des phénomènes analogues, mais non la peptone, ni la gélatine. (Anglais.)

Changement de la vitesse de dissolution du cuivre par polarisation anodique ou cathodique. « Différence-effect ». « Protect-effect » ; Tomashov N. D. (*C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 1939, **24**, 152-155). — La vitesse de dissolution du cuivre dans des électrolytes (persulfate d'ammonium *n* et 0,1 *n* et chlorure cuivrique 0,8 *n*) a été étudiée par la pesée continue d'une plaque de cuivre faisant partie d'un circuit électrique où l'on fait varier l'intensité et le sens du courant, le cuivre pouvant ainsi être anode ou cathode. La vitesse de dissolution augmente en même temps que la polarisation anodique et décroît (jusqu'à zéro) quand augmente la polarisation cathodique. La vitesse d'autodissolution (celle qui est due seulement à l'action de microéléments locaux) décroît, dans les solutions de persulfate, aussi bien par polarisation anodique que par polarisation cathodique. Dans la solution de chlorure cuivrique, la vitesse d'auto-solution croît par polarisation anodique et par polarisation cathodique. Ces résultats indiquent que la dissolution du cuivre dans les électrolytes oxydants peut être interprétée d'après la théorie électrochimique de la corrosion des métaux. (Anglais.)

Action de la nature du solvant sur l'électrocristallisation de l'argent ; Sarkisov E. S. (*C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 1939, **23**, 679-682). — Pour des solutions de NO_3Ag de même concentration (0,25 *n*) dans divers solvants (OH_2, CH_3OH, C_2H_5OH, pyridine), on a compté, par examen microscopique, le nombre de centres de formation de cristaux d'Ag à la cathode, le voltage étant toujours le même, et maintenu constant pendant l'électrolyse. Le nombre le plus probable de centres de cristallisation *nz* croît suivant les solvants dans l'ordre : $nz(OH_2) < nz(CH_3OH) < nz(C_2H_5OH) < nz$ (pyridine), ce dernier nombre n'ayant pu être précisé. Pour les trois autres solvants, *nz* varie en raison inverse de la constante diélectrique *D*, de sorte qu'on peut écrire $nz.D = C^{te}$. (Anglais.)

Etudes sur l'oxydation électrolytique. XII. Mécanisme de la formation électrolytique des periodates ; Hickling A. et Richards S. H. (*J. Chem. Soc.*, 1940, p. 256-264). — L'oxydation électrolytique des iodates en periodates et l'influence de variables telles que la nature de l'électrode, l'acidité et l'alcalinité la température, le potentiel anodique et la présence d'anions étrangers ont été étudiées. Le processus a lieu avec une efficacité moyenne avec des électrodes de peroxyde de Pb et de Ni, avec une efficacité moindre sur des électrodes platinées ou en platine lisse ; avec des électrodes en MnO_2 et en carbone on note aucune oxydation appréciable. L'efficacité est moindre en solution acide qu'en solution alcaline. Avec des électrodes de Pt et de peroxyde de Pb les facteurs favorisant la formation d'oxydes supérieurs à la surface de l'électrode, comme la prépolarisation anodique, ont également une efficacité marquée. L'élévation de température conduit habituellement à une amélioration de l'efficacité sauf dans le cas d'une anode en platine lisse en solution alcaline. Les potentiels d'anode atteints pendant l'oxydation semblent être principalement des valeurs d'évolution d'oxygène et on ne découvre aucune indication de potentiel d'oxydo-réduction. Après avoir examiné différents mécanismes on conclut que les faits sont mieux expliqués par l'oxydation de l'iodate par les peroxydes métalliques formés à la surface de l'électrode, un rôle secondaire étant attribué au peroxyde d'hydrogène formé initialement dans la décharge des ions hydroxyle.

Sur l'électrolyse de sulfures métalliques fondus ; Savelsberg W. (*Z. Elektrochemie*, 1940, **46**, 379-397). — Le sulfure SCu_2, solide ou liquide, conduit le courant à la façon des métaux (conductibilité électronique). Des mélanges SCu_2–SNa_2 ou SCu_2–SFe contiennent des complexes que le courant dissocie en ions, le plus basique des métaux émigrant vers la cathode. Ces ions se déchargent sur les électrodes, avec séparation de métal, pour des valeurs élevées de la tension et de la densité de courant. Les composés Cu-Ni-S, par contre, n'ont pas de conductibilité électrolytique et ne semblent pas contenir de complexes dissociables en ions. L'ordre de grandeur de la conductibilité des sulfures, et la faiblesse de son coefficient de température classent les sulfures parmi les « semi-conducteurs ».

Sur la réduction électrolytique de solutions aqueuses d'acide chromique ; Müller E. (*Z. Elektrochemie*, 1940, **46**, 82-90). — Pour expliquer le fait que des solutions d'acide chromique pur ne sont pas réduites électrolytiquement avec une cathode en métal inattaquable, mais le sont avec une cathode en charbon, ou bien en présence de petites quantités de SO_4H_2, l'auteur étudie, dans les cas précités, les courbes densité de courant-potentiel de la cathode. Il interprète les résultats en étendant au cas des réductions électrolytiques ses conceptions relatives à la réduction purement chimique des solutions de CrO_3 par Cu ou Zn, en envisageant la formation de deux sortes de films sur la cathode : « Flächenfilm » et « Raumfilm « (V. *Z. Elektrochemie*, 1939, **45**, 242).

Le polissage électrolytique des métaux. Etat actuel de la question et de ses applications ; Jacquet P. A. (*Rev. Métallurgie*, 1940, **37**, 210-224, 244-262). — Exposé général de l'état actuel de la question Conditions pratiques de polissage de divers métaux. Applications.

Tensions de décomposition électrolytique des chlorures de lithium, de potassium et de magnésium ; Grothe H. et Savelsberg W. (*Z. Elektrochemie*, 1940, **46**, 336-346). — On mesure les potentiels d'électrolyse de ClLi, ClK, fondus et de leurs mélanges, ainsi que de mélanges de Cl_2Mg avec les deux précédents, à diverses températures, avec des densités de courant croissantes. Les courbes courant-tension permettent, par extrapolation pour une intensité nulle, de déterminer les tensions de décomposition absolues, et de calculer les potentiels d'équilibre des trois métaux vis-à-vis de leurs ions. Valeurs indiquées pour ces potentiels à 20° : pour Li : — 2,96 V, pour K : — 3,10 V, pour Mg : — 2,08 V.

Propriétés de l'oxyde de bismuth comme matériel actif de l'électrode négative de l'accumulateur alcalin; KINOSHITA K. (*Bull. Chem. Soc. Japan*, 1940, **15**, 59-65). — L'électrode négative de l'accumulateur alcalin peut être préparée en employant l'oxyde de Bi comme matériel actif sous forme de pâte ou tassé dans une poche. La capacité de l'électrode est augmentée en mélangeant de la poudre de graphite au matériel actif. On arrive ainsi à obtenir au maximum une valeur de 261 milliampères-heure par gramme d'oxyde. Il est probable que les propriétés électrochimiques de l'électrode préparée à partir de l'oxyde de Bi sont en relation étroite avec la forte résistance électrique de cet oxyde. (Anglais.)

MÉTAUX. ALLIAGES. SOLUTIONS SOLIDES

Sur la fabrication d'alliages solides chrome-nickel par réduction d'oxyde chromique en présence de nickel; GRUBE G. et RATSCH K. (*Z. Elektrochemie*, 1939, **45**, 838-843). — On part de mélanges, comprimés en forme de baguettes, de Ni et O_3Cr_2 en poudres. On chauffe ces mélanges en courant d'argon jusqu'à poids constant, puis dans un courant de mélange gazeux $H_2 + OH_2$ de composition connue, à 1100, 1200 ou 1300° jusqu'à ce que la constance du poids indique que la pression de O_2 dans le mélange solide est en équilibre avec la pression de O_2 due à la dissociation de OH_2. On peut ainsi calculer la tension de O_2 dans le solide pour diverses températures et diverses proportions Ni-Cr, dans l'alliage obtenu. Cette tension de O_2 diminue quand la proportion de Cr augmente. La chute est très rapide au voisinage de Ni pur (domaine des cristaux mixtes homogènes riches en Ni). A 1300°, la courbe se rapproche de l'horizontale pour les teneurs en Cr voisins de 48 0/0 d'atomes Cr ou dépassant cette valeur limite à 1300°, entre le domaine des cristaux mixtes riches en Ni et le domaine d'hétérogénéité (48 à 72 0/0 atomes Cr). Avec un mélange gazeux $H_2 + OH_2$ où la pression partielle de OH_2 est 2,07 mm Hg, on a obtenu à 1300° un alliage à 73 0/0 d'atomes Cr.

Sur l'obtention d'alliages solides niobium-nickel par réduction de pentoxyde de niobium en présence de nickel; GRUBE G., KUBASCHEWSKI O. et ZWIAUER K. (*Z. Elektrochemie*, 1939, **45**, 881-884). — Le pentoxyde de niobium qui, à la pression atmosphérique, n'est réductible par l'hydrogène que jusqu'au stade de Nb_2O_3 peut être réduit à l'état métallique en partant de mélanges de poudres, comprimés, de Ni et Nb_2O_5. On obtient ainsi des alliages dont la teneur en Nb va de 0 à 37 0/0, en opérant à 1100-1150° en courant de H_2 sec. Après des essais thermiques, micrographiques et rœntgénographiques, on a établi la partie du diagramme d'état du système Ni-Nb voisine de Ni. On a mis en évidence un eutectique à 24 0/0 Nb, fondant à 1265°. Au-dessus de 24 0/0 Nb, la courbe de solidification primaire s'élève rapidement. Entre 24 et 31 0/0 le liquide formé par solidification des cristaux de formule probable Ni_3Nb, combinaison qui se formerait aussi, au-dessus de 31 0/0, à 1380°, à partir d'une phase plus riche en Nb.

Obtention par aluminothermie d'alliages chrome-tungstène; WEIBKE F. et QUADT U. F. (*Z. Elektrochemie*, 1940, **46**, 635-641). — Les alliages contiennent toujours de l'aluminium, dans une proportion plus grande si Al a été employé en grains que s'il a été utilisé en poudre La teneur en Al augmente avec l'excès d'Al présent sur la quantité nécessaire à la réduction du mélange d'oxydes de Cr et W, mais ne s'annule pas, même si la quantité d'Al employée est inférieure de 50 0/0 à la quantité calculée pour la réduction. Contrairement à ce que la solubilité de Al dans Cr laisse prévoir, les alliages Cr, W, Al (0 à 45 0/0 W, 0 à 20 0/0 Al) ne sont pas absolument homogènes. La rœntgénographie y décèle, outre les lignes des cristaux mixtes Cr-W-Al, des lignes faibles correspondant à la phase γ du système Cr-Al et d'autres dues à W libre, dans les alliages riches en W. Cette hétérogénéité est attribuable au fait que l'alliage n'a pas atteint, au cours de sa fabrication, son équilibre thermique. Elle disparaît, par chauffage prolongé à 1000°, pour les alliages pauvres en W.

Technologie des nouveaux aciers avec chrome et aluminum, à grande résistance à la chaleur et à haute résistivité électrique. III; KORNILOV I. I. et MIKHEJEV V. S. (*C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 1939, **24**, 911-914). — Méthode de préparation d'alliages Fe-Cr-Al, correspondant à la région de solutions solides homogènes du diagramme ternaire, dans des conditions destinées à abaisser la teneur en éléments étrangers : C, Si, S, P, Mn. On prépare des alliages Cr-Al, par aluminothermie en présence d'un excès d'Al. On fond ces alliages Cr-Al avec du fer au four électrique sous un laitier synthétique basique $OCa + OMg + O_3Al_2$ fondant assez bas, (1345°) qui protège les métaux de l'oxydation et absorbe les constituants étrangers. Teneurs obtenues : C 0,02 à 0,04 0/0; Si 0,2-0,3 0/0; Mn 0,1 0/0; S 0,003 à 0,004 0/0; P 0,008 0/0; Cr 10 à 50 0/0, Al 0 à 20 0/0. Les alliages à moins de 10 0/0 Al sont forgeables, étirables en fils, laminables en feuilles. Ils sont relativement fragiles à froid. (Anglais.)

Les équilibres de réduction d'oxydes et de mélanges d'oxydes comme données pour l'important problème de la métallurgie du fer; KÖRBER F. et OELSEN W. (*Z. Elektrochemie*, 1940, **46**, 188-194). — En utilisant les résultats antérieurs, notamment ceux de Schenk et de ses collaborateurs, sur les équilibres de réduction de cristaux mixtes OFe-OMn par CO ou par H_2, et sur les équilibres de réduction des silicates de Fe et Mn par CO, on peut prévoir les compositions des aciers obtenus, et celles des inclusions ou des impuretés déposées à la surface des grains, également dans le cas des réductions d'oxydes du fer par Mn seul ou associé à Si. De même les équilibres de réduction des phosphates de fer par CO éclairent la question de l'introduction de phosphates dans l'acier fondu et celle de la réductibilité des phosphates de fer en présence de SiO_2.

L'analyse cristalline par les rayons X et ses applications à la métallurgie; BASTIEN P. (*Chimie Industrie*, 1941, **45**, 531-540).

Combinaisons métalliques homogènes avec liaison hétéropolaire partielle; DEHLINGER U. (*Z. Elektrochemie*, 1940, **46**, 627-634). — L'ensemble des résultats expérimentaux peut être résumé par l'énoncé de certaines règles, soumises d'ailleurs à des exceptions. Les métaux alcalins, alcalino-terreux et ceux des terres rares forment avec tous les autres métaux, sauf Gl, Mg et les métaux de transition, des combinaisons hétéropolaires dont la composition correspond aux valences, des types *AB* (réseau cubique centré), AB_2 (réseau de la fluorine), A_2B_3 (réseau de l'oxyde de scandium) et en outre des combinaisons hétéropolaires du type *AB* (réseau cubique centré) dont la composition ne correspond pas aux valences. Ils donnent également des combinaisons dont les compositions ne correspondent pas aux valences, de formule autre que *AB*, avec liaisons peu ou pas hétéropolaires, mais du genre liaison métallique, parfois avec polarisation. Mg (probablement

aussi Gl) forme des combinaisons correspondant à la valence avec les anions de valence 1 à 4. Les métaux de transition, ainsi que Cu et Au forment avec les anions de valence 1 à 4 des composés vraisemblablement hétéropolaires de formule *AB* (type arséniure de Ni). Des phases cubiques centrées, des types B et Γ de Hume-Rothery, essentiellement hétéropolaires, existent, dans certaines conditions, dans les alliages de Cu, Ag, Au et des métaux de transition avec les métaux de 2e sorte (Zn, Al, Sn, etc.), et dans les combinaisons de ces derniers métaux avec les métaux alcalins. Al, Ga et In forment avec les cathions métalliques, soit les types Hume-Rothery, soit des combinaisons hétéropolaires, par fixation d'un électron. Dans les cas non prévus ci-dessus, il se forme, à moins de non miscibilité, des phases à liaisons métalliques ordinaires.

Structures cristallines du composé $TiCo_2$; Wallbaum H. D. et Witte H, (*Z. Metallkunde*, 1939, **31**, 185).

Les alliages fer-niobium ; Genders R. et Harrison R. (*Iron Steel Inst.* 1939 (advance copy n° 2), **2**. 1-9).

Le domaine δ dans les aciers au carbone ; Desch C. H. (*Iron Steel Inst.*, 1939, rapport Spanol n° 25, p. 27-30.

La portion $Mg-Mg_3Al_2-Mg_3Bi_2$ du système ternaire magnésium-aluminium-bismuth ; Scheil E. et Glauner B. (*Z. Metallkunde*, 1939, **31**, 76-79).

La portion $Mg-MgZn-Mg_3Bi_2$ du système ternaire magnésium-zinc-bismuth ; Scheil E. et Glauner B. (*Z. Metallkunde*, 1939, **31**, 80-81).

La portion $Mg-MgZn_2-Mg_2Tl_2$ du système ternaire magnésium-zinc-thallium ; Koster W. et Kam K. (*Z. Metallkunde*, 1939, **31**, 82-84).

La phase fragile σ dans le système ternaire Fe-Cr-Mn ; Schafmeister P. et Ergang R. (*Arch. Eisenhuttenwesen*, 1939, **12**, 507-510).

Etude du diagramme d'équilibre du système ternaire Fe-Cr-Al. II ; Kornilov I. I., Mikheiev V. S. et Konenko-Grachova O. K. (*C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 1939, **24**, 907-910). — La diagramme ternaire permet de déterminer une région correspondant à des solutions solides homogènes, région contiguë au côté Fe-Cr du diagramme, et limitée par une courbe à convexité dirigée vers ce côté. Si l'alliage est trempé à partir de 1150°, la courbe limite est plus éloignée du côté Fe-Cr (la région d'homogénéité est plus grande) que si l'alliage est recuit à 1150° et refroidi lentement. Les alliages correspondant à la région de solutions solides homogènes ont une haute résistivité électrique et une grande résistance à l'oxydation à chaud. (Anglais.)

Le système fer-cobalt-tantale ; Kösner W. et Becker G. (*Arch. Eisenhüttenwesen*, 1939, **13**, 93-94).

Structure des alliages argent-antimoine ; Weibke F. et Efinger I. (*Z. Elektrochemie*, 1940, **46**, 53-60). — L'étude des alliages contenant 17 à 31 0/0 de Sb, par analyse thermique, micrographie et rœntgénographie montre l'existence, à la température ordinaire, de deux phases intermédiaires, ε et ε'. La phase ε présente un arrangement hexagonal compact des atomes dans le réseau cristallin. Limite de saturation en antimoine : 17 0/0 à 500°, 16,7 à 400°. On a déterminé les constantes de réseaux des cristaux mixtes saturés en Sb à ces deux températures. La phase ε' rhombique comporte une modification de haute température ε'', au-dessus de 440° du côté de la saturation en Ag, au-dessus de 449° du côté de la saturation en Sb. La composition moyenne de ε' (ε'') correspond à Ag_3Sb. La phase ε'' se forme péritectiquement à 562°, à partir de ε + liquidus. Les constantes de réseau des cristaux mixtes de ε' (ou ε'') saturés en Ag ont été trouvées plus petites que les valeurs jusqu'ici admises. Les variations des constantes de réseau avec la température, tant pour ε que pour ε' ou (ε'') ne sont pas linéaires.

Analyse thermodynamique des courbes de liquidus de combinaisons intermétalliques ; Hauffe K. et Wagner C. (*Z. Elektrochemie*, 1940, **46**, 160-170). — A partir des courbes de liquidus de systèmes métalliques binaires, on peut calculer la variation du potentiel chimique de la phase liquide avec la concentration. Dans certains systèmes binaires, on observe, pour la composition correspondant au composé cristallisé intermédiaire, une augmentation accentuée du potentiel chimique des constituants dans l'alliage liquide. Ce fait peut être attribué à la formation de composés à caractère quasi salin :

$$(Bi_{\frac{2}{3}}^{3-}Mg_{\frac{3}{2}}^{2+},\quad Bi_{\frac{2}{3}}^{3-}Ca_{\frac{3}{2}}^{2+},\quad Sn^{4-}Mg_{2}^{2+})$$

Le système cuivre-manganèse ; Grube G., Oestreicher E. et Winkler O. (*Z. Elektrochemie*, 1939, **45**, 776-784). — L'existence récemment reconnue d'une nouvelle phase δ du manganèse est l'origine d'une nouvelle étude du système Cu-Mn, étude qui a utilisé l'analyse thermique, la mesure des conductivités, celle de la dureté des alliages, l'examen microscopique, la détermination des constantes de réseau cristallin par rœntgénographie. On a pu établir un diagramme d'état modifiant celui de Persson (*Z. phys. chem. B*, 1930, **9**, 25).

La structure des cristaux mixtes γ dans le système palladium-manganèse ; Grube G. et Winkler O. (*Z. Elektrochemie*, 1939, **45**, 784-787). — L'examen rœntgénographique caractérise une modification γ de cristaux mixtes, stable entre 1080 et 1160°, dont le domaine d'homogénéité va de Mn pur à environ 80 0/0 d'atomes Mn. Cette forme est identique à la forme γ quadratique à faces centrées du manganèse. La forme de Mn stable entre 1160° et le point de fusion est appelée forme δ. Sa structure n'a pu encore être établie.

Les systèmes cuivre-nickel-soufre et cuivre-nickel-arsenic ; Köster W. et Mulfinger W. (*Z. Elektrochemie*, 1940, **46**, 135-141). — Au moyen de l'analyse thermique, d'examens micrographiques et de mesures magnétiques, on a étudié les alliages Cu-Ni-S et Cu-Ni-As, dans les domaines $Cu-Ni-S_2Ni_3-SCu_2$ et $Cu-Ni-As_2Ni_5-AsCu_3$. Les sulfures de Ni et Cu forment une série d'eutectiques. Les trois eutectiques limites se réunissent en un eutectique ternaire voisin de l'angle S_2Ni_3, dont les trois phases solides sont : un cristal mixte à 79 0/0 Ni, 20,5 0/0 Cu, 0,5 0/0 S, un cristal S_2Ni_3 contenant du cuivre, et SCu_2. Aux températures inférieures se réalise un autre équilibre des quatre phases, conditionné par la transformation polymorphique de S_2Ni_3, avec formation d'un eutectoïde où les cristaux mixtes Cu.Ni sont plus riches en Ni (89 0/0). Dans le système Cu-Ni-As, $AsCu_3$ et As_2Ni_5 forment un eutectique quasi-binaire, où Ni est remplaçable assez largement par Cu dans As_2Ni_5. Les trois eutectiques limites se réunissent en un eutectique ternaire voisin de l'angle $AsCu_3$, dont les phases solides sont Cu presque pur, $AsCu_3$, et un cristal mixte As_2Ni_5 riche en cuivre.

Recherches sur les composés du magnésium avec les éléments du groupe IV. b. Germanium ;

KLEMM W. et WESTLINNING H. (*Z. anorg. Chem.*, 1941, **245**, 365-380). — Etude du système magnésium-germanium par l'analyse thermique. Description de la méthode expérimentale utilisée. Le diagramme d'équilibre montre l'existence du composé binaire $GeMg_2$ fondant à 1115° et de deux eutectiques : l'un à 1,2 at. 0/0 Ge entre le magnésium et ce composé avec une température eutectique de 635°, l'autre à 60 at. 0/0 Ge environ entre ce composé et le germanium avec une température eutectique de 680°. La constante réticulaire du composé $GeMg_2$ est $a = 6{,}380$ Å. Considérations sur les propriétés des composés binaires du magnésium de formule XMg_2. Comparaison des rayons ioniques des anions simples ; relation entre ceux-ci et les points de fusion de ces composés. Considérations sur l'étendue des domaines des phases XMg_2 qui sont toujours très restreints. Solubilité du silicium et du germanium dans le magnésium.

Sur la formation de germes cristallins dans les métaux fondus ; HORN L. et MASING G. (*Z. Elektrochemie*, 1940, **46**, 109-119). — On détermine la cristallisation, non à une température constante, mais lors du refroidissement à une vitesse constante. Sur une très grande série d'essais dans les mêmes conditions, on établit, en fonction de la température, la courbe statistique du nombre d'épreuves cristallisant par degré d'abaissement de température. On détermine ainsi la variation du nombre de germes qui apparaissent en fonction de la température de formation et l'influence de la température de surchauffe. Pour l'aluminium, la formation des germes correspond à la formule $dn/dt = -an$ (n = nombre de germes formés, a est une constante dépendant de la température). Dans le cas de l'antimoine, les conditions des recherches ne permettent pas de dire si cette formule est valable.

Notice sur le durcissement, par traitements thermiques, des alliages or-indium ; WEIBKE F. (*Z. Elektrochemie*, 1940, **46**, 346-348). — Le recuit d'un alliage à 7 0/0 In, trempé à l'eau à partir de la température de 600°, augmente la dureté Brinell (56 0/0 pour 2 h. à 300°). Le recuit n'augmente pas la dureté d'un alliage à 4 0/0 de In, sauf s'il a été laminé avant recuit.

Action de sons intenses sur des métaux fondus ; SCHMID G. et ROLL A. (*Z. Elektrochemie*, 1939, **45**, 769-775). — Des alliages à bas point de fusion, qui cristallisent en formant des cristaux en aiguilles ont été pendant leur solidification, soumis à l'action de sons ou ultrasons de diverses fréquences (50, 9000 et 284000 Hz) et de diverses intensités (1 à 40 w/cm²). On constate un raccourcissement des aiguilles d'autant plus prononcé que l'intensité du son est plus grande, la fréquence jouant un rôle faible ou nul. Ce raccourcissement est attribué aux forces de frottement entre liquide et cristaux formés, ces forces étant de l'ordre de grandeur de la résistance limite des aiguilles. — **III. Dissolution du fer dans le zinc fondu ;** ID., *Ibid.*, 1940, **46**, 653-657). — La vitesse de dissolution de Fe dans Zn fondu est augmentée par les ultrasons intenses, de fréquence 9 *k*Hz. En 30 min., du zinc fondu à 500° dans un creuset de fer absorbe 1 0/0 de fer. Par refroidissement pendant l'action des vibrations, Zn se comporte comme les métaux étudiés dans la communication II (1939, **45**, 769), c'est-à-dire que les grains formés sont plus petits qu'en l'absence des sons. A la température et avec la fréquence employées, on n'a pas observé, dans le métal obtenu par solidification, les dendrites signalées par Sokoloff (*Act. Phys. Chim. U. R. S. S.*, 1935, **3**, 939).

Différence de structure des revêtements métalliques électrolytiques et par immersion à chaud ; MAC NAUGHTAN D. J. (*Techn. Publications of the Inst. tin research and development Cl., 1937, n° 67, série A*).

Température de recristallisation des alliages aluminium-cuivre ; BUNGARDT W. et OSSWALD E. (*Z. Metallkunde*, 1939, **31**, 45-54).

Contribution à l'étude de la ségrégation dans les alliages cuivre-argent ; SMITH S. W. et WATSON D. H. (*Meeting Inst. Glasgow, 5 sept. 1939*).

Etude de la grosseur du grain de solidification dans les alliages légers et ultra légers aluminium-magnésium ; BASTIEN P. (*Rev. Métallurgie*, 1940, **37**, 181-191). — Des additions progressives de magnésium affinent la cristallisation de solidification de l'aluminium ; de même, des additions d'aluminium affinent la cristallisation de solidification du magnésium. Des mesures de tension superficielle montrent que celle-ci est nettement plus élevée dans l'aluminium très pur que dans l'aluminium renfermant du magnésium, du fer ou du silicium en solution. On en déduit que la tension superficielle joue un rôle important dans les premières phases de développement des centres de cristallisations, alors que ceux-ci ont de très petits rayons de courbure.

Plasticité des solutions solides polycristallines de métaux ; FRIEDMANN J. B. (*C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 1939, **23**, 683-685). — On a considéré comme critérium de plasticité, non l'allongement relatif, mais la diminution relative de section (0/0). Pour les solutions solides à base de métaux non cassants à froid (Cu, Al), la plasticité décroît quand la concentration en métal dissous augmente. Les anomalies apparentes des systèmes Cu-Zn et Cu-Sn sont explicables par l'effet des impuretés sur la plasticité de Cu. Pour les solutions solides à base de métaux cassants à froid (Mg, Fe), étudiées dans la région des températures basses où le métal de base est cassant, la plasticité augmente avec la concentration en métal dissous. Aux températures élevées, la plasticité de ces systèmes (Fe-Ni, Mg-Al) diminue quand la concentration en métal dissous augmente. (Anglais.)

La recristallisation des aciers inoxydables du type 18/8, par recuit après écrouissage ; VIALLE J. (*Rev. Métallurgie*, 1939, **36**, 288-297). — A une température donnée de recristallisation, les grains formés sont d'autant plus gros que la déformation initiale est plus faible. L'addition de titane affine la structure.

Physique des solides tendus ; GORANSON R. W. (*J. Chem. Physics*, 1940, **8**, 323-334). — L'énergie interne d'un système est subdivisée en fonction potentielle ou de travail et en fonction thermique ou cinétique, la première est exprimée à l'aide de la théorie électrostatique ordinaire des liaisons intercristallines, et ces fonctions sont alors examinées en fonction des variations de températures, de pression hydrostatique, d'une tension dirigée et d'une pression hydrostatique et dirigée combinées. A partir de ces considérations on établit une théorie qui semble non seulement expliquer de façon satisfaisante et relier les phénomènes de déformation, de courant plastique ou glissant, de refroidissement, de travail élastique, de rupture, de séparation et certains autres phénomènes présentés jusqu'ici comme anormaux, mais qui est vérifiée expérimentalement en particulier pour l'influence de la pression hydrostatique sur les forces de déformation et de compression. Le mécanisme proposé consiste en deux processus dont

un de déformation élastique qui est fonction de la tension ou de l'énergie potentielle du système. La cassure apparaît ici par la rupture « fragile » dans laquelle l'extension maximum ou la tension interne maximum est le critère. L'autre processus est une déformation au moyen d'un mécanisme de transfert à deux phases et est fonction du potentiel thermodynamique du système, ce processus est aussi fonction du temps et par suite de la vitesse d'application de la charge. Lorsque les deux processus du mécanisme agissent la cassure a lieu par tension, le critère pour ce type de cassure est exprimé par une fonction du temps, de la tension ou de l'énergie potentielle et des équations de potentiel thermodynamique du système.

Contribution à l'étude du module d'élasticité des alliages métalliques ; Guillet L. Fils (*J. Chim. Phys.*, 1940, **37**, 67-75). — L'étude a été faite en utilisant l'appareil Le Rolland-Sorin basé sur le principe des pendules sympathiques de Savart. L'auteur a repris la détermination de certains modules de métaux purs dont les valeurs paraissaient douteuses. Les lois qui relient le module d'élasticité des métaux et des alliages de Cu à leur constitution physico-chimique et à leur structure sont les suivantes : 1° Dans les métaux purs, le module semble lié au volume atomique (rapport de la masse atomique à la densité) ; les hauts modules sont ceux des métaux à volume atomique faible et à température de fusion élevée. 2° Dans les solutions solides situées au voisinage des métaux purs (Cu-Al, Cu-Zn, Cu-Sn), le module est une fonction linéaire de la composition chimique. 3° Les composés intermétalliques se classent en deux groupes : ceux dont le module suit la règle des mélanges (composés définis métalliques tels que CuZn, Al_2Cu) et ceux dont le module dépasse notablement la valeur assignée par la règle des mélanges (composés homopolaires tels que Cu_9Al_4, Cu_5Zn_8 et $Cu_{31}Sn_8$). 4° Dans les alliages formés de deux constituants, solution solide ou métal pur et composé défini par exemple, le module est une fonction linéaire de la composition chimique. 5° La trempe abaisse nettement le module des alliages à constituants homopolaires en même temps qu'elle fait disparaître ceux-ci. Les transformations ordre-désordre n'ont pas d'influence sensible sur le module. Celui-ci apparaît donc comme une propriété atomique liée à la nature et à la proportion de ces atomes ainsi qu'aux forces qui les unissent.

Un alliage à magnétisme durable avec propriétés magnétiques anisotropes ; Laboratoire central de Siemens et Halske (*Z. Elektrochemie*, 1939, **45**, 674-678). — L'alliage étudié à la composition : 20 0/0 Fe, 20 0/0 Ni, 60 0/0 Cu. Après homogénéisation à 1100°, il est refroidi à la température ordinaire, puis recuit 10 à 20 heures à 600°. Il est magnétiquement isotrope. Force coercitive 400 Oe, rémanence 3000 gauss (50 0/0 de la saturation). Après laminage à froid, la rémanence dans le sens du laminage augmente jusqu'à 5000 gauss (pour un amincissement de 50 0/0) puis diminue pour les amincissements plus poussés. La force coercitive, inchangée jusqu'à l'amincissement de 50 0/0, diminue jusqu'à 100 Oe pour 99 0/0 d'amincissement, dans la direction de laminage. Elle diminue lentement dès le début, puis plus vite, dans la direction perpendiculaire. Le recuit à 600° après laminage commence par augmenter rapidement la rémanence et la force coercitive dans la direction du laminage, puis ces caractéristiques diminuent, mais cette diminution ne se produit pas, pour la force coercitive, dans la direction perpendiculaire au laminage. La texture cristalline, analysée aux rayons X, est identique pour l'alliage laminé à froid et l'alliage recristallisé par 1 heure de chauffe à 1000°. L'anisotropie magnétique serait due à une répartition anisotrope des tensions résultant de la précipitation de phases hétérogènes.

Propriétés magnétiques anormales d'alliages durcissables ; Laboratoire central de Siemens et Halske (*Z. Elektrochemie*, 1939, **45**, 671-674). — On a étudié deux alliages de compositions respectives 51,5 0/0 Fe, 35,5 0/0 Ni, 13 0/0 Cu et 50,5 0/0 Fe, 34,5 0/0 Ni, 15 0/0 Cu, recuits après coulée, une heure à 1000°, et à 850° pour le premier, 900° pour le second, puis refroidis rapidement à l'air et enfin recuits à diverses températures (jusqu'à 600°) pendant des temps variés. On a comparé, pour les divers échantillons ainsi traités : 1° les perméabilités magnétiques et leur évolution pendant le dernier recuit (augmentation jusqu'à un maximum, puis diminution allant, pour le 2e alliage, jusqu'à des valeurs très inférieures à la valeur initiale) ; 2° la variation, au cours de ce même recuit, de $\delta = \frac{\mu_{II} - \mu_A}{\mu_A}$; 3° la variation de la force coercitive avec la température de recuit. Ces variations montrent l'influence de l'hétérogénéisation produite par le recuit, spécialement la précipitation du cuivre, modifiant les constantes cristallines du réseau cristallin.

Les variations de la susceptibilité magnétique de l'aluminium métallique sous l'influence de faibles additions de fer et de silicium ; Weiss P. et Klemm W. (*Z. anorg. Chem.*, 1940, **245**, 288-294). — L'influence de petites quantités de fer dans l'aluminium sur la susceptibilité magnétique de ce dernier est très faible ; pour la limite, riche en aluminium, de la phase δ, on a : $\chi = +1.10^{-6}$. Il est vraisemblable que le domaine de la phase δ s'étend davantage du côté de l'aluminium qu'on ne l'admettait jusqu'ici. L'addition de 1 atome 0/0 de silicium dans le réseau de l'aluminium abaisse le paramagnétisme de l'aluminium de $0{,}02.10^{-6}$.

La cinétique du durcissement structural déduite des mesures magnétiques ; Auer H. (*Z. Elektrochemie*, 1939, **45**, 608-615). — Pour les alliages contenant des métaux ferromagnétiques l'étude de la variation dans le temps de la courbe donnant l'intensité d'aimantation de saturation en fonction de la température permet d'étudier l'évolution des phases hétérogènes qui se forment. Pour les autres métaux l'auteur a utilisé une méthode de « disparition » (Ruckbildungverfahren) : l'alliage étant chauffé à une température assez basse sa susceptibilité varie, par exemple elle croît avec le temps, si on le porte alors brusquement à une température plus élevée. La susceptibilité commence par décroître, passe par un minimum qui correspond à la destruction de la phase instable à la nouvelle température superposée à la formation de la phase stable à la nouvelle température. Cette méthode permet une étude complète des différentes phases hétérogènes intermédiaires apparaissant au cours du durcissement. Etude sur un alliage Al-Cu 5 0/0.

Sur la capacité calorifique et l'état du réseau du nickel actif ; Fricke R. et Schweckendiek W. (*Z. Elektrochemie*, 1940, **46**, 90-95). — On a comparé des échantillons de Ni préparés par réduction par H_2 de divers composés de Ni, à diverses températures. Les nickels pyrophoriques (actifs) obtenus à basse température restent pyrophoriques plusieurs heures après chauffage à 230° en courant de N_2 exempt de O_2. On a mesuré les chaleurs de dissolution des divers nickels obtenus dans une solution chlorhydrique de ICl_3. Celles des nickels pyrophoriques dépassent celles des nickels inactifs (différences jusqu'à 1,75 k cal par atome-gramme). L'examen roentgénographique montre que l'accroissement de chaleur de dissolution est causé par la présence d'altérations irrégulières du réseau cristal-

lin, ou d'impuretés amorphes ou par la différence de grosseur des particules primaires.

Mesure, sans électrodes, de la résistance électrique de métaux et d'alliages, à haute température. I. La résistance électrique du manganèse ; GRUBE G. et SPEIDEL H. (*Z. Elektrochemie*, 1940, **46**, 233-242). — Plusieurs méthodes permettent de mesurer l'effet de la conductivité d'un corps conducteur dans un champ électrique ou magnétique alternatif. On décrit en particulier deux méthodes magnétiques dites respectivement « méthode du transformateur » et « méthode du champ tournant », qu'on applique à l'étude des transformations thermiques de Mn, (α-β à 740° C, β-γ à 1095°, γ-δ à 1150°). Ces transformations s'accompagnent de chutes successives de la résistivité de 46 0/0, 22 0/0, 8 0/0. La fusion correspond à une nouvelle baisse de résistivité de 40 0/0. Le manganèse présente, par rapport aux autres métaux, la même anomalie, l'anomalie que sa variété α entre 660° C et le point de transformation en variété β, et que les variétés β, γ, δ ; dans tout leur domaine de stabilité, ils ont un coefficient de température négatif pour la résistivité.

Nouveaux aciers avec aluminum et chrome, à haute résistivité électrique et à grande résistance à la chaleur. I ; KORNILOV I. I. (*C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 1939, **24**, 904-906). — Alliages ternaires, solutions solides homogènes de Al et Cr dans Fe α. Type P : Fe 85-90 0/0 ; résistivité spécifique : 1,4 à 1,6 ohms/mm²/m ; variation de résistivité entre 20 et 100° : 0,00004 ; limite de température d'utilisation 800-900°. Type I, constantes (dans le même ordre) : 75-78 0/0 ; 1,4 à 1,6 ; 0,00003 ; 1000-1100 ; Type n° 2 : 65-69 0/0, 1,5 à 1,7 ; 0,000025 ; 1200-1250 ; Type n° 3 : 50-55 0/0 ; 1,7 à 1,9 ; 0,00002 ; 1350-1400. (Anglais.)

Variation de la diffusion dans les métaux solides, en fonction de la concentration ; SEITH W. et HERMANN J. (*Z. Elektrochemie*, 1940, **46**, 213-218). — La constante de diffusion du thallium dans le plomb est indépendante de la concentration ; elle est plus grande que la constante propre de diffusion du plomb. Son logarithme est une fonction linéaire croissante de $\frac{1}{T}$, en accord avec la relation $D = Ae^{-\frac{Q}{RT}}$, avec $A = 9 \times 10^{-4}$ et $Q = 24.600$ cal. La constante de diffusion de Mg dans Pb varie avec la concentration, mais l'extrapolation pour la concentration zéro ne conduit pas à une valeur concordant avec la constante de diffusion propre du plomb. Par exemple à 245°, cette extrapolation donnerait pour $c = 0$ la constante $D = 4 \times 10^{-5}$ cm² d⁻¹ au lieu de 9×10^{-7} cm² d⁻¹ pour le plomb lui-même.

Recherches sur l'anoblissement superficiel des métaux par diffusion ; SEITH W. et JAG H. (*Z. Metallkunde*, 1938, p. 366-372).

Solubilité du lanthane dans l'aluminium, le magnésium et leurs alliages homogènes : WEIBKE F. et SCHMIDT W. (*Z. Elektrochemie*, 1940, **46**, 357-364). — Les alliages ont été étudiés par l'analyse thermique, par des mesures de conductivité électrique et par rœntgénographie. Le lanthane est insoluble dans Al mais se dissout dans Mg à partir de 450° C, formant un eutectique à 2 0/0 La, fondant à 609°. L'addition de Al à Mg change peu la solubilité de La, mais abaisse fortement la température de fusion. Le recuit des alliages trempés contenant La augmente la dureté Brinell (de 15 degrés Brinell en 1 heure à 300°). La proportion de La nécessaire pour augmenter la dureté est plus faible que celle des métaux dont le volume atomique surpasse moins celui de Mg. On a étudié aussi la solubilité, dans Mg, de Ba et Ce.

Note sur la solubilité de l'aluminium dans le mercure ; KLEMM W. et WEISS P. (*Z. anorg. Chem.*, 1940, **245**, 285-289). — Ce travail confirme les résultats de précédentes recherches de Smits et Degruister (*Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam Proc.* 1921, **23**, 966). — Tracé du diagramme d'équilibre Al-Hg ; il s'agit sans aucun doute d'un système à eutectique ; la composition eutectique correspond à une teneur extrêmement faible en aluminium. Il n'y a donc ni miscibilité à l'état liquide comme pour les systèmes Al-Cd et Al-Tl, ni formation de combinaison définie comme pour Al-Zn, -Cu, -Ag, Au.

Sur la question de la substitution du gallium au mercure dans les plombages dentaires ; WEIBKE F. et HESSE E. (*Z. Elektrochemie*, 1940, **46**, 219-222). — Les alliages Ag-Zn-Ga ne conviennent pas pour remplacer les amalgames de Ag-Zn, car dans le domaine de concentration en Ga (15 à 40 0/0) où les alliages sont faciles à obtenir par broyage de Ga liquide avec les alliages solides Ag-Zn, les mélanges ternaires obtenus sont trop mous. Les alliages plus durs, à moins de 15 0/0 de Ga, ont un point de fusion trop élevé pour que leur mise en œuvre soit praticable.

Sur l'hydrogène, son dosage et son influence sur des aciers de diverses compositions ; YÜ CHIH CAIU et WILLEMS F. (*Arch. Eisenhüttenwesen*, 1939, **12**, 485-498).

Processus de la réaction de l'hydrogène avec le carbone dans les alliages fer-carbone ; BAUKLOH W. et KNAPP B. (*Arch. Eisenhüttenwesen*, 1939, **8**, 405-411),

Effet de l'hydrogène sur la transformation α ⇄ γ dans le fer ; POST, LAKE et HAM (*Trans. Am. Soc. Metals*, 1938, **27**, 530-537).

La loi parabolique d'oxydation ; PRESTON G. D. (*Phil. Mag.*, 1938, **26**, 65-82).

Sur le mécanisme de la corrosion du cuivre dans les électrolytes ; TOMASHOV N. D. (*C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 1939, **23**, 649-652). — On admet généralement que la corrosion de Cu et des autres métaux nobles dans les solutions d'électrolytes acides ou neutres a pour stade initial une oxydation du métal par O_2 de l'air ou par la solution elle-même. A l'encontre de cette idée, l'étude de couples Cu-Pt dans des solutions diverses (ClNa 3 0/0, $SO_4(NH_4)_2$ 1 *n*, NO_3Na, 1 *n*) a montré que l'intensité du courant augmente par addition d'agents oxydants dans le compartiment cathodique (Pt) et non par leur addition dans le compartiment anodique (Cu). On doit donc penser que la corrosion de Cu dans les solutions électrolytiques est à attribuer, non à une action d'agents oxydants sur la surface métallique en voie de dissolution, mais à leur action dépolarisante sur les points de la surface agissant comme cathodes locales, action rentrant dans le cadre des processus électrochimiques. (Anglais.)

La corrosion des métaux de la mine du platine et de leurs alliages par électrolyse en courant alternatif ; RAUB E. et BUSS G. (*Z. Elektrochemie*, 1940, **46**, 195-202). — L'électrolyse en courant alternatif permet de corroder les métaux de la mine du platine et leurs alliages, en vue d'examens micrographiques, à la température ordinaire, sans risque de modification de structure due au procédé de corrosion. Avec l'alliage Os-Ir, en particulier, on a pu constater la présence de deux phases, la principale, martensitique, constituant des grains, à la surface desquels est localisée l'autre phase.

Influence du traitement thermique sur la résistance à la corrosion des alliages aluminium-magnésium-silicium ; Brenner P. et Feldmann W. (*Z. Metallkunde*, 1939, **31**, 97-101).

Influence de la présence de ferrite dans les aciers austénitiques au chrome-nickel et sur la corrosion intercristalline ; Scherer R., Riedrich G. et Hoch G. (*Arch. Eisenhüttenwesen*, 1939, **12**, 53-57).

Relations entre la structure cristalline et la corrosion ; Derge G. (*Carn. Inst. of Techn. Contrib.*, 1939, **110**, 449-461).

Etude électrochimique sur la corrosion de l'acier et du magnésium en solutions partiellement « inhibées » ; Benson, Brown et Mears (*The Electroch Soc.*, 1939, p. 269-279).

Influence du chrome, du silicium et de l'aluminium sur la résistance à l'oxydation des aciers moyennement alliés ; White A. E., Clark C. L. et Collam C. H. M. (*Trans. Am. Soc. Metals*, 1939, **27**, 125-148).

Séchage des lames de plomb gravées ; Donald L. et Wornley (*Ind. Eng. Chem. Anal Ed.*, 1939, **11**, 120). — Si l'on grave des surfaces de plomb au moyen d'une solution nitrique, selon le procédé habituel, il est très difficile, au cours du séchage ultérieur d'empêcher la formation d'une couche d'oxyde. On y obvie de la façon suivante ; l'échantillon est rapidement lavé sous un courant d'eau distillée puis plongé dans un flacon d'acétone dont le bouchon de caoutchouc est traversé par un tube de verre relié à une trompe. On aspire quelques instants pour provoquer la formation de vapeurs d'acétone, puis le flacon est retourné, et l'acétone enlevée. Après quelque temps, toute la vapeur d'acétone aura disparu et l'échantillon sera sec et pourra être photographié à l'air. Des surfaces de plomb séchées de cette manière restent intactes pendant plusieurs jours.

PROPRIETES DES SURFACES. — ADSORPTION — COLLOIDES.

« Films X » à potentiel négatif, et leur interprétation ; Lange E. et Wiedemann M. (*Z. Elektrochemie*, 1940, **46**, 528-531). — On dépose sur métal chromé, d'abord quelques couches de « film Y » (couches monomoléculaires de stéarate de Ca obtenues sur solution diluée de Cl_2Ca de $p_H = 7$) puis 40 à 50 couches de « film X » (couches analogues formées sur solution de $p_H = 9$). La surface des « films X » a un potentiel négatif par rapport à une surface de comparaison sans « film X », ou comportant moins de couches. On essaie d'interpréter les particularités observées, en partant de l'idée que, dans chaque couche, les molécules sont orientées de façon que leur groupe polaire $(CO_2)_2Ca$ soit dirigé du côté du métal.

L'étude de la constitution submicroscopique des surfaces par diffraction électronique ; Molière K. (*Z. Elektrochemie*, 1940, **46**, 514-521). — Exposé des travaux récents sur la question, notamment sur le « dépoli » submicroscopique et sur la structure de couches minces de corps étrangers sur une surface.

Evaporation de l'eau à travers les films monomoléculaires ; Sebba F. et Briscoe H. V. A. (*J. Chem. Soc.*, 1940, p. 106-114). — On fait passer un courant constant d'air sec sur une aire connue d'une surface d'eau avec et sans film et on pèse l'eau évaporée dans cet air en un temps fixé. On trouve que la résistance offerte par les films à l'évaporation de l'eau sous-jacente est une propriété hautement spécifique : les films d'albumine d'œuf, de cholestérol, d'acides oléique et élaïdique n'offrent pas de résistance alors que l'acide stéarique, l'acide brassidique, l'acide arachidique, l'alcool cétylique, l'alcool octadécylique et de *n*-docosanol dans des conditions convenables peuvent réduire l'évaporation à une faible fraction de celle ayant lieu avec une surface libre d'eau. La résistance devient importante sous une pression critique caractéristique de chaque substance et généralement plus grande que celle à laquelle le film devient relativement incompressible. Les groupes hydrophilliques semblent réduire ou supprimer la résistance. L'augmentation de longueur de la chaîne accroît la résistance et abaisse la pression critique. La résistance n'a pas de rapport avec l'état physique. Il faut supposer pour pouvoir expliquer ces phénomènes que les films monomoléculaires contiennent de l'eau dissoute et sont en équilibre avec une solution de la substance formant le film dans la sous couche d'eau. Des films « d'indicateur d'huile » même de 100 molécules d'épaisseur offrent moins de résistance à l'évaporation que les films « imperméables » typiques comme celui d'alcool cétylique.

Variation de solubilité des films monomoléculaires avec la pression de surface, et son influence sur la véritable pression de surface ; Sebba F. et Briscoe H. V. A. (*J. Chem. Soc.*, 1940, p. 114-118). — Contrairement à ce qui était admis la pression de surface développée dans des films en présence d'un excès de la substance formant le film, mesurée à la balance Harkins-Anderson n'est pas constante. L'étude de sa variation avec le temps pour l'alcool cétylique sur l'eau à p_H 7,0 révèle de curieux changements qui sont attribués à l'effet combiné d'une solubilisation progressive du film et d'une immersion variable des portions flottantes d'alcool en excès. Après que le film a été balayé complètement, le bouillonnement de l'air à travers l'eau forme un film d'alcool cétylique à la surface. Avec l'alcool octadécylique la pression atteint un maximum et décroît progressivement. Cet influence n'est pas observée si l'eau est précédemment saturée d'alcool. Les acides stéarique et palmitique sont également solubles dans l'eau à p_H 7, le 2e se dissolvant toutefois plus rapidement, mais ils le sont beaucoup moins dans ClH $n/100$. La solubilité d'un film mixte d'acide stéarique et d'alcool cétylique (1 à 5) est inférieure à celle de chaque corps seul. Des films solubles sont aussi obtenus avec le cholestérol, les protéines et les acides aléique, élaïdique, brassidique et érucique. La solubilité de l'acide arachidique est faible et celle de *n*-docosanol difficile à mettre en évidence. On suppose que les films monomoléculaires en général peuvent être considérés comme des solutions saturées d'eau dans la matière formant le film en pseudo-équilibre avec les solutions sous-jacentes de cette substance dans l'eau, avec diminution progressive avec la profondeur.

Le flux des gaz à travers des capillaires métalliques aux basses pressions ; Adzumi H. (*Bull. Chem. Soc. Japan*, 1939, **14**, 343-347). — Le flux de l'hydrogène à travers des capillaires de verre, de Ag, de Al, de Cu et de Fe a été déterminé pour des pressions comprises entre 1,6 et 0,048 mm de Hg. Les courbes *K-p* présentent toutes un minimum (K = quantité de gaz écoulée par unité de temps et sous une différence d'une unité de pression). Discussion et interprétation des résultats obtenus. (Anglais.)

CHIMIE PHYSIQUE

PROPRIÉTÉS DES ATOMES — POIDS ATOMIQUES

Remarques sur un travail de Magnus et Schmid concernant une méthode de mesure des densités de vapeur pour la détermination des masses atomiques ; Batuecas T. (*Z. anorg. Chem.*, 1941, **246**, 158-168). — Nouvelle étude de la méthode de Magnus et Schmid (*Z. anorg. Chem.*, 1922, **120**, 232) pour la détermination des densités limites de vapeurs du benzène et du chloroforme au voisinage de 100°. Emploi d'un autre mode de calcul ; la masse moléculaire M est donnée par la formule :

$$M = \frac{V.L}{(1+\lambda)}$$

où V est le volume moléculaire, L le poids du litre et où le facteur $(1+\lambda) = \frac{L_1}{L_0}$ mesure l'écart à la loi d'Avogadro présenté par le composé expérimenté. Les masses atomiques du carbone et du chlore déduites des mesures effectuées (avec H = 1,008) sont respectivement :

$$C = 12,004_5 \pm 0,0008$$
$$Cl = 35,460 \pm 0,011$$

La masse atomique du zinc. Analyse du chlorure de zinc ; Hönigschmid O. et Mack M. (*Z. anorg. Chem.*, 1941, **246**, 363-369). — La masse atomique chimique internationale du zinc est 65,38, valeur résultant de différents travaux. D'autre part les déterminations récentes, par la spectroscopie de masse assignent au même élément, une masse atomique chimique égale à 65,32 (la valeur du facteur de conversion adoptée étant 0,999725 pour passer des masses atomiques physiques aux masses atomiques chimiques). Il y a là un écart voisin de 1 0/00 entre les résultats des deux méthodes, qui est relativement considérable. Une nouvelle détermination chimique s'imposait. Elle a été faite par la mesure des rapports $Cl_2Zn : 2Ag : 2ClAg$ à partir d'un chlorure de zinc préparé à partir de zinc pur et redistillé deux fois. La masse atomique chimique trouvée est 65,377. Le désaccord subsiste.

Compressibilité et volume électronique ; Koppe H. (*Z. anorg. Chem.*, 1941, **246**, 131-137). — Biltz et Klemm ont montré que pour les métaux, la compressibilité $\varkappa$ et le volume électronique V_E, égal à la différence entre le volume atomique et le volume ionique, sont liés approximativement par la formule :

$$\log \varkappa = K. \log V_E$$

Le présent mémoire est relatif à l'étude théorique de cette relation qui peut être déduite des propriétés cinétiques et énergétiques du gaz d'électrons. Le calcul donne alors :

$$\log \varkappa.10^6 = 5/3 \log V_E - C$$

où c est compris entre 0,6 et 1,2. La mesure expérimentale de $\varkappa$ est en assez bon accord avec la théorie.

STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES MOLÉCULES

Sur la détermination des poids moléculaires des substances organiques par dialyse ; Spandau H. et Gross W. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1941, **74**, 362-379). — Etude de l'emploi de diverses membranes, la cellophane 300, le cuprophane 15, et le filtre cella 100 sec., pour la détermination des poids moléculaires des substances organiques par dialyse, au moyen de la relation $\lambda\sqrt{M} = c^{te}$, λ étant le coefficient de dialyse donné par $\lambda = (\log c_0 - \log c_t)\, t/\log e$, c_0 étant la concentration primitive et c_t la concentration après le temps t. Le filtre Cella donne de bons résultats ; le cuprophane ne convient que pour les substances de poids moléculaire inférieur à 130 ; la cellophane ne convient généralement pas. La dialyse des solutions aqueuses de digitaline et de digitonine montre que ces deux substances ont en solution aqueuse un poids moléculaire double de celui indiqué dans la documentation.

Rotation gênée. I. Configuration de la molécule de cyclohexane ; Langseth A. et Bak B. (*J. Chem. Physics*, 1940, **8**, 403-409). — La limitation de la libre rotation autour de la liaison simple C-C joue un rôle important dans la fonction potentielle de la molécule de cyclohexane. Une force quelconque dont la nature est telle qu'elle peut produire une limitation à la libre rotation autour de la liaison C-C doit aussi donner naissance à différentes énergies potentielles pour les formes « chaise » et « tube » de cyclohexane même si ces formes sont « sans tension » au sens de la théorie de Baeyer. Selon la nature de la restriction rotationnelle la forme « chaise » ou « tube » ou même la forme hexagonale symétrique avec anneau de carbone plan peuvent être la forme la plus stable. A l'aide des spectres Raman du cyclohexane, cyclohexane d_1 et cyclohexane d_2 on montre que la seule forme présente en quantités appréciables est la forme D_{6h} c'est-à-dire la forme dans laquelle le plan de l'anneau de carbone forme plan de réflexion pour les atomes H. La rotation limitée autour de la liaison simple C.C est alors de nature telle qu'elle stabilise cette configuration dans laquelle les atomes d'hydrogène sont en positions opposées. — **II. La rotation gênée autour de la liaison C-C dans le tétrachloréthane ;** Langseth A. et Bernstein H. J. (*Ibid.*, 1940, **8**, 410-415). — Du fait de la restriction de la rotation interne, la tétrachloréthane peut présenter plusieurs formes isomères rotationnelles : une forme *cis* (C_{2v}), une forme *trans* (C_{2h}) ou des formes intermédiaires avec symétrie C_2. A partir des spectres Raman de $C_2D_2Cl_4$ et de $C_2H_2Cl_4$ à différentes températures on montre que le mélange en équilibre contient les 2 isomères rotationnels le *cis*- C_{2v} et le C_2. La forme C_{2v} est la plus stable avec une énergie potentielle inférieure de 1100 cal/mol à celle de la forme C_2. — **III. Nature qualitative des interactions limitant la rotation interne ;** Langseth A., Bernstein H. J. et Bak B. (*Ibid.*, 1940, **8**, 415-418). — Les preuves expérimentales montrent qu'une contribution importante à la limite de potentiel gênant la rotation interne, est une interaction stabilisant des configurations « opposées ». On donne un schéma de cette interaction, qu'on suppose prendre naissance dans la liaison reliant les deux moitiés d'une molécule, et que l'on base à la fois sur les propriétés de symétrie de la molécule et l'enveloppe des fonctions d'onde. Cette interaction semble être d'importance primordiale dans les hydrocarbures pour lesquels les effets de dipôle et stérique sont petits, tels que l'éthane, le propylène, le toluène, le cyclohexane, le diméthylacétylène.

Même dans les composés où l'effet dipôle est grand, comme le tétrachlorétrane et le dichloréthylène cette interaction joue le rôle le plus important.

Rotation limitée dans $CH_2D.CH_2Br$; Langseth A., Bernstein H. J. et Bak B. (*J. Chem. Physics*, 1940, **8**, 430-431). — Comme dans le cas du tétrachloréthane (*J. Chem. Physics.*, 1940, **8**, 410) les auteurs pensent qu'il y a ici un équilibre de deux isomères rotationnels, une forme *cis* dans laquelle l'atome D est opposé à l'atome de Br et deux formes *trans* spectroscopiquement identiques dans lesquelles l'atome D est opposé à l'un des deux atomes H du groupe $-CH_2Br$. Les résultats sont en accord avec la théorie (*J. Chem. Physics.*, 1940, **8**, 445) et montrent la probabilité de la configuration D_{3h} de l'éthane.

Le moment dipolaire du pentachlorobenzène et du trichloro-1.2.3-benzène ; Ketelaar J. A. A. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1940, **59**, 757-760). — Les moments dipolaires du monochlorobenzène, du trichloro-1.2.3-benzène et du pentachlorobenzène déterminés en employant C_6H_6 comme solvant ont respectivement les valeurs $1{,}54_5$ D, 2,31 D et 0,87 D.

(Anglais).

Moment dipolaire du cédrène ; Kambara S. (*J. Soc. Chem. Ind. Japan*, 1939, **42**, 314 B-315 B). — Détermination de la constante diélectrique, de l'indice de réfraction et de la densité du cédrène. Son moment dipolaire a été calculé et trouvé égal à $0{,}38 \times 10^{-18}$ e.s.u.

(Anglais.)

Sur le diamagnétisme des ions ; Klemm W. (*Z. anorg. Chem.*, 1941, **246**, 347-362). — Récapitulation générale des valeurs numériques des susceptibilités magnétiques des ions. Un certain nombre de tableaux permettent de comparer ces nombres entre eux et de faire quelques observations et rapprochements intéressants en fonction de la valence, de la structure électronique; cas des ions complexes; influence de la valence du cathion sur le magnétisme de l'anion. On a également calculé les susceptibilités de certains ions dont la mesure directe est impossible.

Les propriétés magnétiques de quelques composés des éléments de transition ; Bonner H. (*Z. anorg. Chem.*, 1941, **246**, 275-283). — Préparation du sulfate cobaltique $(SO_4)_3Co_2.18\,OH_2$, de l'alun de cobalt et de rubidium, de l'alun de manganèse et de césium et de l'alun de rhodium et de césium. Détermination de la susceptibilité magnétique de ces composés. Les deux dérivés cobaltiques sont diamagnétiques ou très faiblement paramagnétiques, l'alun de manganèse et de césium obéit rigoureusement à la loi de Curie, l'alun de rhodium et de césium est diamagnétique. Considérations sur la nature complexe de ces corps.

Etudes sur la relation entre le pouvoir optique rotatoire et la constitution chimique. XVII. Dérivés nitro- et carboxy-arylés des méthylènes-camphres stéréoisomères ; Singh B. K. et Barat T. P. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1940, **17**, 1-18). — Etude du pouvoir rotatoire de l'*o*-, du *m*- et du *p*-nitranilométhylènecamphre et de l'*o*- du *m*- et du *p*-carboxyphénylaminométhylènecamphre dans $CHCl_3$, C_6H_6, CH_3OH, CH_3-CO-CH_3, C_5H_5N, à 35° C. En accord avec l'hypothèse selon laquelle le pouvoir rotatoire est en relation avec la constitution chimique, les dérivés nitrés en *o*- et *p*- possèdent les pouvoirs rotatoires les plus élevés de la série. Il n'y a que les dérivés carboxylés qui donnent des pouvoirs rotatoires anormaux.

Application de la loi d'absorption de Beer aux solutions ; Bhagwat W. V. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1940, **17**, 53-59). — Etude de l'applicabilité de la loi de Beer à différentes solutions dans diverses régions du spectre visible. La détermination de l'absorption et des coefficients d'extinction pour les différentes concentrations étudiées a été faite à l'aide d'un photomètre de Nuttings combiné à un spectromètre à déviation constante. On a examiné successivement des solutions de $Cr_2O_7K_2$, acide picrique, nitrate de didyme, violet de méthyle, bleu de méthylène, acide chromique, nitrate de nickel, sulfate de nickel, chlorure de nickel et chlorure de cobalt. Les chlorures de Ni et de Co se comportent comme Cl_2Cu et n'obéissent pas à la loi de Beer. Les autres solutions suivent plus ou moins approximativement cette loi. L'ionisation seule ne peut pas suffire à expliquer les écarts obtenus par rapport à la loi.

Spectres d'absorption électronique en solution ; leur rapport avec l'absorption continue des halogènes ; Bayliss N. S. et Rees A. L. G. (*J. Chem. Physics*, 1940, **8**, 377-381). — On applique la théorie de cage des liquides pour rechercher la forme de la fonction potentielle qui doit être ajoutée aux courbes $U(r)$ des molécules gazeuses pour obtenir les courbes $U(r)$ des molécules dissoutes. Il est ainsi possible d'expliquer le léger déplacement du maximum d'absorption des halogènes en solution dans des solvants non associés ainsi que le changement de symétrie de la courbe d'absorption. L'important déplacement du maximum dans les solvants associés est dû à la légère compression de la molécule de soluté par la structure quasi-cristalline de tels solvants. Le temps de relaxation de la « cage » du solvant est tel que les bandes d'absorption devraient persister en solution quand les états normaux et excités ont la même taille; mais elles doivent disparaître lorsque $r'_e > r''_e$.

Note sur les spectres d'absorption électronique en solution ; Rees A. L. G. (*J. Chem. Physics*, 1940, **8**, 430). — Considérations théoriques sur l'addition d'une barrière de potentiel pour expliquer les différents effets de solvant dans les spectre d'absorption des molécules diatomiques en particulier.

Détermination de la constitution, basée sur les spectres de solutions ; Ley H. (†) et Specker H. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1939, **72**, 192-202). — Dans une molécule pouvant exister sous les formes oxy et oxo (lactime et lactame), on peut mettre en évidence le passage de l'une à l'autre forme par les bandes d'absorption du même chromophore. Elles présenteront quelque différence, quoique très faible. Ainsi pour la benzamide, la transformation a lieu entre les 2 formes : (CO)NH et (C : N)OH, elle se traduit dans l'absorption dans l'ultraviolet par une variation. Pour la tautomérie céto-énolique, le comportement est très net. Le maximum de) pour le groupe CO dans la liaison aliphatique est de 2600 Å environ (acétones). Si on introduit un groupe phényle dans une cétone, la bande de CO est déplacée vers le rouge, et ces valeurs d'extinction sont d'autant plus élevées, cet effet est d'autant plus fort, que le CO est lié plus directement au phényle. Cette remarque permet d'identifier plus facilement la forme oxo et de la séparer de la forme oxy. L'absorption peut donc servir, dans certains cas de tautomérie de groupes CO.NH.

Sur l'absorption ultra-violette et la fluorescence du luminol aux différents p_H ; Briner E. et Perrottet E. (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 1253-1257). — L'absorption entre 220 et 400 mμ est différente en solution acide et en solution alcaline. Dans l'intervalle 2600-3800 Å, pour les solutions de $p_H < 6$, on a trouvé 2 maxima aigus à 2900 et 3500 Å ; pour les solutions neutres

et alcalines ($p_H > 7$) on a un seul maximum arrondi à 3200 Å. Il semble que la modification fluorescente du luminol soit celle dont le spectre d'absorption comporte 2 maxima entre 2600 et 3800 Å. Le luminol pourrait être employé comme indicateur fluorescent de p_H étant donné que pour des teneurs très faibles en luminol, la fluorescence apparaît et disparaît très rapidement selon que le p_H est < 6 (apparition) ou > 7 (disparition). (Français.)

Sur l'absorption dans le visible des complexes du cobalt. 2. Complexes cyanés et thiosulfuriques; Kiss A., Auer G. et Major E. (*Z. anorg. Chem.*, 1941, **246**, 28-34). — Etablissement des courbes d'extinction log $\varepsilon = \varphi(\lambda)$, entre 200 et 700 µm, relatives aux solutions aqueuses des complexes suivants :

$Cl_3[Co(NH_3)_6]$	$[Co(S_2O_3)_2 \text{ en}_2]Na$ trans
$[Co(CN)_6]K_3$	$[Co(SO_3)_2(CN)_4]Na_5$
$Cl[Co(NH_3)_5S_2O_3]$	$[Co(CN)_5OH_2]Ag_2$
$[Co(CN)_5S_2O_3]K_4$	$[Co(CN)_4(OH_2)_2]K$

Considérations sur le mécanisme de l'absorption en relation avec la constitution des ions complexes.

Spectres d'absorption des composés de coordination. IV. Complexes éthylènediamine-cobaltiques; Kuroya H. et Tsuchida R. (*Bull. Chem. Soc. Japan*, 1940, **15**, 427-439). — Etude des spectres d'absorption d'un certain nombre de complexes éthylènediamine-cobaltiques. En général, leurs bandes d'absorption et en particulier la seconde sont plus hypsochromiques que celles des complexes amminés correspondants. Les résultats obtenus démontrent la validité de l'hypothèse de l'auteur sur les spectres d'absorption pour les sels complexes avec l'éthylènediamine. Des exemples de troisièmes bandes d'absorption ont été trouvés dans les complexes d'éthylènediamine-cobaltiques de configuration connue. Description d'une nouvelle méthode de séparation de :

$$[Co\ en_3]^{3+} \quad \text{et} \quad \left[Co\ en_2\ Cl_{2(6)}^{(1)}\right]^{+}$$

(Anglais).

Etudes d'absorption infra-rouge ; X. Absorption infra-rouge de l'acide fluorhydrique à l'état de vapeur et en solution dans un solvant inerte; Buswell A. M., Maycock R. L. et Rodebush W. H. (*J., Chem. Physics*, 1940, **8**, 362-365). — Etude faite à la fois au spectromètre à prisme et à réseau. L'absorption de la vapeur est celle prévue par Imes (*Astroph. J.*, 1919, **50**, 25). Pour des longueurs d'onde légèrement plus grandes on observe une très forte bande d'absorption due à la liaison hydrogène des molécules associées. En solution dans Cl_4C le spectre de la molécule simple subit une modification considérable et on observe aucune association. Ce fait est un peu surprenant. L'absorption infra-rouge d'un mince cristal de fluorhydrate de potassium est examinée afin de fixer la fréquence de l'hydrogène dans l'ion FHF^-.

Spectres Raman du phosphure de méthyle et de l'arséniure de méthyle et constantes de forces des composés méthylés des éléments du cinquième groupe ; Rosenbaum E. J., Rubin D. J. et Sandberg C. R. (*J. Chem. Physics*, 1940, **8**, 366-368). — Les spectres de $P(CH_3)_3$ et $As(CH_3)_3$ ont été photographiés et étudiés comparativement à ceux des composés méthylés de N, Sb et Bi. Les basses fréquences de toutes ces molécules peuvent être interprétées en fonction d'une structure pyramidale les groupes méthyle agissant comme unités. L'existence dans les spectres de deux seules lignes restantes du spectre de $Sb(CH_3)_3$ et $Bi(CH_3)_2$ est attribuée à une dégénérescence accidentelle résultant de l'importance relativement grande de la masse de l'atome central et d'une valeur particulière de l'angle au sommet. Les fréquences calculées à partir d'une fonction potentielle à force de valence à deux constantes sont en bon accord avec les valeurs expérimentales.

La détermination exacte des chaleurs spécifiques à des températures élevées. XIII. Les chaleurs spécifiques, la résistance électrique et les forces thermo-électriques du cobalt; Jaeger F. M., Rosenbohm E. et Zuithoff A. J. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1940, **59**, 831-856). — Etude des chaleurs spécifiques, de la résistance électrique et des propriétés thermo-électriques du cobalt en fonction de la température ainsi que les transformations successives que le métal subit. La chaleur atomique C_p du cobalt qui est pratiquement égale à C_v augmente, au-dessous du point Curie, de 6,66 calories (à 175°) jusqu'à plus de 12 calories pour descendre ensuite à 9,8 calories pour Co paramagnétique. De 1200° à 1400° C, la valeur de C_p est indépendante de la température. A la suite de ces recherches, le point Curie est fixé à environ 1120° C. La transformation du Co β ferromagnétique en Co paramagnétique a lieu sans retard appréciable avec une chaleur de transformation de l'ordre de 1,6 cal par gramme. Par contre, la transformation du Co α hexagonal en Co β cubique qui a lieu à 445° C est assez lente. Elle peut s'étendre sur un intervalle d'une vingtaine de degrés, cet intervalle variant avec les vitesses de chauffage et de refroidissement. L'effet calorifique accompagnant la transformation (endothermique pour $\alpha \rightarrow \beta$) à 445° est de l'ordre de 1,5 cal. par gramme. Les mesures de la résistance électrique fournissent des résultats analogues sauf que l'on obtient pour les températures de transformation des valeurs très légèrement différentes. De ces mesures, il résulte que le point Curie du Co peut être fixé à 1125°, température à laquelle la transformation magnétique se produit sans retard observable. L'étude des trois couples thermoélectriques : Co–Ni, Co–Fe et Fe–Ni a permis de comparer l'un à l'autre les coefficients de température de la force thermoélectrique E et leur variation avec t. (Anglais).

CONSTANTES PHYSIQUES DES CORPS

Relations entre les points d'ébullition parmi les hydrocarbures aliphatiques; Egloff G., Sherman J. et Dull R. B. (*J. phys. Chem.*, 1940, **44**, 730-745). — Les points d'ébullition de 31 séries homologues d'hydrocarbures aliphatiques ont été reliés au moyen de l'équation :

$$T = a \log (n + b) + k$$

La différence moyenne entre les valeurs calculées et les valeurs observées n'est que 0,7° C pour les 143 hydrocarbures considérés. Dans cette équation k varie d'une série à l'autre tandis que a et b restent constantes et égales respectivement à 745,42 et à 4,4 pour les alcanes normales. On a étudié d'autre part l'effet de la structure des hydrocarbures des différentes séries sur leur point d'ébullition.

L'état liquide des éléments ; Hume-Rothery W. (*J. phys. Chem.*, 1940, **44**, 808-824). — Etude théorique et expérimentale des relations existant entre l'état liquide des éléments chimiques et la structure électronique de leurs molécules. On examine principalement les points d'ébullition pour les pressions de 760 et 7,6 mm et on en déduit certaines relations permettant d'expliquer la stabilité plus ou moins grande de l'état solide des éléments étudiés.

PHYSIQUE CRISTALLINE,

Distances atomiques dans les petits cristaux de graphite et la nature de la liaison ; DE BOER J. H. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1940, **59**, 826-830). — L'auteur montre que la diminution de la distance carbone-carbone à l'intérieur des couches atomiques des cristaux de graphite et l'augmentation de la distance entre les couches trouvées par Hofmann et Wilm pour les particules extrêmement petites de graphite par comparaison avec le graphite normal sont toutes deux une conséquence directe de la nature des deux types de forces d'attraction entrant en jeu dans ces cristaux : liaisons homopolaires et forces d'attraction de van der Waals-London respectivement. (Anglais).

La structure cristalline de quelques oxyhalogénures de bismuth et de strontium ; SILLEN L. G. (*Z. anorg. Chem.*, 1941, **246**, 115-130). — Etude des caractères cristallins de quelques oxyhalogénures : $O_4Cl_3Bi_3$ Sr, $O_2BrBiSr$, $O_3Br_2Bi_2Sr$ et $O_4Br_3Bi_3Sr$. Préparation. Etude aux rayons X par la méthode des poudres : Réseau tétraédrique. Considérations sur la structure de ces composés.

La structure dispersée d'un système solide de cristaux réels et son fondement thermodynamique, III ; BALAREW D. (*Koll. Z.* 1940, **92**, 179-182). — Etude de sels agglomérés F_2Ca (obtenu à partir de $(NO_3)_2Ca$ et FNH_4), CO_3Ca et CO_3Ba et de leur intensité de coloration en fonction de la température lorsqu'on les met en contact respectivement avec de la tropéoline, du rouge congo, de l'hématoxyline pendant des temps variables. La différence observée entre les préparations de CO_3Ca et CO_3Ba dans les mêmes conditions expérimentales confirme l'hypothèse selon laquelle les particules de CO_3Ca sont plus grandes et plus stables dans leur conglomérat que celles de CO_3Ba. On constate d'une manière générale pour les 3 sels que le chauffage et le refroidissement donnent des résultats réversibles et qu'il existe un « conglomérat d'équilibre ».

Hydroxydes et sels basiques de métaux bivalents dispersés en lamelles ; FEITKNECHT W. (*Koll. Z.*, 1940, **92**, 257-276). — L'étude par les rayons X des produits d'hydrolyse des sels de métaux bivalents (hydroxydes et sels basiques solides) amène à distinguer une structure secondaire des particules primaires, caractérisée par la grandeur, la forme et les particularités du réseau. Les métaux bivalents considérés sont Mg, Lu, Cd, Ni, Co. La composition chimique des hydroxydes correspond à la formule $(HO)_2Me$; les sels basiques sont caractérisés à un rapport stoechiométrique entre le sel et l'hydroxyde. Sauf pour Zn, les formes simples des hydroxydes précédents cristallisent dans le type *C*6 et ont un réseau en couche simple alors que leur forme α instable a un réseau en couche double ; cette forme est intermédiaire entre l'état amorphe et l'état cristallisé. Les solutions de 2 sels de métaux lourds peuvent fournir un précipité d'hydroxyde double appartenant à la forme α et au type *C* 19. On peut observer sur cette structure secondaire des particules primaires un degré de dispersion élevé, un tassement des couches en paquets, une variation des dimensions du réseau. Les substances étrangères et principalement les alcools supérieurs et les sucres ont une grande influence sur la formation et la transformation des sels basiques et des hydroxydes (cas de $Co(OH)_2$ et $Cd(OH)_2$). ID. *Ibid.*, 1940, **93**, 66-86). — Les hydroxydes dont la structure appartient au type *C*6 sont les uns comme $(OH)_2Mg$, $(OH)_2Ni$ aptes à donner des formes dispersées en lamelles ayant la structure dite de Arnfelt, les autres comme $(OH)_2Cd$, $(OH)_2Co$, plus grossièrement dispersés. Selon les conditions de formation ou selon la nature de l'anion étranger, les hydroxydes α peuvent donner ou des formes dans lesquelles la distance entre les couches varie beaucoup ou des formes dans lesquelles elle est fixe ; ils appartiennent en général au type *C* 19 et ceci s'applique également aux oxydes doubles des métaux di et trivalents. Aussi bien les sels basiques ayant un réseau compliqué à simple couche que les sels basiques ayant un réseau à couche double ont tendance à donner des systèmes dispersés en lamelles. Les sels de Ni ont une tendance particulière à donner des systèmes dispersés lamellaires avec passage très lent à des combinaisons à réseau complet ; les sels de Cd ont au contraire tendance à donner rapidement des formes ordonnées ; les sels et hydroxydes de Zn et Co ont un comportement intermédiaire.

Modification cristalline de l'alumine I-II ; AKIYAMA K. (*J. Soc. Chem. Ind. Japan*, 1939 **42**, 394 B-395 B). — $(HO)_3Al$ obtenu à partir de Cl_3Al et $HONH_4$ a été chauffé à différentes températures et les échantillons obtenus ont été analysés par la méthode de Debye-Scherrer. O_3Al_2 chauffé au-dessous de 1100° est sous la forme γ et O_3Al_2 porté au-dessus de 1200° est sous la forme α. CO_3Ca, CO_3Mg, CO_3Li_2, CO_3Na_2 et CO_3K_2 ont été ajoutés à $O_3Al_2\gamma$ et chaque mélange a été chauffé 2 heures à 1700° et examiné aux rayons X. O_3Al_2 contenant plus de 5 0/0 de OCa est sous la forme β, O_3Al_2 contenant plus de 3 0/0 OMg ou 2 0/0 O_2Li est sous la forme ζ. De ces résultats on peut conclure que la β-alumine n'est pas un aluminate alcalin et que la ζ-alumine n'est pas l'aluminate de Li, mais que ce sont 2 modifications différentes de O_3Al_2. (Anglais.)

Détermination des groupements spaciaux des cristaux de mélamine ; SHANKER J., BALJEKAR N. et PRASAD M. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1939, **16**, 671-672). — Etude cristallographique de la mélamine, substance de la série des composés cyanuriques. Ces cristaux appartiennent à la classe prismatique monoclinique. Le rapport axial est égal à $a/b/c = 1{,}4091/1/0{,}9783$. Les faces sont généralement courbes. Le nombre de molécules calculé par groupement à partir des dimensions de la cellule et du poids spécifique des cristaux est égal à 4.

Oxydation dirigée d'un cristal unique de cuivre par chauffage dans l'air sous pression réduite ; GWATHMEY A. T. et BENTON A. F. (*J. Chem. Physics*, 1940, **8**, 431-432). — L'auteur conclut : 1° que la réactivité varie avec le plan cristallin à partir duquel on prépare la surface d'étude ; 2° l'oxydation dépend de la pression de gaz et de sa T° ; 3° l'oxygène provoque le réarrangement des cristaux et développe des plans cristallins particuliers à une T° nettement inférieure à la T° de fusion du cuivre ; 4° en réduisant la surface oxydée par H_2 les altérations de surface sont très diminuées et si l'oxydation est légère, la surface reprend pratiquement son aspect poli primitif.

Le travail superficiel et la chaleur d'évaporation ; contribution à l'étude de la morphologie des liquides ; DUNKEN H., KLAPPROTH H. et WOLF K. L. (*Koll. Z.*, 1940, **91**, 232-243). — Les auteurs exposent l'insuffisance de la loi de Stefan dans son expression habituelle. Ils montrent que le quotient de la chaleur de vaporisation ou de sublimation par l'énergie superficielle molaire doit être supérieur à 2 ; il a été déterminé au moyen de l'indice de coordination et de la tension

superficielle du cristal ou du liquide envisagé. Le nombre de Stefan pour les corps purs, qui sont fortement associés à l'état liquide et à l'état de vapeur est environ 3. On obtient des valeurs supérieures pour les substances qui sont plus fortement associées à l'état liquide qu'à l'état de vapeur. Dans le cas des mélanges de liquides, le rayon des atomes auquel est lié le nombre de coordination joue un rôle important. Les exemples donnés sont relatifs à l'eau, à 30 liquides organiques à fonctions diverses et à Cl_3P, Cl_4Si, Cl_2S_2, S_2C.

Structure des fibres de cellulose; Ruska H. (*Koll. Z.*, 1940, **92**, 276-285). — L'auteur étudie des coupes transversales de cellulose naturelle et de cellulose artificielle au moyen du microscope électronique. Il peut ainsi distinguer 2 parties dans la fibre, l'une extérieure compacte, l'autre médullaire qui se laisse traverser par la lumière. Les espaces vides dans la partie médullaire sont limités par des surfaces convexes et non concaves ; ils n'ont pas la même orientation que les fibres. Ce mode d'observation met en évidence la non-homogénéité des fibres.

Espaces intermicellaires et système tubulaire dans la structure des fibres; Mark H. (*J. phys. Chem.*, 1940, **44**, 764-788). — Par l'étude aux rayons X des fibres de cellulose, on a déterminé que les systèmes à haut poids moléculaire, tels que les fibres cellulosiques. sont formés de portions cristallisées possédant un certain nombre de terminaisons de chaînes émergeant de leur surface et noyées dans un milieu élastique amorphe constitué par les bords flexibles. Les propriétés physiques : ténacité, élasticité, etc., sont liées à la teneur en matière cristalline, tandis que la réactivité de la fibre: mouillage, séchage, action des réactifs chimiques, est associée aux parties amorphes.

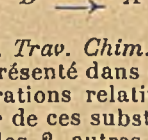
La structure de la laine et son aptitude réactionnelle; Elöd E., Nowotny H. et Zahn H. (*Koll. Z.*, 1940, **93**, 50-66). — Étude de la réaction des fibres de laine avec Hg et OH_2 et avec une solution d'Ag colloïdal au point isoélectrique afin d'étudier le mode de liaison des ponts -S-S- dans la laine ; on étudie la cinétique de la réaction avec Hg d'après des microdosages de Hg et les résultats obtenus concordent avec ceux des analyses de S. Les données de Speakman ont été vérifiées au moyen de spectres de rayons X. On constate qu'à p_H 5, la laine est à 80° C désoufrée dans la proportion de 40 à 50 0/0 en quelques jours. La vitesse des réactions précédentes dépend du traitement préliminaire subi par la fibre et du p_H : la réaction a lieu plus lentement quand l'acidité augmente, beaucoup plus rapidement quand la basicité croît. La décomposition des fibres de laine par des solutions de sels d'Ag et d'Hg se produit avec formation d'un produit de décomposition des protéines que l'on a appelé *d*-kératine ; on l'obtient également en traitant la laine par des réactifs acides : ClH, O_2H_2, SO_4NaH, etc. Les diagrammes de *d*-kératine présentent une faible orientation semblable à celle de la β-kératine. Avec les réactifs alcalins ($HONa$, CNK, $B_4O_7Na_2$, SNa_2..), on obtient de l'α-kératine. Les réactions avec les solutions de sels d'Ag ne sont pas spécifiques de la liaison S-S ; il ne se forme de SAg_2 qu'à 135° lorsque la décomposition de la laine est déjà notable. Les propriétés mécaniques et chimiques de la laine ayant subi le traitement par Ag sont très peu changées et on ne constate pas de différences de structure entre la laine traitée et la laine non traitée. Il semblerait d'après ces expériences que la liaison -S-S- est intermicellaire. La grande stabilité de structure de la laine peut être attribuée à une structure lamellaire. A l'état normal, les fibres de laine seraient agglomérées en forme de pelotons qui se détendraient par étirage, ce qui explique leur élasticité. Mais le mécanisme de la contraction des fibres n'est en rien lié aux ponts S-S.

Théorie des isolants; Böning P. (*Koll. Z.*, 1940, **92**, 136-141). — L'auteur distingue plusieurs groupes d'isolants : 1° groupe de la stéatite, présentant des canaux perméables à l'eau ; 2° groupe du papier durci, hygroscopique ; 3° groupe du caoutchouc, imperméable. Si l'on constitue un diaphragme afin d'étudier la manière dont ces substances sont perméables aux ions, les différences de structure ainsi proposées apparaîtront nettement. On a étudié sur ces diaphragmes le partage de tension et la charge spatiale, la perméabilité électrique, les courants anormaux, les variations de capacité, les pertes diélectriques.

CINÉTIQUE ET ÉQUILIBRES CHIMIQUES. THERMOCHIMIE

Note sur les réactions consécutives ; Bruins E. M. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1940, **59**, 738-740). — La réaction consécutive $A+B \rightarrow AB, AB+C \rightarrow AC+B$ est un problème de cinétique chimique qui peut être résolu si la concentration de B reste constante. La solution de ce problème particulier est donné dans ce mémoire. (Anglais).

Sur les réactions simultanées du type :



Korvezee A. E. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1940, **59**, 913-921). — On a représenté dans un triangle équilatéral *ABC* les concentrations relatives de 3 substances *A*, *B* et *C*. Si chacune de ces substances peut se transformer dans l'une des 2 autres, les concentrations varieront suivant des courbes $y=f(x)$. Cette fonction a été calculée et l'allure des courbes a été décrite pour le cas général où à l'équilibre les concentrations des 3 substances sont mesurables. On a admis que toutes les réactions étaient monomoléculaires et qu'à l'équilibre, il n'y a pas de réaction cyclique. (Français).

La cinétique de la décomposition thermique du carbonate de calcium. (Cinétique de la formation de la chaux); Kappel H. et Hüttig G. F. (*Koll. Z.*, 1940, **91**, 117-134). — Etude des isothermes de décomposition de CO_3Ca pulvérisé. Dans la couche superficielle, où il y a un excès de chaleur, la décomposition est rapide et de premier ordre. Pour les couches qui ne sont pas directement à la surface, la décomposition est lente et d'ordre 0 ; la vitesse reste constante pour ces couches, ce qui ne permet pas d'expliquer ce processus par la conductibilité thermique ou par la diffusion ; il dépend seulement de la quantité de chaleur fournie par unité de temps. Entre ces 2 zones, il existe une zone de transition pour laquelle l'ordre de la réaction est fractionnaire en raison de la superposition de la réaction superficielle et de la réaction intérieure. Pour les couches très éloignées de la surface, le rôle de la conductibilité thermique et de la diffusion devient prépondérant. On a travaillé à 630, 650, 670 et 700° C.

Réaction entre le phosphore et l'iode en solution dans le tétrachlorure de carbone; Wyllie D., Ritchie M. et Ludlam E. B. (*J. Chem. Soc.*, 1940, p. 583-587). — L'étude a été faite par colorimétrie. Dans tous les cas les quantités d'iode présentes étaient inférieures à celles nécessaires pour convertir le phos-

phore en tétraiodure. La vitesse de déplacement de l'iode croît rapidement pour les fortes concentrations de P ; dans certains cas particuliers la vitesse passe par un minimum lorsque la concentration des réactifs décroît. La vitesse de réaction est augmentée par addition d'autres solvants de I. Proposition d'un mécanisme général.

Cinétique de la réaction entre le persulfate de potassium et les iodures d'alcoyle. I. Influence des solvants, acides et sels ; Telang M. S. et Nadkarny V. V. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1939, **16**, 536-542). — L'effet solvant des alcools, acides et esters correspondants sur la cinétique de la réaction persulfate-iodure d'alcoyle, alterne en remontant les séries homologues, parallèlement à leur moment dipolaire. On suggère une relation qualitative entre l'effet catalytique spécifique des cathions H, K, NH_4 et Na et leurs nombres de transport. Les ions Cl^- ont une influence beaucoup plus importante que les ions SO_4^{--} et NO_3^-. Parmi les acides minéraux, l'ordre d'influence catalytique est le même que celui de leurs constantes d'ionisation, quoique le parallèlisme ne soit pas quantitatif.

La nature stérique de l'hydrolyse du chlorure d'α-phényléthyle dans l'acétone contenant du chlorure mercurique ; Read D. R. et Taylor W. (*J. Chem. Soc.*, 1940, p. 679-683). — La vitesse d'hydrolyse des chlorure et bromure d'α-phényléthyle dans l'acétone est très fortement augmentée par l'addition respective de chlorure et bromure mercurique. A partir de mesures titrimétriques de la vitesse d'hydrolyse du *l*-chlorure d'α-phényléthyle dans l'acétone aqueuse à 95 0/0, contenant de faibles quantités de chlorure mercurique, et des mesures polarimétriques du changement de rotation pendant l'hydrolyse on en déduit que la substitution dans les premiers stades s'opère avec conservation de la configuration. Cependant alors que le produit final, l'alcool *d*-phényléthylique est très faiblement inverti en configuration, la substitution ultérieure doit être invertie.

Etudes sur le polymorphisme V. Vitesse linéaire de transformation du soufre monoclinique en soufre orthorhombique ; Elias P. G., Hartshorne N. H. et Denzil-James J. E. (*J. Chem. Soc.*, 1940, p. 588-595). — La vitesse linéaire de propagation de la surface de séparation entre le soufre β et α a été mesurée à 20°, 30 et 40° sur des films polycristallins, préparés dans certaines conditions et contenant une forte proportion de cristaux β avec leurs faces *b* (0,10) dans le plan du film, et leur direction d'élongation (axe *c*) approximativement à 90° du bord du film. La vitesse est constante à T° constante (contrairement à ce qui se produit avec les films de *o*-nitroaniline et d'iodure mercurique étudiés précédemment) non seulement dans le cas d'une surface droite ayant pris naissance par inoculation au bord du film mais aussi dans le cas de noyaux croissant dans toutes les directions dans le plan du film. La vitesse croît avec l'épaisseur du film dans le domaine étudié (0,03 — 0,15 mm). L'énergie d'activation apparente est 15.000 cal. à 1000 calories près alors que les chaleurs latentes internes de sublimation des deux formes sont 23.500 (α) et 22.500 (β).

La précipitation du chromate d'argent ; van Hook A. (*J. phys. Chem.*, 1940, **44**, 751-764). — Lorsque CrO_4Ag_2 est formé à partir de quantités équivalentes de NO_3Ag et de CrO_4K_2 en solutions aqueuses, on peut représenter la vitesse de réaction par deux équations successives : d'abord une période d'induction monomoléculaire durant laquelle l'action principale est la formation du noyau cristallin, puis une croissance bimoléculaire de ces noyaux cristallins. Dans le cas des solutions en quantités non équivalentes, ces expressions sont encore valables lorsque la quantité en excès est très faible. Les déviations augmentent rapidement avec l'excès de l'un des produits réagissant. L'équation complète du phénomène serait très difficile à obtenir, les phénomènes d'adsorption et d'agrégation se greffant sur l'action principale, de façon plus prononcée à mesure que l'on entre dans les domaines de sursaturation et de non-équivalence. On suppose que les expressions applicables aux mélanges en quantités équivalentes ont un domaine plus grand de validité en milieu de gélatine.

Appareil pour les déterminations continues de l'explosivité des mélanges gazeux ; Röder H. L. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1940, **59**, 754-756). — Description d'un appareil qui permet de faire 10 à 15 déterminations par minute de l'explosivité des mélanges gazeux, De plus il est possible avec cet appareil de déterminer quantitativement les limites d'explosion des mélanges gazeux. (Anglais).

Limites secondaires de pression dans les explosions gazeuses. II. Données expérimentales sur les explosions de CO et CH_4 avec l'oxygène et l'air ; Dijksman A. J. et van den Brandhof C. Jr. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1940, **59**, 445-453). — Les auteurs étudient les limites d'explosion en fonction de la pression (au-dessous de 120 cm de Hg environ). Avec les mélanges CH_4-O_2, CH_4-air, CO-O_2 et CO-air, on n'a pas trouvé de formes des domaines d'explosion qui rappellent celles des domaines d'inflammation à basse pression de ces mélanges à des températures plus élevées. Bien qu'à la limite supérieure des mélanges avec CO on ait trouvé « une limite secondaire de pression », la forme de celle-ci n'est pas comparable à celle du domaine d'explosion observé pour les mélanges H_2-O_2. La « limite secondaire de pression » des mélanges CH_4-air trouvée par Lavrov et Bestchastny (*Acta Physicochim. U. R. S. S.*, 1935, **1**, 975) ne peut pas être une limite d'explosion, mais doit être attribuée à des effets secondaires. (Anglais).

Recherches expérimentales sur l'influence du plomb-tétraéthyle sur la vitesse de la flamme dans les mélanges hydrocarbures-air enflammés par des étincelles électriques ; Smittenberg J. et Kooijman P. L. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1940, **59**, 593-600). — Description d'un appareil simple que l'auteur nomme « impulse-mètre balistique » et dont la déviation peut servir comme mesure arbitraire de la vitesse de la flamme dans des mélanges hydrocarbures-air enflammés par une étincelle électrique. Des résultats obtenus avec des mélanges d'iso-octane et d'air et de *n*-butane et d'air additionnés de plomb-tétraéthyle, l'auteur conclut que l'action anti-choc de ce composé dans les moteurs à allumage par étincelle ne doit pas être attribué à une diminution de la vitesse de la flamme par le plomb-tétraéthyle mais est dû à son influence sur les réactions qui précèdent l'inflammation. (Anglais).

L'action des absorbants anti-chocs ; Oosterhoff L. J. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1940, **59**, 811-825). — Partant de l'hypothèse suivant laquelle l'action de suppression du choc de quelques composés métalliques est due à l'enlèvement des molécules de peroxyde par un nuage de métal ou d'oxyde métallique, l'auteur montre que l'effet observé peut être expliqué si le rayon des particules dans le nuage ne dépasse pas une longueur de l'ordre de 100 Å. (Anglais).

Les réactions des radicaux éthyle ; Moore W. J. Jr. et Taylor H. S. (*J. Chem. Physics*, 1940, **8**,

396-403). — L'étude photochimique des décompositions du zinc diéthyle et du mercure diéthyle montre que l'on obtient dans chaque cas principalement de l'éthane, de l'éthylène et du butane avec de petites quantités d'hydrogène et de butylène. La composition varie avec l'alcoyle mais ne change pas de façon notable avec la T° entre 45° et 250° C. Après avoir étudié l'influence de la concentration, de l'intensité de radiation, du remplissage du tube à réaction et de la pression de gaz inerte on conclut que le butane est formé par la combinaison de deux radicaux éthyle produits dans le processus primaire, alors que l'éthane et l'éthylène proviennent d'une réaction entre les radicaux éthyle et les molécules du métal alcoyle. La réaction entre les radicaux éthyle et H_2 devient mesurable à 160° environ et par analogie avec le processus correspondant avec les radicaux méthyle ou lui attribue une énergie d'activation de 9 ± 2 k/cal. La réaction $C_2H_5 + H = 2CH_3$ a lieu rapidement à 100°. L'étude de la photolyse de l'iodure d'éthyle en présence de vapeur de Hg et celle de l'hydrogénation photosensibilisée de l'éthylène confirment les conclusions de l'étude des métaux alcoyle.

Etude de la fluorescence de matières colorantes de la série monométhine-cyanine et, en particulier, des monométhines-cyanines polymères formées réversiblement. II ; Katheder F. (*Koll. Z.*, 1940, **93**, 28-50). — La disparition de la fluorescence pour les matières colorantes de cette série, peut être due aussi bien à des corps organiques (phénols, di et trioxybenzènes) qu'à des corps minéraux (contenant OH^-). Les rapports correspondant à la disparition de la fluorescence pour les colorants monomères sont différents de ceux qui correspondent aux colorants polymères ; c'est ainsi que la sensibilité de la fluorescence de colorants monomères vis-à-vis de substances étrangères est faible, alors que la sensibilité dans les mêmes conditions de colorants polymères est très grande. On cherche à rendre compte par une expression mathématique des courbes représentant la diminution de la fluorescence par addition de polyphénols pour des colorants monomères et polymères en concentration variable. Il semble possible de déduire de la courbe de diminution de fluorescence si l'on a affaire à un colorant polymérisé ou non et le degré de polymérisation.

Recherches sur le rôle de l'ozone comme catalyseur d'oxydation. Sensibilité des réactifs aldéhydiques aux actions post-chimiques et à la présence de divers corps, notamment de l'hémine et de l'oxyde d'azote ; Briner E. et Papazian G. (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 542-548). — Les actions post-photochimiques ont une grande importance sur le dosage de O_3 au moyen des réactifs aldéhydiques ; en effet, la lumière accélère fortement les réactions d'autoxydation. Après un fractionnement approprié, l'aldéhyde butyrique reprend une sensibilité normale. L'hémine exerce une action accélératrice sur la vitesse d'oxydation du réactif aldéhydique aux faibles teneurs de l'air en O_3, cette action s'ajoute à celle de O_3. Etude des actions inhibitrices de l'hydroquinone et de l'oxyde d'azote sur la sensibilité du réactif aldéhydique à l'égard de O_3. L'action inhibitrice de l'oxyde de l'azote est particulièrement intense et se manifeste jusqu'à des concentrations en ce corps de l'ordre de 10^{-9}. — **Etude quantitative de l'effet de la dilution de l'oxygène et de l'ozone dans l'ozonation des aldéhydes benzoïque et butyrique ; évaluation de la longueur des chaînes de réaction ;** Briner E. et Papazian G. (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 497-513). — Appareils et méthode pour la préparation, la mise en circulation et le barbotage dans les réactifs d'aldéhydes de mélanges gazeux à proportions variées et bien déterminées en O_3, O_2 et N_2 ; les concentrations en O_3 ont varié de 10^{-4} à 0. Pour la détermination de l'ozone consommé, on a utilisé le procédé du double barboteur, le 2e barboteur donnant la concentration en O_3 après passage dans le 1er ; on peut de la sorte déterminer la longueur des chaînes de réaction d'oxydation induites par les molécules de O_3. On a constaté dans cette série d'expériences que pour une concentration en O_3 constante, l'accroissement de la teneur en O_2 accélère toujours la vitesse d'oxydation. Pour le réactif aldéhyde benzoïque-tétrachlorure de carbone, on a déterminé jusqu'à la concentration 10^{-7} en O_3, les rapports du nombre de molécules d'O_2 mobilisées par les molécules d'O_3 consommées ; les longueurs de chaînes, mesurées par ce rapport, augmentent fortement et régulièrement avec la dilution de O_3. Pour les concentrations inférieures, emploi du réactif aldéhyde butyrique-tétrachlorure de carbone ; les longueurs de chaîne pour ces faibles dilutions (égales ou inférieures à celles de O_3 dans l'air) dépassent 100.000. On a tracé les courbes reliant les accroissements d'acidité des solutions aldéhydiques aux teneurs en O_3 du gaz qui les traverse ; ces courbes, correspondant à des fonctions logarithmiques, sont très régulières et peuvent permettre avec les réactifs aldéhydiques la mesure des concentrations en O_3 les plus faibles. — **Interprétation, basée sur les lois de l'adsorption, de l'effet favorable exercé par la dilution de l'ozone ;** Briner E. (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 590-596). — L'effet favorable de la dilution de O_3 dans l'action catalytique d'oxydation qu'il exerce dans diverses réactions (oxydation des aldéhydes, des sulfites, etc...) a été considérée comme résultant de phénomènes de surface relevant des lois de l'adsorption. La relation $v = ac^{1/n}$, du type de la formule de Freundlich pour les phénomènes d'adsorption, dans laquelle v est la vitesse de réaction, c la concentration en O_3, s'applique au phénomène en admettant que la réaction provoquée par O_3 s'accomplit dans la couche de liquide en contact avec le gaz ozoné. L'application de cette formule montre que les processus se déroulent bien dans le sens prévu ; c'est ainsi que le nombre de molécules d'O_2 mobilisées par la molécule de O_3 contenue dans le gaz augmente très fortement avec la dilution de O_3. (Français.)

Notice sur une oxydation fortement luminescente provoquée par l'ozone ; Briner E. (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 320-322). — Etude de l'effet de l'ozone sur une solution de luminol contenant CO_3Na_2 ; celui-ci provoque une luminosité bleue intense, surtout si on agite la solution. O_3 augmente la luminescence d'un mélange luminol-O_2H_2. L'hémine renforce l'émission de lumière par le mélange luminol-eau oxygénée, mais n'intensifie pas fortement celle provoquée par O_3 sur le luminol. (Français.)

Hydrolyse catalytique du chlorobenzène en phase vapeur ; Vernon A. A. et Thompson F. X. (*J. phys. Chem.*, 1940, **44**, 727-730). — Etude de l'hydrolyse du chlorobenzène en présence d'un certain nombre de catalyseurs sur support de gel de SiO_2, O_3Al_2, et carborundum. Parmi les substances utilisées comme catalyseurs, le vanadate d'étain est celui qui se comporte le mieux sur support de gel de SiO_2. On donne les résultats obtenus sur les vitesses de réaction.

Un catalyseur de 3 corps obtenu à partir des hydroxydes du fer III, du cuivre II et du magnésium, en tant que ferment inorganique, et ayant une activité extraordinaire. Hydrate d'oxyde et oxyde amorphe et cristallisé (50e communication) ; Krause A. en collaboration avec Kwintkicwczowna L., Grochowska A. et Trzeciakowski Z. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1939, **72**, 161-166).

— $(HO)_2Mg$ et encore mieux $(HO)_2Cu$ activent fortement l'hydrate du sesquioxyde de fer. Un mélange des 3 hydroxydes où les métaux sont dans le rapport Fe/Cu/Mg = 1/0,31/0,22 est amorphe aux rayons X et manifeste une activité énergique de catalase et de peroxydase. Il suffit de 1 mg de ce mélange dans 300 cm³ de liquide, pour obtenir une grande activité. Ainsi à 37° le mélange décompose par atome de fer 5 à 6 mol. de O_2H_2 et 3 mol. HCOOH sont oxydées en système hétérogène ; à 50° 14 mol. O_2H_2 et 7 mol. HCOOH ; à 80° 37 mol. HCOOH. Dans les solutions on peut constater la présence des ions Fe^{---} ou Cu^{--}. En employant de plus grandes masses de catalyseur on peut déjà à 20° décomposer rapidement HCOOH et O_2H_2. On observe une augmentation de température sensible. L'action catalytique, dans laquelle le Cu II semble jouer le rôle de catalyseur intermédiaire, révèle un processus de réaction en chaînes et comprend un système couplé oxydo-réducteur, auquel appartiennent les combinaisons peroxygénées de Fe III et de Cu II dont la formation est mise en évidence expérimentalement.

Formation catalytique du méthane à partir de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène. VI. Sur l'empoisonnement par le dépôt de carbone ; Chakravarty K. M. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1939, **16**, 663-670). — Etude résumée de l'état actuel des recherches sur l'empoisonnement des catalyseurs à base de Ni utilisés dans la formation catalytique du méthane par la réaction :

$$CO + 3H_2 = CH_4 + OH_2$$

La réaction de formation du dépôt de carbone sur le catalyseur :

$$2CO = C + CO_2$$

est catalysée à la fois par Ni et par CNi_3, produit par action de C sur Ni à température élevée. L'empoisonnement est dû principalement à l'adsorption de C sur la surface du catalyseur, ce C étant produit dans le cas de la formation du méthane par la réaction :

$$CO + H_2 = C + OH_2$$

Magnétisme et catalyse. I. Décomposition catalytique du chlorate de potassium par le bioxyde de manganèse et l'oxyde ferrique ; Bhatnagar S. S., Prakash B. et Singh J. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1930, **17**, 125-132). — On a examiné le mécanisme de la réaction de décomposition catalytique de ClO_3K par les oxydes du point de vue magnétique par analyse chimique et magnétique des produits aux différents stades de la réaction. Il y a formation d'un composé intermédiaire révélé par les différences entre les valeurs observées et les valeurs calculées de χ. Les différentes théories émises à ce sujet sont examinées et critiquées, et on suggère une forme modifiée de la théorie de Sodeau basée sur une oxydation et désoxydation alternée. — **II. Catalyse de la réaction du persulfate avec les iodures par les ions ferreux ;** Id. (*Ibid.*, 133-137). — On démontre par l'étude magnétique la formation d'un composé intermédiaire relativement stable qui est responsable de l'accélération de vitesse de la réaction persulfate-iodure.

L'échange catalytique des isotopes de l'oxygène gazeux. VI. La réaction d'échange de l'atome d'oxygène entre l'oxygène et la vapeur d'eau à la surface des oxydes des deuxième, quatrième et sixième groupes du système periodique. Partie théorique ; Morita N. (*Bull. Chem. Soc. Japan*, 1940, **15**, 71-76). — Etude de l'action catalytique des oxydes des groupes II, IV et VI dans la réaction d'échange entre O_2 gazeux et la vapeur d'eau en se référant aux résultats de la 1re partie (voir *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1940, **15**, 47). Les oxydes du 4e groupe ont l'action la plus faible. Dans quelques cas, il y a une certaine relation entre l'action catalytique et le numéro de série des oxydes. Par exemple, dans le cas des oxydes alcalino-terreux, leur action catalytique décroît en même temps que le numéro de série. Au contraire pour Cr_2O_3, MoO_3 et WO_3, l'activité décroît lorsque le numéro de série augmente. — **VII. Le mécanisme d'échange de l'atome d'oxygène entre l'oxygène et la vapeur d'eau à la surface de l'oxyde de calcium ;** Id. (*Ibid.*, 119-129). — Pour avoir une connaissance plus précise de l'action catalytique d'échange entre O_2 et la vapeur d'eau, on a étudié le comportement de OCa dans cette réaction à diverses températures. En chauffant OCa dans O_2 sous une pression de 2/3 atm, on n'observe jusqu'à 600° et même jusqu'à 650° aucune absorption ou désorption de O_2. Au contraire si on fait agir la vapeur d'eau sur OCa, la réaction d'échange de l'atome de O entre les 2 substances commence à 400°. Elle commence même à plus basse température dès que la vapeur d'eau est absorbée par OCa car lorsque l'on chauffe ce OCa humidifié à 500°, la vapeur d'eau libérée a échangé son atome de O contre celui de OCa. De ces résultats, on peut conclure que lors de la réaction catalytique d'échange de l'atome de O entre O_2 et la vapeur d'eau à la surface de OCa, l'adsorption activée de la vapeur d'eau à la surface de l'oxyde est un processus prépondérant. Il en est de même pour d'autres oxydes alcalino-terreux. **IX. La méthode de préparation et l'activité catalytique du catalyseur : l'action catalytique mixte des impuretés ;** Morita N. (*Bull. Chem. Soc. Japan*, 1940, **15**, 226-234). — Etude de l'influence des impuretés du catalyseur sur son activité catalytique dans la réaction d'échange entre la vapeur d'eau et O_2 gazeux. Les 4 sortes de OCu obtenues de différentes façons ont presque toutes la même activité catalytique élevée. Les 2 sortes d'oxydes obtenus l'un sous forme de poudre en traitant SO_4Cu par HONa par voie humide et l'autre en humectant OCu en fils avec HONa dilué puis séché ont une activité catalytique anormalement élevée. La pierre ponce humectée de HONa et séchée est également active quoique la pierre ponce seule ne le soit pas. De ces résultats, on peut conclure : 1° que l'activité catalytique de OCu pur n'est pas influencée par son mode de préparation ; 2° que l'activité anormalement élevée des oxydes de Cu traités par HONa s'explique peut-être parce qu'il y serait resté un peu de HONa, et 3° l'activité de OCu traité par HONa surpasse celle de OCu pur ainsi que celle de la pierre ponce traitée par HONa. Il semble donc qu'il puisse y avoir une action mixte OCu–HONa. (Allemand).

Sur les transformations réciproques des chlorures chloro- et aquo-pentammine-cobaltiques en solutions aqueuses faiblement chlorhydriques ; Adell B. (*Z. anorg. Chem.*, 1941, **246**, 303-328). — Etude physico-chimique de l'équilibre :

$$[Co(NH_3)_5Cl]^{++} + OH_2 \rightleftarrows [Co(NH_3)_5OH_2]^{+++} + Cl^-$$

à la température de 25° en solution faiblement chlorhydrique entre le chlorure purpuréocobaltique et le chlorure roséocobaltique. On a utilisé la méthode par absorption à l'aide d'une cellule à couche d'arrêt au sélénium, la détermination analytique des ions chlore soit à l'aide d'un dosage potentiométrique au nitrate d'argent, soit à l'aide d'un dosage électrométrique avec l'électrode argent-chlorure d'argent. On a pu déduire des mesures faites la constante d'équilibre et les vitesses respectives des réactions d'hydrolyse et d'acidification. Ces deux réactions apparaissent comme étant monomoléculaires ; mais, en réalité, la réaction d'acidification est d'abord bimoléculaire.

Tension de vapeur des cristaux hydratés d'acide oxalique et de formiate de sodium; Takagi S. et Oomi S. (*J. Soc. Chem. Ind. Japan*, 1939, **42**, 302 B). — Les tensions de vapeur des cristaux hydratés d'acide oxalique et de formiate de Na ont été déterminés avec une précision de 0,02 mm. Hg entre 0° et 50° C. Les valeurs de ΔF, ΔH et ΔS ont été calculées dans ces réactions de dissociation. (Anglais.)

Critique des thermodynamiques classiques de Brönsted; Dougall F. H. (*J. phys. Chem.*, 1940, **44**, 713-715). — Considérations sur les termes à employer en thermodynamique pour éviter toute confusion conduisant fatalement à des erreurs d'interprétation.

Propriétés des polymères en solution. XII. Energie libre et chaleur de dilution. Système caoutchouc-toluène; Meyer K. H., Wolff E. et Boissonnas C. G. (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 430-439). — Mesure de la pression osmotique à 24,4 et 35.6° C de solutions de 0 à 5 0/0 de caoutchouc dans le toluène, au moyen d'un osmomètre en laiton et en utilisant la méthode par compensation publiée antérieurement (*Ibid.*, 1937, **20**, 783). Calcul, à partir des résultats obtenus, de l'énergie libre, de la chaleur et de l'entropie de dilution partielles du toluène. L'écart observé entre une solution de caoutchouc et une solution idéale s'explique par une entropie de dilution plus grande que l'entropie de dilution idéale. Détermination de l'activité du toluène dans le caoutchouc jusqu'aux concentrations élevées de ce dernier par la mesure de pression de vapeur. — **Id. XIII. Energie libre et chaleur de dilution. Système gutta-percha-toluène;** Wolff E. (*Ibid.*, 439-441). — Emploi de la même méthode et du même appareil. L'entropie de dilution des solutions de gutta-percha est plus grande que l'entropie « idéale » de dilution comme dans le cas du caoutchouc. (Français.)

Sur les états énergétiques comparatifs des noyaux azulénique et naphtalénique; Perrottet E., Taub W. et Briner E. (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 1260-1268). — Pour comparer l'état énergétique du noyau azulène (cycle heptanique soudé à un cycle pentanique) à celui du noyau naphtalénique (2 cycles hexaniques), les auteurs ont préparés les 2 isomères suivants: le gaïazulène (diméthyl 1.4-isopropyl-7-azulène) et le cadalène (diméthyl-3.8-isopropyl 5-naphtalène) et ont déterminé les chaleurs de combustion de ces 2 corps; elles sont respectivement 2022,9 et 1993,4 cal. On déduit de ces valeurs les chaleurs de formation à partir des atomes C et des molécules H_2 des 2 hydrocarbures préparés et on calcule celles de l'azulène 367.2 cal et celle du naphtalène 396,7 cal. On en déduit qu'en passant du noyau naphtalénique au noyau azulénique, l'énergie de liaison a diminué de près de 8 0/0. L'instabilité plus grande de l'azulène par rapport au naphtalène est en accord avec l'examen des modèles des molécules dans lesquels les tensions qui s'exercent sur le noyau azulénique sont plus fortes que dans le noyau naphtalénique. (Français.)

La chaleur de formation du dioxyde de titane (rutile); Roth W. A. et Wolf U. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1940, **59**, 511-515). — Du titane très pur a été oxydé dans la bombe calorimétrique avec de la cellophane comme allumeur initial. Comme l'oxydation n'est pas complète et que les chaleurs de formation des oxydes inférieurs ne sont pas connues, le résultat est entaché d'une certaine erreur. La chaleur de formation de TiO_2 (rutile) est vraisemblablement de 219 calories-kilogr. à pression constante et à 20° (avec une erreur d'environ 0,7 0/0). (Allemand).

L'énergie interne de liaison et la constitution du verre. I-II; Moriya T. (*J. Soc. Chem. Ind. Japan*, 1939, **42**, 357 B-358 B). — Détermination de la viscosité du verre aux températures voisines du point de transformation Le coefficient de viscosité à la température de transformation a une valeur voisine de $2,4 \times 10^{14}$. Les vitesses d'allongement d'un certain nombre de verres à la soude et à la silice soumis à une tension longitudinale ont été déterminées à des températures voisines du point de transformation. On en a déduit l'énergie interne de liaison pour chaque verre. Aux températures supérieures au point de transformation, la valeur de l'énergie de liaison diminue lorsque la teneur en SiO_2 augmente tandis qu'aux températures inférieures, cette valeur augmente avec la teneur en SiO_2. **III-IV;** Id., *Ibid.*, 1939, **42**, 367 B). — Détermination de la vitesse d'allongement des verres ONa_2-B_2O_3-SiO_2 soumis à une tension longitudinale à des température voisines du point de transformation. Des valeurs pour l'énergie interne de chaque verre ont été obtenues d'après les courbes log η- 1/T. La valeur de l'énergie interne trouvée au-dessus de la température de transformation est différente de celle obtenue au-dessous de cette même température. Les 2 valeurs augmentent avec la teneur en B_2O_3. (Anglais.)

Le diagramme d'état des systèmes FK-F_2Mg et FRb-F_2Mg; Remy H. et Seemann W. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1940, **59**, 516-525). — Les diagrammes des systèmes FK-F_2Mg et FRb-F_2Mg ont été établis à l'aide des courbes de refroidissement, de l'analyse par la méthode des restes et de recherches cristallographiques. Dans les deux systèmes il se forme deux combinaisons $FM^I.F_2Mg$ et $2FM^I.F_2Mg$. Par fusion entre 50 et 78.5 molécules 0/0 de FK, il se sépare des cristaux mixtes de $FK.F_2Mg$ avec FK. Par refroidissement, il se produit une séparation du mélange avec formation de la combinaison $2FK.F_2Mg$. Par fusion avec plus de 78,5 molécules 0/0 de FK, la combinaison $2FK\ F_2Mg$ se sépare immédiatement. Dans le système FRb-F_2Mg, on n'observe pas la formation de cristaux mixtes. (Allemand).

Le système quaternaire acide acétique-chloroforme-acétone-eau à 50° C; Brancker A. V., Hunter T. G. et Nash A. W. (*J. phys. Chem.*, 1940, **44**, 683-698). — Etude, à 25° C. de l'équilibre du système quaternaire CH_3CO_2H-$CHCl_3$-CH_3COCH_3-OH_2 Les liquides utilisés ont été choisis pour leur grande facilité de purification et d'analyse. On est parti de CH_3CO_2H glacial, de CH_3COCH_3, Eb. : 56°,0 C, de OH_2 distillée, traitée par $(HO)_2Ba$ et redistillée, et de $CHCl_3$, Eb. : 61°,1 C, On décrit les méthodes d'analyse utilisées et les procédés employés pour déterminer les courbes ternaires, puis les courbes quaternaires d'équilibre. Le système quaternaire complet est représenté sous la forme d'un tétraèdre sur les quatre faces duquel sont tracées les courbes d'équilibre ternaires réalisées en prenant successivement trois des quatre éléments constitutifs du système.

PHOTOCHIMIE. PHOTOGRAPHIE

Sur les longueurs d'onde des radiations ultraviolettes susceptibles de produire de l'ozone et sur l'influence de la pression dans cette production; Briner E. et Perrottet E. (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 1480-1490). — Etude de la production de O_3 au moyen d'une lampe à vapeur de Hg à parois de quartz. Le dispositif décrit permet d'étudier l'action de la pression de O_2, de la filtration et de l'intermittence de la

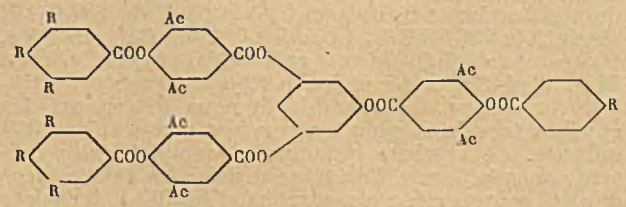
lumière. Dans O_2 à la pression ordinaire et lorsque la lampe fonctionne en marche continue, les radiations efficaces pour la formation de O_3 sont comprises entre 1800 et 2300 Å. Les radiations de λ plus grande ne sont efficaces que si O_2 est comprimé. L'intermittence de la lumière améliore le rendement en O_3. Ces résultats sont en faveur du mécanisme de Wulf selon lequel les molécules polymérisées d'oxygène dont la proportion augmente avec la pression sont primairement décomposées par les radiations. Il semble probable qu'il y ait une pression optima pour la formation de O_3. (Français.)

SOLUTIONS. MÉLANGES LIQUIDES

Les conceptions relatives à la pression osmotique; Thiel A. (*Koll. Z.*, 1940, **91**, 316-8). — Réponse aux critiques de Metcalf (*ibid.*, **90**, 11) sur un travail de l'auteur (*Z. phys. Chem.*, *A* 1937, 178, 374 et 180, 314); elles reposeraient sur des malentendus que l'auteur dissipe sur le comportement de l'osmose et ses conceptions donnent une signification satisfaisante et simple aux phénomènes d'osmose.

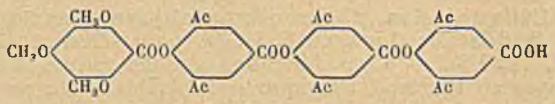
La perméabilité des membranes. VI. Sur le passage du courant électrique à travers des membranes sélectives; Meyer K. H. et Straus W. (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 795-800). — Etude des différences de concentration d'électrolytes provoquées par le passage du courant électrique à travers des systèmes comprenant des membranes à perméabilité sélective. Pour réaliser expérimentalement les membranes artificielles, on a employé comme membrane perméable aux cathions, des feuilles de cellophane teintes au brun de chloranthine BRLL; comme membrane perméable aux anions, un boyau constitué par des déchets de peau, traités spécialement et méthylés. L'appareil est une file de 4 membranes perméables aux cathions, alternant avec une membrane perméable aux anions et l'électrolyte employé est ClK 0,01 *n* et 0,1 *n*. On a étudié la polarisation d'une telle pile, due à l'opposition entre la tension appliquée aux bornes et la f.é.m. inverse due aux différences de concentration de ClK dans les différents compartiments. (Français.)

Effets d'osmose anormaux sur des molécules en longue chaîne. III. Résumé des résultats obtenus jusqu'ici; Klages F. (*Koll. Z.*, 1940, **93**, 19-28). — Les résultats obtenus pour la mesure de P. M. de molécules à longue chaîne par des méthodes d'osmose démontrent leu rcomportement osmotique anormal. On admet que celui-ci provient de la structure en collier de ces molécules et l'auteur intitule cette anomalie « effet de collier ». Il constate d'après les mesures concernant de nombreux oligosaccharides polyméthylés et des polydepsides, que les molécules qui peuvent prendre la forme de collier sont anormales quant à leur comportement osmotique lorsqu'elles sont constituées par au moins 3 cycles en ligne droite, par exemple lorsque les chaînes latérales contiennent 3 noyaux comme :



où R est OCH_3 ou $O.COCH_3$ et Ac est $O.COCH_3$

L'effet de collier dépend du solvant et ne peut exister dans $CHBr_3$ (probablement à cause du P. M. élevé de $CHBr_3$); il dépend de la concentration: en solution très concentrée, on obtient le P. M. réel; en solution diluée, on obtient selon le solvant un P. M. qui est 1/2 (dioxane) ou 2/3 (acide acétique) du P. M. réel pour le corps :



Ce comportement semble devoir être attribué à des états d'agglomération différents des micelles, avec possibilité de passage de l'un à l'autre selon le solvant et la concentration.

La solubilité des sulfates et des carbonates alcalins dans les mélanges ammoniac-eau; Guyer A., Bieler A. et Orelli E. v. (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 28-33). — Les mesures de solubilité à la pression ordinaire se font par analyse de la solution saturée. Les mesures sous pression de solutions concentrées se font en utilisant un appareil précédemment décrit (*Ibid.*, 1934, **17**, 1530). On donne les isothermes de solubilité dans des mélanges $OH_2.NH_3$ (0 à 100 0/0 NH_3) de SO_4Na_2, de SO_4K_2, de $SO_4(NH_4)_2$ à 23,0, — 10 et — 30°, de CO_3Na_2, de CO_3K_2 et $CO_3(NH_4)_2$ à 20,0, — 10 et — 30°. (Allemand.)

Solubilités des chlorures de lanthane, de praséodyme et de néodyme; Friend J. N. et Hale R. W. (*J. Chem. Soc.*, 1940, p. 670-673). — Entre 0 et 80° les solubilités des chlorures heptahydratés de praséodyme et de lanthane sont presque identiques. Au-dessus de 55° $Cl_3Nd.6OH_2$ est notablement moins soluble que l'un ou l'autre de ces sels.

La solubilité de l'anhydride du glycocolle; Meyer K. H. et Klemm O. (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 25-27). — Détermination de la solubilité à 20° de l'anhydride du glycocolle (dicéto pipérazine) par mesure de la concentration de la solution au moyen de micro-Kjeldahl. Etude de la solubilité dans OH_2 pure et dans OH_2 contenant BrLi,ILi,ClNa,BrNa,INa,ClK, BrK,IK,FK. On constate que le groupe peptidique se rapproche de certains groupes non ionisés à moment dipolaire. On admet qu'aux faibles concentrations, s'exercent principalement des effets électrostatiques qui provoquent la précipitation par les sels; à plus forte concentration, il se forme avant tout des complexes solubles. Généralisation aux peptides de P. M. élevé. (Français.)

Polarisation diélectrique en solution I. Écart avec l'équation de Claudius-Mosotti; Rodebush W. H. et Eddy C. R. (*J. Chem. Physics*, 1940, **8**, 424-428). — Différents auteurs parmi lesquels Onsager ont supposé que la méthode de Claudius-Mosotti devait donner des résultats satisfaisants dans l'étude de la polarisation de soluté polaire non associé en solution diluée dans un solvant non polaire. Un examen des résultats existant pour des solutions de ce type montre que ce procédé classique doit conduire à des conclusions fausses en ce qui concerne la polarisation du soluté. D'autre part l'équation d'Onsager est en excellent accord avec les résultats expérimentaux et il est ainsi possible de calculer le moment en phase gazeuse à partir des résultats en solution diluée, les résultats sont beaucoup plus satisfaisants que ceux obtenus par Böttcher pour la constante diélectrique du liquide pur. Dans certains cas lorsque l'équation de Claudius-Mosotti est valable, l'accord est considéré comme fortuit.

Sur les chaleurs de dissolution des sulfhydrates et sélenhydrates alcalins et sur quelques grandeurs numériques correspondantes; TEICHERT W. et KLEMM W. (*Z. anorg. Chem.*, 1941, **246**, 3-13). — Mesure des chaleurs de dissolution des sulfhydrates et sélenhydrates de sodium, potassium, rubidium et césium à 0° et à 20°. Les valeurs trouvées sont supérieures à celles des halogénures correspondants. Calcul des chaleurs de formation des sulfhydrates et sélenhydrates, de leurs énergies réticulaires à l'état cristallin, des chaleurs d'hydratation des anions. Comparaison des affinités des radicaux XH(X : O,S,Se): affinités électroniques et affinités protoniques, entre eux et par rapport aux halogènes.

Sur les propriétés capillaires des solutions aqueuses des sels de sodium des esters alcoylsulfuriques supérieurs; KIMURA W. et TANIGUCHI H. (*J. Soc. Chem. Ind. Japan*, 1939, **42**, 89 B-94 B). — Détermination de la tension superficielle et de la tension à la limite de la surface avec la kérosine à 40° et à 60° de solutions à 0,0005-0,5 0/0 des sels de Na des esters alcoylsulfuriques en C_{12}, C_{14}, C_{16} et C_{18} dans OH_2, SO_4H_2 2*n*, HONa 2*n* et Cl_2Ca. Lorsque la concentration des sels de Na des esters augmente, la tension superficielle à 60° diminue et passe par un minimum à 0,25 0/0 pour l'ester laurylsulfurique, à 0,1 0/0 pour l'ester myristylsulfurique, à 0,01 0/0 pour l'ester cétylsulfurique et à 0,005 0/0 pour l'ester stéarylsulfurique. La tension à la limite de la surface avec la kérosine varie de la même façon. En présence de SO_4H_2, la tension superficielle de ces sels diminue surtout aux faibles concentrations. En présence de HONa, la tension superficielle des sels de Na des esters lauryl- et myristylsulfuriques diminue fortement, celle du sel de Na de l'ester cétylsulfurique ne diminue que faiblement tandis que celle du sel de Na de l'ester stéarylsulfurique augmente. On a aussi étudié l'influence du nombre d'atomes de C et de la température sur la tension superficielle et sur la tension à la limite de surface avec la kérosine. (Allemand.)

Sur l'influence du sulfate de sodium sur les propriétés capillaires des solutions aqueuses des esters alcoylsulfuriques supérieurs; KIMURA W. et TANIGUCHI H. (*J. Soc. Chem. Ind. Japan*, 1939, **42**, 95 B-98 B). — Les tensions superficielles et les tensions à la limite de surface avec la kérosine des solutions aqueuses à 0,01-0,10 0/0 de sels de Na des esters lauryl-, myristyl-, cétyl- et stéarylsulfuriques ne sont pas augmentées par l'addition d'une quantité de SO_4Na_2 égale à 40 à 200 0/0 de celle de l'ester-sel, mais sont plutôt abaissées. (Allemand.)

Nouveau procédé de détermination de la viscosité pour des vitesses d'arrachement définies et des tensions de glissement élevées. I; WACHHOLTZ C. et ASBECK W. K. (*Koll. Z.*, 1940, **93**, 280-297). — Emploi d'un viscosimètre particulier comprenant 2 anneaux cylindriques bas mobiles qui permet de faire des mesures avec des vitesses d'arrachement de l'ordre de 10^4 sec^{-1}; on a montré que les mesures effectuées avec un appareil à cylindres ne sont pas concluantes à cause de l'échauffement dû au frottement. Utilisation d'un viscosimètre à billes dont les résultats ne sont pas non plus sans défauts. Description d'un nouveau viscosimètre à bande de triacétate de cellulose particulièrement souple, maintenue entre 2 joues métalliques; on évite les échauffements au sein du liquide et on a utilisé avec succès l'appareil pour la mesure de viscosités d'huiles diverses et de suspension d'oxyde de titane dans l'huile de lin.

Les équilibres vapeur-liquide dans les systèmes ternaires. II. Le système acétone-chloroforme-benzène; REINDERS W. et DE MINJER C. H. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1940, **59**, 369-391). — Dans le système acétone-chloroforme-benzène, les constituants sont complètement miscibles à l'état liquide. Les points d'ébullition et les équilibres liquide-vapeur à la pression de 760 mm ont été déterminés. Parmi les 3 systèmes binaires, seul le système acétone-chloroforme a un point azéotropique, un maximum. Les surfaces représentant les isothermes de la phase liquide et ceux de la phase vapeur présentent une crête allant du maximum sur le côté acétone-chloroforme à 64°,5 et 78 0/0 $CHCl_3$ jusqu'au point d'ébullition du benzène à 80°,25. — **III. L'allure des courbes de distillation dans le système acétone-chloroforme-benzène;** ID. (*Ibid.*, p. 392-406). — L'allure des courbes pour la distillation simple a été obtenue d'après les isothermes et la composition de diverses phases conjuguées liquide et vapeur. Il y a une courbe limite pour la distillation simple allant du maximum sur le côté acétone-chloroforme au point d'ébullition du benzène. Elle est manifestement courbée et touche le côté acétone-chloroforme au point d'ébullition du benzène. Les courbes pour la distillation avec rectification ont été déterminées expérimentalement avec différents mélanges. Leur allure est en complet accord avec les considérations théoriques. Il y a aussi une courbe limite pour la distillation avec rectification qui ne peut pas être dépassée et qui pratiquement coïncide avec la courbe limite de la distillation simple. (Anglais).

ÉLECTROCHIMIE

Détermination de la deuxième constante de dissociation de quelques acides dérivés de l'acide phtalique; BERGER W. E. (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 39-53). — L'auteur a employé la méthode de conductibilité en solution diluée de Noyes, modifiée par Duboux et Frommelt (*J. Chim. phys.*, 1927, **24**, 245). Il l'a appliquée aux acides nitrotéréphtalique, nitro-3-phtalique, nitro-4-phtalique, dichloro-3.6-phtalique, bromotéréphtalique. Les valeurs qu'il a trouvées sont les suivantes :

Acide	K_1 1re constante de dissociation	K_2 2e constante de dissociation
Nitrotéréphtalique	164×10^{-4}	248×10^{-4}
Nitro-3-phtalique	128×10^{-4}	$34{,}6 \times 10^{-6}$
Nitro-4-phtalique	$76{,}9 \times 10^{-4}$	$40{,}6 \times 10^{-6}$
Dichloro-3.6-phtalique	$35{,}2 \times 10^{-4}$	$332{,}1 \times 11^{-6}$
Bromotéréphtalique	$66{,}2 \times 10^{-4}$	$79{,}2 \times 10^{-6}$

Il a déterminé la concentration des ions H^+ de diverses solutions de sels acides ou de mélanges de sels neutres et acides des acides précédents au moyen de l'électrode à quinhydrone. Pour les valeurs de K_2 des 3 premiers acides, on observe une bonne concordance avec les résultats de Wegscheider. (Français.)

Constantes de dissociation de l'acide urique; BERNOUILLI A. L. et LOEBENSTEIN A. (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 245-247). — Mesures des constantes de dissociation de l'acide urique au moyen de l'électrode à quinhydrone; on a trouvé à 25° pour une concentration $2\,275 \times 10^{-3}$ les valeurs $K_1 = 8.77 \times 10^{-5}$ et $K_2 = 4{,}29 \times 10^{-6}$, qui concordent avec celles de Ashton et Partington. Pour une concentration $1{,}08 \times 10^{-4}$, les valeurs obtenues pour K_1 et K_2 sont très différentes des précédentes ($K_1 = 3{,}03 \times 10^{-5}$ et $K_2 = 2{,}70 \times 10^{-6}$). Les résultats trouvés ne donnent donc qu'un ordre de grandeur pour les constantes de dissociation de l'acide urique. (Allemand.)

Variation du nombre de transport du chlorure de potassium en solution aqueuse avec la température ; Allgood R. W., Le Roy D. J. et Gordon A. R. (*J. Chem. Physics*, 1940, **8**, 418-422). — Les déterminations ont été faites pour les concentrations 0,01 *n* à 0,10 *n* et de 15° C à 45° C par la méthode de limite variable à la fois pour les anions et les cathions ; les résultats sont d'ailleurs en bon accord, la somme $(t_+ + t_-)$ pour une solution étant égale à 1 à quelques unités de la quatrième décimale près; les résultats sont également en bon accord avec ceux de Longworth à 25° C. Pour le domaine complet de T° la fonction de Longsworth $t_+^{o'}$ est linéaire en fonction de la concentration. On trouve cependant que le nombre de transport du cathion diminue lorsque la T° croît, contrairement à la généralisation de Kohlrausch qui prévoit que les nombres de transport inférieurs à 0,5 doivent augmenter avec la T°.

Variation de la constante de diffusion différentielle de l'acide sulfurique avec la température ; Hollingshead E. A. et Gordon A. R. (*J. Chem. Physics*, 1940, **8**, 423-424). — Déterminations faites aux concentrations de 0,025 à 1 molécule par litre de 10° C à 35° C. Dans tout ce domaine de T° la variation de la constante de diffusion est semblable à celle précédemment trouvée à 25° C. Les énergies d'activation de transport moyennes pour les intervalles de T° 10-15°, 15-25° et 25-35° sont respectivement 4,9-4,5 et 3,8 k/cal.

La basicité des oxydes d'arsines et des composés analogues des groupes du soufre et de l'azote ; Nylén P. (*Z. anorg. Chem.*, 1941, **246**, 227-242). — Mesure potentiométrique, en fonction de quantités croissantes de soude ajoutées, de l'activité des ions hydrogène a_H, en solution aqueuse, pour un certain nombre de sels d'arsines ou de dérivés analogues de l'antimoine, du sélénium et du tellure ; .

$(CH_2)_3AsBr_2$	$(C_2H_5)_3AsBr_2$	$(CH_3)_3SbBr_2$
$(CH_3)_2SeO, NO_3H$	$(CH_3)_2TeCl_2$	$(CH_3)_2TeO,NO_3H$

On considère l'équilibre ;

$$\underset{B}{R_3X{-}\bar{O}|} + H^+ \rightleftarrows \underset{BH^+}{[R_3X{-}\bar{O}{-}H]^+}$$

et on calcule la constante de dissociation :

$$pK_A^{\circ} = pa_H + \log\frac{[BH]^+}{[B]} + \log\frac{f_{BH^+}}{f_B}$$

Comparaison des résultats obtenus avec ceux concernant d'autres dérivés de constitution voisine. Considérations sur la structure de ces composés.

L'hydrolyse de l'acétate de méthyle en rapport avec les activités de l'ion hydrogène et de l'eau dans les solutions concentrées d'acide chlorhydrique pur ou mélangé à un chlorure ; Duboux M. et de Sousa A. (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 1381-1398). — Etude de l'hydrolyse suivante :

$$CH_3CO_2CH_3 + OH_2 \rightarrow CH_3CO_2H + CH_3OH$$

à 25° en solution concentrée de ClH pur ou additionné de ClNa, $ClNH_4$ et Cl_2Mg. Dans les solutions de ClH pur ou de $ClH + Cl^-$ à concentration totale m en ions Cl^- constante, l'expression $\log k/m$ dans laquelle k est la constante de vitesse, est de la forme $\alpha + \beta m$; α et β varient dans chaque cas particulier avec la nature du catalyseur et la température de la réaction. La présence de 4 0/0 d'acétate de méthyle ne modifie pas l'activité de l'ion H^+. D'autre part dans ClH seul si a_H est l'activité de H^+ mesurée indépendamment, on constate que k/a_H varie de 1 et 5 lorsque m passe de 4,10 à 0,1. On a établi que la constante de vitesse d'hydrolyse de l'ester est sensiblement proportionnelle au produit de l'activité de l'ion H^+ par l'activité de l'eau élevée à la puissance 7, autrement dit $k/a_H.a_{H_2O}^7$ est constant. Pour m constant, k/a_H varie déjà moins avec la concentration de l'acide dans les mélanges concentrés $ClH + ClNa$, $ClH + Cl_2Mg$ et il est rigoureusement constant dans les mélanges dilués $ClH + Cl_2Mg$; on n'a pas pu vérifier la constance de $k/a_H.a_{H_2O}^7$ puisqu'on ne connaît pas l'activité de l'eau dans ces milieux. Ces remarques sont qualitativement identiques à celles que l'on a observées pour le saccharose. (Français.)

L'activité de l'ion hydrogène et la catalyse du diazo-acétate d'éthyle par les acides organiques ; Duboux M. et Pièce G. (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 152-170). — Détermination de la f.é.m. de pile du type :

$$Pt.H_2/ClH/ClK \text{ saturé}/Cl_2Hg_2/Hg$$

pour une concentration m de ClH comprise entre 0,1 et 0,0005 ; on a déduit de ces mesures le potentiel de l'électrode $Hg/Cl_2Hg_2/ClK$ saturé : $E_o = 0{,}2153$ volt à 25° C. Détermination de même de la f.é.m. de piles du type :

$$Pt.H_2/\text{Acide organique (avec ou sans sel)}/ClK \text{ saturé}/Cl_2Hg_2/Hg$$

pour des concentrations d'acide comprises entre 0,05 et 0,0005 mol/litre. On a déduit l'activité a_H de l'ion H^+ dans des solutions d'acides acétique, benzoïque, salicylique, succinique, tartrique, malique, fumarique, d'acide acétique + acétate de sodium, d'acide benzoïque + benzoate de sodium, d'acide phénylglycolique + phénylglycolate de sodium, d'acide salicylique + salicylate de sodium, milieux dans lesquels un des auteurs avait précédemment mesuré la constante k de vitesse de décomposition du diazoacétate d'éthyle. Lorsque l'acide organique catalysant la réaction :

$$N_2CH.CO_2C_2H_5 + OH_2 = N_2 + OHCH_2.CO_2C_2H_5$$

est pur, le rapport k/a_H est, aux erreurs d'expérience près, constant et indépendant de la nature de l'acide et de sa concentration; la vitesse de la réaction est donc proportionnelle à l'activité de l'ion H^+ : $k/a_H = 37{,}0$ à 25°. Lorsque l'acide catalyseur est mélangé à son sel de sodium, le rapport k/a_H reste sensiblement constant pour les différents mélanges constitués par le même acide, mais il varie de 39,1 à 33,1 suivant la force de l'acide entrant dans la composition du mélange. Dans ce cas, les valeurs de k/a_H se confondent avec celles de $k/[H^+]$, ce qui signifie que l'activité de l'ion H^+ déterminée par la méthode des f.é.m. devient identique à la concentration de cet ion telle qu'on peut le calculer à partir des conductibilités électriques. (Français.)

Les pouvoirs dissolvant et de dissociation des hydrocarbures chlorés ; van Braam Houckgeest J. P. W. A. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1940, **59**, 560-566). — Etude des facteurs régissant la dissolution et la dissociation dans certains hydrocarbures chlorés. Les solvants employés sont principalement des dérivés chlorés de l'éthane ; on a étudié particulièrement des solutions d'halogénures de tétra-alcoyl-ammonium dans ces solvants. L'auteur a essayé d'expliquer certaines des particularités constatées. Il a calculé les variations dans le potentiel thermodynamique dûes à la dissociation d'un électrolyte en ions et la formation d'une solution de cet électrolyte en prenant un modèle bien déterminé pour les phénomènes de solvatation comme

point de départ, il est possible d'obtenir des équations pour l'équilibre de dissociation et la solubilité de l'électrolyte.

Recherche sur la méthode de préparation d'une anode de fer avec une couche superficielle d'oxyde magnétique. II. Oxydation par l'oxygène gazeux ; KAMEYAMA N. et NAKA A. (*J. Soc. Chem. Ind. Japan*, 1939, **42**, 427 B). — Des échantillons de fer en forme de baguettes ont été chauffés dans O_2 à différentes températures sous diverses pressions et les propriétés de la couche d'oxyde formée ont été examinées au point de vue de l'adhérence au fer sous-jacent. On n'a pas obtenu dans ces conditions la formation d'une couche d'oxyde qui soit fortement adhérente et non corrosible lorsqu'on l'emploie comme anode. (Anglais.)

Propriétés de l'oxyde mercurique comme matériel actif pour l'électrode positive dans l'accumulateur alcalin ; KINOSHITA K. (*Bull. Chem. Soc. Japan*, 1940, **15**, 82-88). — L'oxyde mercurique (rouge et jaune) peut être employé pour l'électrode de l'accumulateur alcalin sous forme de pâte mélangée avec de l'oxyde d'argent. Sa courbe de décharge caractéristique présente deux phases : la 1re phase correspondant à la décharge de l'oxyde de Ag avec un voltage terminal de 0,95 volt environ et la 2e phase correspondant à l'oxyde mercurique. L'oxyde mercurique paraît être une substance à très faible conductibilité électrique et le mélange avec l'oxyde de Ag augmente sa conductibilité. (Anglais).

Propriétés de l'oxyde de cobalt comme matériel actif pour l'électrode négative dans l'accumulateur alcalin ; KINOSHITA K. (*Bull. Chem. Soc. Japan*, 1940, **15**, 148-153). — La plaque de l'électrode négative de l'accumulateur alcalin peut être préparée avec OCo. Une capacité de décharge considérable peut être obtenue avec cette électrode en la combinant avec l'électrode positive de l'accumulateur alcalin de Ni-Fe te en les plongeant dans une solution de HOK à 20 0/0. Cet accumulateur a un voltage de 1,5 volt environ en circuit ouvert et pendant la décharge (la densité du courant de décharge étant d'environ 5,5 milliampères/cm²) le voltage est d'environ 1,1 volt. Le voltage diminue peu à peu puis tombe brusquement à zéro à la fin de la décharge. (Anglais).

Titrages électrométriques avec l'électrode de verre ; ATEN A. H. W., BOERLAGE L. et GARSSEN J. E. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1940, **59**, 617-622). — Essai d'une électrode en verre d'léna pour les titrages électrométriques. Elle donne de bons résultats pour les titrages tant en milieu faiblement alcalin qu'en milieu faiblement acide et pour les titrages avec les acides oxydants. La manipulation de l'électrode et la méthode de mesure sont très simples. (Allemand).

La réduction électrolytique et polarographique des solutions molybdiques ; HÖLTJE R. et GEYER R. (*Z. anorg. Chem.*, 1941, **246**, 258-274). — La réduction électrolytique des solutions sulfuriques ou chlorhydriques de molybdate de sodium aboutit à Mo(III) ; en milieu très faiblement acide, il se forme rapidement l'hydroxyde solide $M(OH)_3$. Mesure du potentiel redox de ces mêmes solutions en fonction de la concentration (en acide et en molybdène) et de la température. L'étude de la réduction des solutions molybdiques par la méthode polarographique en milieu chlorhydrique, sulfurique, phosphorique et perchlorique met en évidence les quatre processus suivants ;

1 Mo (VI) → Mo (V)
2 Mo (V) → Mo (III) rouge
3 Mo (V) → Mo (III) vert
4 Mo (VI) → $Mo(OH)_3$

Les solutions molybdiques alcalines ne sont pas réductibles dans ces conditions.

La méthode polarographique en chimie organique II. Correction pour les pertes de substances volatiles entraînées par le courant de gaz inerte à travers l'électrolyte ; GNIUBKIN V. I., DOBRINSKAJA A. A. et NEUMANN M. B. (*Acta Phys. Chim. U.R.S.S.*, 1939, **11**, 701-720). — La seule méthode pour entraîner O_2 dans les analyses polarographiques consiste à faire passer un courant de gaz inerte (N_2 ou H_2) à travers la solution, par exemple pour déceler des traces d'alcool méthylique dans certains vins. Des expériences sont décrites avec le peroxyde d'éthyle, l'acétaldéhyde, le propionaldéhyde, le butyraldéhyde, l'électrolyte étant HOLi 0,02 *n* ou ClH 0,02 *n*. (Anglais.)

Analyse polarographique des mélanges d'aldéhydes et de peroxydes ; STERN V. et POLAK S. (*Acta Phys. Chim. U.R.S.S.*, 1939, **11**, 797-814). — Les potentiels de réduction ont été mesurés dans différents électrolytes (ClH,NH$_4$ONa,HOLi,ClNa,ClNH$_4$ et ClLi) pour des peroxydes alcalins, le peroxyde d'hydrogène et pour des aldéhydes. Dans le cas des mélanges d'aldéhydes et de peroxydes l'électrolyte le plus approprié est ClLi dans lequel les peroxydes ne se décomposent pas et qui permet la séparation du formaldéhyde des aldéhydes supérieurs. Les potentiels de réduction négatifs peuvent se classer ainsi : 0,25/0,3 V réduction des hydroperoxydes alcoylés, 0,4 V peroxyde dioxyméthylique 0,6 V peroxyde diéthylique, 0,8 V peroxyde d'hydrogène. On a ainsi établi la possibilité d'une analyse quantitative de ces mélanges. (Anglais.)

Sur une nouvelle théorie de l'électrolyse aqueuse ; JOLIBOIS P. (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 405-414). — Conférence devant la Société chimique Suisse. L'auteur expose l'hypothèse de l'hydratation des ions et ses bases expérimentales ; les résultats obtenus par mesure de la vitesse des ions H^+ et OH^- et leur explication simple au moyen de l'hypothèse précédente ; le fonctionnement de la pile à gaz. Il donne la généralisation de la nouvelle théorie de l'électrolyse fondée sur l'hydratation des ions et fournit des exemples chimiques de cette généralisation (électrolyse simple d'une solution de NO_3Ag, électrolyse par étincelle, électrodes en eau distillée, réduction par l'hydrogène atomique). (Français.)

Sur un redresseur au sélénium pour l'électrolyse ; SHINKAI S. et NAKAGAWA T. (*J. Soc. Chem. Ind. Japan*, 1939, **42**, 396 B). — Description d'un redresseur au sélénium pouvant remplacer l'accumulateur pour les analyses électrolytiques. (Anglais.)

Sur les piles sèches. III. Détermination des solubilités de $Cl_2Zn.2NH_3$ dans des électrolytes de diverses concentrations ; FUSEYA G., SAITÔ Y. et SIMAZAKI K. (*J. Soc. Chem. Ind. Japan*, 1939, **42**, 100 B). — En relation avec la détermination du potentiel de l'électrode de Zn dans l'électrolyte saturé avec $Cl_2Zn.2NH_3$, on a déterminé les solubilités de ce sel complexe dans des électrolytes de diverses concentrations ainsi que les densités et les p_H de ses solutions saturées à 25°. (Anglais.)

Comparaison des méthodes cataphorétique et électroosmotique de mesure du potentiel élec-

trocinétique; Ghosh B. N. et Roy P. C. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1939, **16**, 634-638). — On a mesuré le potentiel électrocinétique d'un certain nombre de suspensions : de kaolin, seul ou recouvert de gélatine, de silice, seule ou mélangée avec de la fibrine, de S_3As_2, par cataphorèse et électro-osmose. Les résultats obtenus démontrent l'équivalence des deux méthodes, à condition de prendre certaines précautions dans la mesure par électro-osmose.

MÉTAUX. ALLIAGES. SOLUTIONS SOLIDES

Sur les cristaux mixtes entre le soufre et le sulfure de fer. II ; Haraldsen H. (*Z. anorg. Chem.*, 1941, **246**, 169-194). — Etude des cristaux mixtes formés par le sulfure de fer SFe et le soufre. Examen aux rayons X, mesure des densités et de la susceptibilité magnétique. Le domaine d'existence des cristaux mixtes correspond à une teneur en soufre comprise entre 50 0/0 et 53,4 0/0 de cet élément (en atomes de celui-ci par rapport au total des atomes fer et soufre). Etude de la structure cristalline ; de 50 à 51 0/0 atome de soufre, on observe une surstructure. Il n'y a pas de discontinuité dans la courbe des densités à l'intérieur de ce domaine 50 0/0-53,4 0/0. Pour une teneur en soufre comprise entre 52,2 0/0 et 53,4 atomes 0/0, le système devient ferromagnétique.

Sur les modifications de haute température des cristaux mixtes soufre-sulfure de fer. II ; Haraldsen H. (*Z. anorg. Chem.*, 1941, **246**, 195-226). — Etablissement du diagramme d'équilibre SFe — S entre 50 et 53,4 atomes de soufre 0/0 atomes au total. Il existe quatre modifications α, β, γ, δ dont les domaines d'existence sont conditionnés par la température (la modification δ est stable au-dessus de 325°), la structure et les propriétés magnétiques.

Sur une formation anormale de cristaux mixtes entre des halogénates alcalins et des halogénates de plomb ; Huber K. (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 302-329). — Etude du système halogénate de Na-halogénate de Pb. Dans le cas de bromates, lorsque la concentration en Pb^{++} augmente, la quantité de cristaux mixtes séparés diminue lentement. Quand la concentration en Pb^{++} croît encore, on n'obtient pas de cristaux mixtes, mais une précipitation successive de $(BrO_3)_2Pb$ et BrO_3Na. par exemple. Le cube habituel de ClO_3Na est modifié dans les cristaux mixtes en tétraèdre, le tétraèdre de BrO_3Na est modifié en un autre tétraèdre et en cube. Dans une solution d'éthylène diamine, on obtient moins de cristaux mixtes que dans une solution aqueuse ; ces différences de comportement tiennent, semble-t-il, à la différence de constante diélectrique des 2 solvants. On a redéterminé la constante du réseau de ClO_3Na et BrO_3Na par la méthode de Straumanis ; on a trouvé les valeurs suivantes : $a_{ClO_3Na} = 6{,}555 \pm 0{,}001$ Å, $a_{BrO_3Na} = 6{,}689 \pm 0{,}001$ Å. Lorsque a diminue, la tendance à donner des cristaux mixtes décroît. (Allemand.)

Le capillarité de l'enveloppe des germes d'un métal. Son influence sur la croissance des germes et sa signification pour l'acier; Benedicks C. (*Koll. Z.*, 1940, **91**, 217-232). — On distingue 2 espèces de germes métalliques : les germes accidentels qui se forment par exemple lors du refroidissement d'un métal ; la surface totale de ces grains est considérable ; les germes capillaires qui prennent naissance à partir des précédents par agitation thermique ; l'existence de ces derniers est liée à la tension superficielle qui est responsable de la tendance au grossissement que possèdent ces germes. Les substances étrangères ont tendance à abaisser la tension superficielle de l'enveloppe des germes parce qu'elles sont adsorbées par la surface des germes ; elles provoquent sa « stabilisation », la cohésion entre 2 germes voisins. Il s'ensuit que l'accumulation de substances étrangères est particulièrement utile pour obtenir un métal dur. C'est ainsi que pour l'acier, Al et N, et dans certains cas Mg ou V, sont particulièrement efficaces. La quantité nécessaire de ces éléments doit être préalablement déterminée, car un excès peut avoir un effet inverse.

Sur l'accélération de la vitesse de corrosion du fer à l'aide des courants alternatifs à haute fréquence. Communication préliminaire ; Beck W. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1940, **59**, 314-322). — A l'aide d'une méthode manométrique, on a fait des mesures continues de la vitesse de corrosion d'électrodes de fer dans une solution diluée de chlorure de potassium. Lorsque les électrodes de fer sont placées dans un champ à haute fréquence, la vitesse de corrosion augmente. Discussion des résultats obtenus. (Allemand).

PROPRIÉTÉS DES SURFACES — ADSORPTION — COLLOIDES

Etudes sur les films monomoléculaires. III. Formation de lactone dans les couches monomoléculaires; Kögl F. et Havinga E. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1940, **59**, 601-608). — La vitesse de lactonisation de l'acide ω-oxy-éthyl-stéaryl-malonique en couche monomoléculaire à des p_H compris entre 3 et 6 est 10^3 à 10^4 fois plus grande que dans des solutions ordinaires ayant la même concentration en ions H. (Allemand).

Un nouveau phénomène de « vieillissement » dans les films monomoléculaires sur l'eau; Serra F. et Briscoe H. V. A. (*J. Chem. Soc.*, 1940, p. 128-131). — En appliquant la méthode déjà décrite (*Ibid.*, p. 106) on remarque un effet de vieillissement par lequel des films comprimés de *n*-docosanol ou d'acide arachidique fraîchement formés diminuent beaucoup la vitesse d'évaporation depuis la surface d'eau ; ils deviennent beaucoup plus perméables à l'eau s'ils sont laissés quelque temps à la surface de l'eau, surtout si le vieillissement est effectué à une pression de surface relativement basse. L'amplitude de cet effet varie proportionnellement au temps et en raison inverse de la pression. Un film de *n*-docosanol fraîchement préparé et comprimé à 47 dynes/cm réduit l'évaporation à environ 2 0/0 de celle de la surface d'eau propre ; si le film est vieilli sur la surface d'eau à la pression zéro pendant 20 heures et comprimé ensuite à 47 dynes/cm, l'évaporation excède 95 0/0 de celle de la surface libre. Pour expliquer le phénomène on suppose que dans un film non comprimé les molécules individuelles étant en mouvement actif et libres de s'associer, se groupent progressivement par paires en formant des molécules doubles ayant un groupe hydrophillique à chaque extrémité, et qui se rapprochent ainsi des molécules individuelles d'alcools dihydroxylés, elles demeurent à plat sur la surface de l'eau et augmentent beaucoup la perméabilité du film à l'eau. En accord avec cette hypothèse on trouve qu'un film comprimé et vieilli à basse pression, occupe une surface sensiblement plus grande que lorsqu'il est comprimé à la même pression avant vieillissement et est aussi plus soluble.

Transformations dans les monocouches; Dervichian D. G. (*J. Chem. Physics*, 1940, **8**, 347). — Explications supplémentaires données par l'auteur au sujet d'une réponse de Harkins et Boyd (*J. Chem. Physics*, 1940, **8**, 129) à un précédent article (*J. Chem. Physics*, 1939, **7**, 931-948).

Variation de la chute de potentiel à l'interface air/solution, avec l'âge de la surface; Pankratov A. I. (*C. R. Acad. Sc. U.R.S.S.*, 1939, **24**, 149-151). — Si la surface de solutions $2n$ ou $0{,}01n$ de BrK est mise à l'abri de contamination par des substances actives, la chute de potentiel à l'interface reste constante pendant longtemps. Sinon, la chute de potentiel varie avec l'accumulation de telles substances sur la surface (par exemple diminution de 310 mV en 135 min. avec BrK.$2n$). Les substances superficiellement actives ont deux origines dont les effets ont pu être séparés. Les unes viennent de l'intérieur de la solution constituer des couches monomoléculaires à la surface. On les élimine en employant pour préparer les solutions une eau soigneusement distillée et un sel préalablement recalciné. Les autres viennent des poussières de l'air pendant le vieillissement de la surface. On les évite par un dispositif approprié de l'appareil. (Anglais.)

Propriétés magnétiques de films minces supraconducteurs; Alekseevsky N. E. (*C. R. Acad. Sc. U.R.S.S.*, 1939, **24**, 28-31). — Contribution à l'étude des anomalies des films minces par rapport aux métaux massifs, en ce qui concerne le champ critique pour lequel l'état supraconducteur est remplacé par l'état normal. Des films sont produits par évaporation de l'étain dans le vide à la température de l'hélium liquide. Leur épaisseur est calculée d'après la perte de poids du métal. On observe leur déviation dans un champ magnétique croissantjusqu'au champ critique, pour lequel on observe le changement du moment magnétique du film. On trace les courbes donnant la variation du champ critique en fonction de la température, pour une épaisseur de film constante, ou en fonction de l'épaisseur du film, à température constante. Pour les épaisseurs supérieures à 10^{-5} cm, le champ critique est 2 à 3 fois plus grand que celui de l'étain massif. Il augmente rapidement quand l'épaisseur diminue et devient égal à environ 30 fois celui de l'étain massif pour les épaisseurs voisines de 10^{-6} cm. (Anglais.)

Sur la nature des propriétés physiques anormales de films minces d'argent; Ashtcheulov A. T. (*C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 1939, **24**, 122-125). — Des films d'épaisseurs diverses sont produits par dépôt, dans le vide, sur support transparent (verre, quartz, ClNa, ClK) par évaporation de métal chauffé électriquement. Si le dépôt a lieu sur support à la température ordinaire, les couches minces (épaisseur de l'ordre de 1 $m\mu$) ont un spectre d'absorption avec maximum vers 430-440 $m\mu$. Ce maximum se déplace vers les grandes longueurs d'ondes quand l'épaisseur augmente jusque vers 6-7 $m\mu$ et reste ensuite le même pour des épaisseurs plus grandes. Par contre, si le dépôt a été fait sur support chaud (300-350°C), le spectre d'absorption, même pour des épaisseurs de 10-15 $m\mu$, a son maximum dans la même région que pour les épaisseurs faibles obtenues à froid. Mais cette propriété n'est pas permanente et les films se transforment sous diverses influences, en particulier par exposition à l'air, et acquièrent les propriétés des films obtenus à froid. L'explication proposée est la nature colloïdale des films et l'augmentation de grosseur des particules pendant leur évolution. (Anglais.)

Rayon d'action des forces moléculaires superficielles et couches adsorbées polymoléculaires; Derjaguin B., Kussakov M. et Lebedeva L. (*C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 1939, **23**, 671-673). — Des mesures interférométriques montrent que l'épaisseur h d'un film formé par un liquide mouillant entre une bulle de gaz et une surface solide est une fonction de la pression capillaire $P = \frac{2\sigma}{r}$ (r = rayon de la bulle, σ = tension superficielle du liquide). On a tracé les courbes de P en fonction de h pour divers liquides, électrolytes ou non, sur des solides divers. Les films formés sont stables si $\frac{dP}{dh} < 0$. Les valeurs trouvées pour h ne peuvent être complètement expliquées par l'interaction électrostatique de deux couches superficielles monomoléculaires du film. Les faits semblent plutôt associés à l'orientation ou à la polarisation de couches polymoléculaires s'étendant, à partir de la surface du solide, dans l'épaisseur du liquide. (Anglais.)

Adsorption à la surface de deux fluides III adsorption de cinq colorants sur une surface mercure-eau; Gibby C. W. et Argument C. (*J. Chem. Soc.*, 1940, p. 596-600). — On utilise les colorants suivants : bleu de méthylène, rouge congo, l'extra Bordeaux, le carmin-indigo X et l'ultra-bleu Solway B. Dans chaque cas l'adsorption passe par un maximum lorsque la concentration augmente et est toujours positive. On a également fait des mesures de tension interfaciale et on en a déduit par le calcul au moyen de l'équation de Gibbs les valeurs d'adsorption. Celles-ci ne sont pas en accord avec les valeurs expérimentales et sont négatives dans certains cas.

Etude des processus d'adsorption et de désorption dans des couches adsorbantes granulées; Wicke E. (*Koll. Z.*, 1940, **93**, 129-157). — L'adsorbant employé est du charbon actif granulé et le gaz à adsorber est un mélange de CO_2 dans N_2. Etude de l'adsorption pour des vitesses variables, à diverses températures. Représentation des résultats obtenus par des diagrammes dans l'espace en fonction de la température, de la concentration du gaz actif, du temps. On constate que l'adsorption et la désorption ont lieu suivant des processus différents ; la désorption est plus lente ; ces différences sont plus importantes à 0° qu'à 100° C. A une température donnée, on trouve une concentration pour laquelle les 2 processus sont symétriques, c'est-à-dire ont lieu à la même vitesse.

Remarques sur la relation de Gibbs et les formules d'adsorption; Boutaric A. (*J. Phys.*, 1940, **1**, 99-102). — Après avoir donné de la relation de Gibbs relative à l'absorption une démonstration simple mettant nettement en évidence les hypothèses sur lesquelles elle repose et la portée des indications qu'elle est susceptible de fournir, l'auteur montre, à partir de diverses formules qui ont été proposées pour relier la concentration d'adsorption par unité de surface u à la concentration c de la solution, que la relation entre la diminution $p = \gamma_0 - \gamma$ de la tension superficielle, due à la présence des molécules adsorbées et la concentration u de ces molécules, est de la forme générale $p = RT.u/m$, m devenant égal à l'unité lorsque l'adsorption est régie par la formule de Langmuir-Perrin. Inversement, on retrouve les diverses formes que peuvent prendre les relations entre u et c, à partir des lois qui lient la tension superficielle de la solution à la concentration u des molécules adsorbées superficiellement.

Résultats d'expériences de désorption; Itterbeek van A. et Dingenen van W. (*J. Phys.*, 1940, **1**, 25-28). — Description d'un appareil de désorption de construction excessivement simple, permettant non seulement de réaliser de très basses températures, mais encore d'effectuer des recherches aux tempéra-

tures ainsi réalisées. C'est ainsi que les auteurs se basant sur les propriétés thermodynamiques du phénomène de désorption ont réussi à déterminer la chaleur spécifique du gaz à l'état absorbé (hélium et hydrogène).

Pour H_2 $c = 6,18$ cal/mol pour $T = 77,48°$ K

Pour He $c = 2,14$ cal/mol pour $T = 19,16°$ K.

La valeur obtenue pour l'hélium peut être facilement interprétée comme provenant seulement de 2 degrés de liberté de translation. Simon et Swain (*Z. phys. Chem. B.*, 1935, **28**, 189) ont obtenu un résultat analogue pour l'argon adsorbé par le charbon de bois. L'interprétation des résultats obtenus pour l'hydrogène est plus délicate. En effet, on soustrayant de la valeur trouvée : 6,48, 1,99 cal correspondant aux deux degrés de liberté de translation, il reste encore 4,5 cal qui ne peuvent être attribuées à la chaleur spécifique de rotation, laquelle a déjà été retranchée antérieurement en tenant compte de la chaleur de transformation. Les auteurs font remarquer qu'au cours de diverses expériences de désorption poursuivies dans un autre but, ils sont également arrivés à cette conclusion que la capacité calorifique de l'hydrogène absorbé était très grande.

Discontinuités dans les processus d'adsorption ; Chambers H. H. et King A. (*J. Chem. Soc.*, 1940, p. 156-166). — La méthode déjà décrite (*Ibid.*, 1939, p. 139) a été appliquée au problème de l'adsorption discontinue, plusieurs critiques sont repoussées et l'auteur en expose une étude préliminaire de l'adsorption de vapeurs par différents solides (OH_2, Cl_4C par le gel de silice, puis par la charbon de sucre, $CHCl_3$ par l'oxyde chromique, NH_3 et OH_2 par la chabasite déshydratée). La conclusion d'Allmand et Burrage sur l'adsorption discontinue des vapeurs par les solides complexes est confirmée, et s'applique aussi au cristaux tels que la chabasite.

La sorption de l'oxygène par l'oxyde de manganèse et la réaction d'échange des atomes d'oxygène entre l'oxygène gazeux et l'oxyde de manganèse ; Morita N. (*Bull. Chem. Soc. Japan*, 1939, **14**, 520-529 et 1940, **15**, 1-8). — La sorption de O_2 gazeux par l'oxyde de Mn à différentes températures a été étudiée cinétiquement sous pression constante (2/3 d'atmosphère). On a trouvé que la vitesse de sorption à la température du laboratoire est trop petite pour être mesurée et qu'à 275° C, elle est très faible. Si on porte l'oxyde de Mn à 325° C, il se produit soudainement une sorption très vive et la vitesse de sorption à cette température est environ 15 fois plus grande qu'à 275° C. Cette croissance de la quantité de gaz absorbé avec la température dure jusque vers 530° C. Cependant si on chauffe au-dessus de 530° l'oxyde de Mn ayant adsorbé O_2, il y a une vive désorption et une partie de O_2 contenu dans l'oxyde est perdu. Mais si on abaisse la température, l'oxyde absorbe de nouveau O_2 et on peut répéter ce processus autant de fois que l'on veut. En connexion avec ces recherches, on a étudié la réaction d'échange des atomes de O_2 entre l'O_2 gazeux et l'oxyde de Mn solide à différentes températures en employant de l'O_2 gazeux enrichi en oxygène lourd. Il en résulte que la réaction d'échange devient visible un peu au-dessus de 300° et qu'à 400°, 4 à 9 0/0 de l'ensemble des atomes de O_2 employée dans la préparation d'oxyde de Mn ont été échangés contre ceux de l'O_2 gazeux. Si on compare ces résultats avec ceux des précédentes recherches de sorption ainsi qu'avec ceux des recherches sur la réaction catalytique d'échange des atomes de O_2 entre O_2 gazeux et la vapeur d'eau à la surface de l'oxyde de Mn, on arrive à la conclusion que lors de cette dernière réaction, les oxydations et décompositions (réductions) réversibles qui se succèdent jouent un rôle déterminant.

Les complexes vapeur-charbon ; Muller S. et Cobb J. W. (*J. Chem. Soc.*, 1940, p. 177-183). — Expériences en vue de déterminer la formation et la persistance d'un complexe. Par contact et évacuation à 300°, on montre qu'il y a fixation de vapeur, et par chauffage ultérieur à 1050° avec évacuation graduelle, la décomposition complète du complexe ainsi formé en H_2 et oxydes de carbone est effective. Dans les premiers stades de la décomposition, l'hydrogène obtenu est inférieur à l'oxygène équivalent combiné sous forme d'oxydes de carbone, mais la balance est rétablie à plus haute température. D'autres essais avec H_2 au lieu de vapeur expliquent cette particularité. Les résultats sont influencés par la forme du charbon.

Cinétique de l'adhésion de particules minérales aux bulles d'air dans la flottation des suspensions ; Eigeles M. A. (*C. R. Acad. Sc. U.R.S.S.*, 1939, **24**, 340-344). — Le temps nécessaire à l'adhésion entre une bulle d'air et un solide (fluorine, barytine, calcite) est étudié dans des conditions nouvelles, la bulle étant mise en contact, non avec un solide présentant une grande surface, mais avec des particules fines, comme celles des minerais dans la flottation. Le temps nécessaire à l'adhésion décroît très rapidement avec les dimensions de la particule (0,04 sec pour $d = 0,06$ à 0,15 mm, dans le cas de la fluorine, dans l'eau pure). La présence d'agents tels que l'oléate de sodium le diminue (de 60 sec. à 0,01 sec. fluorine $d = 0,3$ à 0,4 mm, oléate de 0 à 2 g par litre). La flottation semble dépendre de deux phénomènes successifs : adhésion des particules à la bulle, rupture de la couche liquide intermédiaire entre solide et gaz. Le rôle des agents de flottation semble être de diminuer le temps nécessaire surtout au second de ces processus. (Anglais.)

Recherches sur la récupération des gaz nitreux par adsorption. I. Sur l'adsorption de l'oxyde d'azote par le gel de silice ; Briner E. et Sguaitamatti B. (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 1216-1231). — Les auteurs décrivent un appareillage permettant d'étudier l'adsorption de NO dans le gel de SiO_2 à — 78, 0 et à 50° C. A 0° le gel prend une teinte vert olive après adsorption tandis qu'à — 78° il devient rouge grenat. On compare les isothermes d'adsorption de NO à — 78 et 0° avec celles de O_2 et à 0 et 50° avec celles de CO_2, en utilisant chaque fois la même quantité de gel traité de la même façon. Pour NO et O_2 à — 78° et pour CO_2 à 0°, les isothermes présentent des paliers qui rendent inapplicable à ces températures une équation du type de Freundlich. A une température donnée, NO est beaucoup plus adsorbable que CO_2, mais un peu moins que O_2. L'accroissement de vitesse de peroxydation de NO lorsque ce corps est mis en présence d'O_2 dans le gel de SiO_2 doit être attribuée à son adsorption particulièrement élevée dans le gel. (Français.)

Appareil d'électrodialyse et d'électrophorèse pour des préparations de chimie colloïdale ; Dahl O. (*Koll. Z.*, 1940, **92**, 70-75). — Appareil en verre à 3 compartiments dont les supports d'électrode sont en bois imprégné de paraffine, les électrodes en toile d'acier (à défaut de platine ou de graphite). Cet appareil peut être utilisé pour faire des séparations électrophorétiques de colloïdes, pour leur purification par électrodialyse. Application au fractionnement d'un empois d'amidon de pommes de terre.

Le sol d'argent ; Kruyt H. R. et van Nouhuys H. L. (*Koll. Z.*, 1940, **92**, 325-342). — Préparation des sols d'Ag stables par la méthode de Bredig habituelle ou en solution de HONa diluée et par la méthode de Kohlschütter avec ou sans addition d'un réducteur et en atmosphère gazeuze ou non. Influence sur la peptisation des sols des ions H^+ et OH^-, de différents électrolytes

tels que IK, ClK, BrK, SCNK, $S_2O_3Na_2$; les auteurs ont suivi la peptisation par mesures potentiométriques et ont constaté que les équilibres qui se produisent sont les suivants dans le cas des ions OH^- et Cl^- par exemple :

$$Ag^+ + 2OH^- \rightleftarrows AgO^- + OH_2 \text{ (liquide intermicellaire)}$$

$$AgO^- \text{ (liquide intermicellaire)} \rightleftarrows AgO^- \text{ (particules)}$$

$$Ag^+ + 2Cl^- \rightleftarrows Cl_2Ag^- \text{ liquide intermicellaire)}$$

$$Cl_2Ag^- \text{ (liquide intermicellaire)} \rightleftarrows Cl_2Ag^- \text{ (particules)}$$

Sur le sol de bromure d'argent pur; Basinski A. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1940, **59**, 331-348). — Étude d'une méthode permettant d'obtenir le sol de BrAg à un état de plus grande pureté et à une plus forte concentration. Les sols purifiés par électro-dialyse et concentrés par électro-décantation renferment environ 250 millimol. BrAg c'est-à-dire 1 à 2.10^{-5} ion g Br' et finalement 3 à 4.10^{-5} ion g $H^\cdot$ par litre. Le sol se présente comme un électrolyte fort car presque tous les ions $H^\cdot$ (de 90 à 100 0/0) sont électrométriquement actifs. Les propriétés suivantes des sols ainsi obtenus ont été étudiées : densité, concentration de la phase dispersée, activité des ions Br' et des ions $H^\cdot$ dans le sol et dans le centrifugat, concentration totale des ions $H^\cdot$ dans le sol, grosseur des particules, sensibilité mécanique et thermique, influence de la dilution sur l'activité des ions Br' dans le sol, etc. De ces résultats, on a pu tirer des conclusions sur les caractères du sol.

L'influence de la température sur la formation d'un sol platine-carbonyle; Sano I. (*Bull. Chem. Soc. Japan*, 1940, **15**, 106-113). — Etude à diverses températures (entre 5 et 80°) de l'influence de la température de préparation sur la formation d'un sol platine-carbonyle par l'action de CO sur une solution d'acide chloroplatinique. On a étudié aussi l'influence de la concentration de la solution de $Cl_6PtH_2.6OH_2$ pour des concentrations comprises entre 0,01 0/0 et 0,1 0/0. Des sols stables ayant une teinte rouge peuvent être obtenus à partir de solutions de concentrations comprises entre 0,01 0/0 et 0,08 0 0 pour une large échelle de température. Des sols de diverses couleurs telles que rouge brunâtre, brun ou brun foncé peuvent être préparés dans les mêmes limites de concentration que précédemment aux températures élevées. Des sols colorés en rouge inclinant légèrement sur le pourpre peuvent être produits, à l'état instable, à partir de solutions à 0,1 0/0 et seulement aux basses températures. Ces effets de coloration ont été analysés spectroscopiquement avec le spectrophotomètre de Nutting et on a trouvé que les courbes d'extinction pour les sols colorés en rouge atteignent un maximum à environ 540 mμ tandis que les courbes pour les sols ayant une teinte variant du marron au noir diminuent régulièrement lorsque la longueur d'onde croît. (Anglais).

Sur la dialyse du sol platine-carbonyle; Sano I. (*Bull. Chem. Soc. Japan*, 1940, **15**, 207-208). — Les sols platine-carbonyle de couleur rouge préparés à partir de solutions aqueuses à 0,02 et 0,05 0/0 d'acide chloroplatinique ont été dialysés dans une atmosphère de CO jusqu'à ce qu'ils ne renferment plus d'ions Cl. Les sols obtenus après dialyse présentent la même apparence et se comportent de la même façon que les sols non dialysés. Ceci prouve que les particules dans les sols rouges dialysés ou non sont constitués fondamentalement par du Pt et du CO. (Anglais).

Le microscope électronique électrostatique; quelques applications à la chimie colloïdale; Mahl H. (*Koll. Z.*, 1940, **91**, 105-117). — Description d'un microscope électronique à lentilles électrostatiques au lieu de lentilles électromagnétiques, employées généralement. L'appareil est simple et les variations dans la haute tension n'ont pas d'influence sur les résultats. Son pouvoir séparateur est compris entre 8 et 10 mμ. L'utilisation d'une double lentille permet d'obtenir 3 différents grossissements, bien que l'ouverture des lentilles soit constante. La construction de l'objectif est telle que l'on peut prendre des photos stéréoscopiques de l'objet. Emploi de cet appareil pour examiner des sols d'Ag colloïdal, de vapeurs de OMg, OZn, OSn, de rouille de Fe électrolytique.

Le sol d'hydroxyde cérique; Kruyt R. H., Meilink N. et Hintzer H. M. R. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1940, **59**, 676-680). — Des recherches ont été faites pour préparer un sol d'hydroxyde cérique pur et stable par hydrolyse du nitrate de cérium et d'ammonium dans un électro-dialyseur. Le problème n'a pas pu être résolu complètement car les conditions de p_H et celles qu'exige l'élimination du nitrate céreux sont incompatibles. (Anglais.)

Coagulation mutuelle des solutions colloïdales. Interaction du ferrocyanure de cuivre avec l'hydroxyde ferrique, l'hydroxyde de thorium et l'hydroxyde cérique; Barve P. M., Vora V. C. et Desai B. N. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1939, **16**, 645-651). — Etude de la coagulation mutuelle des systèmes :

$$Fe(CN)_6Cu_2\text{-}(OH)_3Fe,\ Fe(CN)_6Cu_2\text{-}(HO)_4Th$$
$$\text{et}\quad Fe(CN)_6Cu_2\text{-}(HO)_4Ce$$

L'étendue de la zone de coagulation mutuelle est minima lorsque la charge des particules colloïdaux des sols réagissants est maxima, la valeur de ce minimum dépendant aussi de l'état d'hydratation de ces particules.

Filtrabilité des sédiments et absorption d'eau; von Buzagh A. et Erényi E. (*Koll. Z.*, 1940, **91**, 191-196). — Appareil permettant l'étude parallèle, pour un système faiblement solvatisé en solution aqueuse chargée de sels, de la filtrabilité, de l'adsorption d'eau, de la tendance à l'agglomération des particules. Les électrolytes agissent dans le même sens sur ces 3 propriétés : lorsque leur concentration augmente, la filtrabilité, etc.. croît. Pour les électrolytes à cathions uni et bivalents, on constate qu'à coefficients d'activité égaux, les propriétés sont les mêmes. Il y a un maximum de la filtrabilité, etc.. lorsque les électrolytes amphotères sont au point isoélectrique. Le volume du sédiment varie dans le même sens que les propriétés précédentes.

Application de la règle de Burton à des hydrosols positifs. II. Mesures de coagulation; Kauffmann H. (*Koll. Z.*, 1940, **93**, 86-103). — Emploi de la méthode optique de Wannow pour les mesures quantitatives de coagulation. Mise au point pour les sols très légèrement troubles d'une nouvelle méthode selon laquelle on centrifuge immédiatement le mélange sol-sel, puis on mesure le trouble au moyen d'un dispositif de Tyndall. L'étude des sols positifs de OCu et O_3Al_2 obtenus par voie électrique a montré la validité de la règle de Burton. Le comportement des hydrosols de $(OH)_3Fe$ et $(OH)_3Cr$, obtenus par voie chimique, est plus compliqué vis-à-vis de la règle de Burton; c'est ainsi qu'alors qu'elle s'applique à Cl^- et $Fe(CN)_6^{---}$, l'addition de SO_4^{--} ne semble pas entrer dans le cadre de la règle. Relations entre la concentration du sol et l'apparition de trouble; l'augmentation de la transparence semble être proportionnelle au logarithme de la

dilution. En résumé, la règle de Burton étendue s'applique aux sols positifs hydratés obtenus par voie électrique et pauvres en électrolytes et aux sols positifs hydratés obtenus par voie chimique et riches en électrolytes.

Relations entre la conductibilité électrique et le degré de dispersion de colloïdes lyophiles. I. Généralités; Angelescu E. (*Koll. Z.*, 1940, **92**, 94-98). — L'auteur montre que les propriétés colloïdales, caractérisées par le degré de dispersion des micelles et la conductibilité qui depend du nombre de particules ionisées, doivent être liées entre elles ainsi que la solvatation. Les premières expériences qu'il donne à ce sujet concernent les propriétés colloïdales de mélanges savon-crésol-eau. L'addition de crésol à des solutions de savon permet de faire varier le degré de dispersion et la solvatation des micelles de savon. Les mesures de viscosité ont montré que les différents isomères agissent de la même manière sur le degré de dispersion alors qu'ils agissent très différemment sur la solvatation, maxima pour le dérivé *p*, minima pour l'*o*. Les mesures de conductibilité ont montré que pour les 3 isomères, les solutions ont le même degré de dissociation; on voit donc que le rapport qui existe entre la conductibilité et la dispersion. Considérations générales sur ces relations. — **II. Conductibilité de solutions de stéarate et de palmitate de sodium et de potassium en présence d'o-crésol;** Angelescu E. et Woinarosky A. (*Ibid.*, 1940, **92**, 99-105). — Mesure de la conductibilité électrique de palmitate et de stéarate de sodium et de potassium à la concentration de 0,1 et 0,2 *n*, entre 20 et 60°, en présence et en l'absence d'*o*-crésol. On observe d'abord une grande influence de la longueur de la chaîne sur la conductibilité spécifique des savons, les valeurs différentes trouvées pour celle-ci ne peuvent être attribuées ni à des différences de mobilités d'ions, ni à des différences de constantes de dissociation. Dans le cas des stéarates, on trouve une différence surprenante de conductibilité entre le savon de Na et de K alors que le cas des palmitates est normal; de même, on trouve pour le stéarate de Na une augmentation de conductibilité moléculaire, non explicable pour une augmentation du degré de dissociation; lorsque la concentration passe de 0,2 à 0,1 *n*, tandis que pour les autres savons, la conductibilité moléculaire est indépendante de la concentration. Lorsque l'on ajoute du crésol au savon, la conductibilité passe par un maximum en fonction de la concentration en crésol et la forme de la courbe est indépendante de la concentration du savon et de la température ; la hauteur du maximum est d'autant plus grande que le caractère colloïdal du savon est plus accentué. — **III. La conductibilité de solutions de palmitates et de stéarates de sodium et de potassium en présence de méta- et de para-crésol;** Id. (*Ibid.*, 1940, **92**, 355-361). — Les influences de la longueur de la chaîne carbonée de l'acide, du cathion du savon et de la concentration du crésol ajouté sont les mêmes pour le méta et le para que pour l'orthocrésol. Les courbes de conductibilité électrique pour les 3 crésols sont placées dans l'ordre suivant : la courbe de l'orthocrésol est la plus élevée, la courbe du para la plus basse; la distance entre les courbes est d'autant plus importante que la concentration des savons est plus grande. Les résultats obtenus avec les *m* et *p* crésols confirment que ces corps augmentent la dispersion des solutions de savon et par suite leur conductibilité: l'importance de cette augmentation est d'autant plus faible qu'il correspond à l'isomère considéré une plus forte solvatation: les mesures de viscosité montrent que la grande solvatation correspond au paracrésol; puis au méta et à l'ortho. L'influence de la solvatation est d'autant plus notable que les solutions sont plus concentrées. Les maxima de viscosité et de conductibilité ne correspondent pas aux mêmes concentrations en crésol. A la concentration déterminant le maximum de viscosité ne correspond aucune particularité pour la conductibilité. La différence entre l'action des isomères est plus forte sur la viscosité que sur la conductibilité. Ces résultats montrent que ce ne sont pas les mêmes particules qui interviennent dans les phénomènes de viscosités et les phénomènes électriques. Ils confirment aussi l'hypothèse de Mac Bain et Pauli selon laquelle il y aurait 2 sortes de solvatation, l'une extérieure avec orientation des dipoles permanents dans le champ électrique des ions colloïdaux et l'autre intérieure avec gonflement des particules colloïdales chargées très légèrement ou électriquement neutres. **IV. La conductibilité électrique de solutions d'oléate de sodium en présence des crésols isomères;** Id. (*Ibid.*, 1940, **93**, 199-207). — Etude de la conductibilité électrique de solutions d'oléate de sodium de normalité comprise entre 0,1 et 0.4 *n* en présence de différentes quantités des 3 crésols isomères entre 20 et 60°. Les solutions d'oléate de sodium pur entre 0,1 et 0,3 *n* présentent une conductibilité moléculaire presque constante : la solution 0,4 *n* a une conductibilité légèrement plus faible; l'influence de la température est minime. On observe une grande différence de conductibilité entre les solutions d'oléate et de stéarate de sodium; le comportement de l'oléate en présence de crésol est également très différent de celui du stéarate: en solutions concentrées et aux basses températures, la conductibilité électrique des solutions d'oléate diminue par addition de crésol, passe par un minimum et remonte ensuite. Ce minimum est d'autant plus marqué que la température est plus basse; lorsque la température s'élève, il s'aplatit et finit par disparaître aux températures élevées. Les trois isomères donnent des courbes très différentes l'une de l'autre. Celle dont le minimum est le plus accusé correspond au dérivé para, puis suivent les courbes du méta et de l'ortho. Les différences sont d'autant moins accentuées que la température est plus élevée et la concentration en oléate plus faible. Les auteurs supposent que le crésol ajouté se partage entre 2 champs de force: le champ d'affinité de la double liaison et le champ électrique provenant des groupements dissociés. Il s'ensuit une action paralysante ou accélératrice de la lyosorption suivant le mode de partage, d'où un minimum ou un maximum de conductibilité. Tous les facteurs (concentration, température, isomérie du crésol) qui peuvent avoir une action sur les coefficients de partage du crésol provoquent une variation des valeurs relatives des minima et maxima de conductibilité électrique.

La chimie de la formation du celluloïd. V. Les propriétés mécaniques du celluloïd en rapport avec la nitrocellulose et le camphre. Exemple de l'influence de la grandeur des particules et de la polarité d'un composant sur les propriétés mécaniques d'un gel; Wadano M. (*Koll. Z.*, 1940, **92**, 362-370). — Il existe deux sortes de particules dans le celluloïd; les unes caractéristiques du domaine des faibles concentrations en camphre consistent presque exclusivement en nitrocellulose; les autres relatives que au domaine des grandes concentrations en camphre sont constituées par un complexe camphre-nitrocellulose. Le celluloïd préparé à partir de nitrocelluloses de grande viscosité (c'est-à-dire dont les particules sont grandes) présente une grande solidité, un module d'élasticité élevé et une plus faible plasticité que le celluloïd obtenu à partir de nitrocelluloses de plus faible viscosité (petites particules). L'action du camphre sur les variations de propriétés mécanique est plus notable sur le celluloïd fabriqué à partir de celluloses moyennement nitrées. Les propriétés mécaniques (sauf le module d'élas-

ticité) sont plus favorables lorsque l'on emploie une nitrocellulose homogène au lieu d'un mélange de nitrocelluloses de grande et de faible viscosité. Dans l'eau à 80° C. le celluloïd est parfaitement plastique.

Double réfraction et dityndallisme de suspensions d'hérapathite (sulfate d'iodoquinine) en mouvement; PFEIFFER H. H. (*Koll. Z.*, 1940, **92**, 182-188). — Description des appareils permettant de faire des mesures sur des suspensions en mouvement. Lorsque le gradient d'écoulement augmente, la double réfraction tend vers une valeur stable de « saturation », ce qui semble prouver la grande viscosité des suspensions. La double réfraction augmente avec l'épaisseur de la couche observée, avec la concentration et dépend du traitement préalable et du vieillissement des suspensions d'hérapathite. A cause de l'écoulement, les particules s'orientent parallèlement au côté large de la cellule dans laquelle passe la suspension et on peut utiliser celle-ci comme élément ayant une polarisation donnée qu'on peut faire varier à volonté. La dityndallisation augmente avec la vitesse de déplacement. Les valeurs obtenues pour le degré de polarisation (facteur de polarisation) au moyen du polariscope de Savart modifié, dépendent de l'agrégation des particules, de leur symétrie, des coefficients de réfraction et d'absorption des particules et du milieu, de la concentration et du degré d'hydratation des suspensions, de la longueur d'onde de la lumière utilisée.

Détermination de la teneur en électrolyte de la portion intermicellaire de solutions colloïdales; WINTGEN R. (*Koll. Z.*, 1940, **93**, 257-280). — On ne peut pas déduire la composition du liquide intermicellaire de solutions colloïdales de celle de l'ultrafiltrat obtenu par la méthode de Zsigmondy, car même des électrolytes ordinaires filtrés par cette méthode peuvent subir des modifications ; c'est ainsi que le filtrat provenant de la filtration de ClH est moins concentré que la solution primitive. Cette complication n'intervient pas lorsque l'on entreprend l'ultrafiltration avec des sacs en collodion selon la méthode de Wintgen et Hacken. C'est ainsi que l'on a calculé la conductibilité d'ultrafiltrats de sols chlorhydriques de O_3Fe_2 obtenues par cette méthode d'après la valeur des activités en ions H^+ et Cl^- mesurées potentiométriquement et on eu a déduit la conductibilité spécifique du sol. Etude de l'équilibre de Donnan dans ces sols. Mêmes calculs pour un sol de O_3Cr_2 et vérification de la règle des mélanges pour les volumes et les conductibilités de l'ultrafiltrat et du reste du sol.

Effets lyotropiques des sels de tétraméthylammonium; BÜCHNER E. H. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1940, **59**, 703-707). — Détermination de la viscosité d'un certain nombre de sels de tétraméthylammonium. L'influence de ces sel sur le point de fusion d'un gel de gélatine et sur le gonflement de cette dernière a été étudiée. Les effets dus à ces sels sont différents à certains égards de ceux des sels alcalins correspondants. (Anglais.)

Les propriétés électrochimiques de l'acide silicique colloïdal. I. Interaction avec les bases; CHATTERJEE B. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1939, **16**, 589-606). — Etude de l'interaction des sols d'acide silicique avec les bases diluées et concentrées. La comparaison des acidités libre et totale des sols et de leurs ultrafiltrats montre que ces sols se comportent comme des acides forts. Les courbes de titrage des sols d'acide silicique avec différentes bases donnent des points d'inflexion pour les mêmes concentrations de bases, et le pouvoir tampon indiqué par ces courbes révèle que l'intensité relative avec laquelle les différentes bases réagissent avec le sol sont dans l'ordre : $(HO)_2Ca > (HO)_2Ba > HONa$. Les courbes de titrage des sols d'acide silicique avec les alcalis concentrés présentent un second point d'inflexion pour un p_H de 11,0 à 11,70, Ce p_H diminue avec la concentration de l'acide silicique dans le sol. L'acidité totale tirée de ce second point d'inflexion correspond à sa teneur en SiO_2 : il y a ici formation du sel SiO_3NaH. Les ultrafiltrats des divers sols contiennent des quantités différentes d'acide silicique, du fait de la présence de teneurs variables en micelles fins de solubilité différentes. La courbe de pouvoir tampon en fonction de la base ajoutée ne donne qu'un maximum près du point de demi-neutralisation ; cette valeur maximum est considérablement plus élevée que celle d'un acide identique dissous. — **II. Interaction avec les sels neutres;** ID. (*Ibid.*, 607-615). — Le p_H d'un sol d'acide silicique est considérablement abaissé par l'addition de sels neutres, l'effet des cathions alcalins est beaucoup plus faible que celui des alcalino-terreux. Ces ions agissent dans l'ordre : $Ba^{++} > Ca^{++} > Na^+ > Li^+$, en accord avec les séries lyotropes. La quantité totale d'acide libéré par action sur un sol d'acide silicique de solutions neutres de Cl_2Ba, Cl_2Ca, $(CH_3COO)_2Ba$ et $(CH_3COO)_2Ca$ est considérablement plus grande que celle neutralisée au premier point d'inflexion de la courbe de titrage du sol par une base diluée. Les acétates de Ba et de Ca libèrent plus d'acide que les chlorures correspondants, et la quantité totale d'acide libéré par les sels de Ba est plus élevée que celle libérée par les sels de Ca. Aux faibles concentrations, les cathions alcalins, du fait de leur faible pouvoir d'absorption électrique, ne peuvent pas aisément déplacer les liaisons des ions H^+ mais effectuent simplement un déplacement osmotique des ions H^+ mobiles. On explique ces résultats par la théorie de la couche double électrique et de l'absorption secondaire des ions.

Propriétés électrochimiques de l'hydrosol d'acide stéarique. I; MUKHERJEE S. et DATTA N. P. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1939, **16**, 563-572). — Pour les mesures reproductibles de p_H, on recommande une électrode de Pt recouverte d'un mince dépôt de noir de Pt et lavée à l'eau dans un courant de H_2. Le titrage électrométrique des sols avec $(HO)_2Ba$ et $(HO)_2Ca$ montre qu'ils peuvent être regardés comme un système à deux phases. Le sel formé par interaction constitue une phase séparée. La courbe de titrage par HONa a la même allure que celles des acides faibles avec une base forte : cependant, le pouvoir tampon maximum ne correspond pas à la demi-neutralisation, mais est déplacé vers la droite. Le p_H reste constant entre 6,5 et 7 dans les titrages de $(HO)_2Ba$ et entre 9 et 9,5 pour HONa. L'acidité totale tirée des points d'inflexion des courbes est en bon accord avec la concentration stœchiométrique de l'acide Le titrage en présence de sels neutres donne la même acidité totale que le sol pur. Les ultrafiltrats du sel ne correspondent qu'à une fraction de l'acidité totale du sol. — **II ;** DATTA N. P. (*Ibid.*, 1939, **16**, 573-582). — La solubilité de l'acide stéarique à 35° et à 50° est respectivement $1,17 \times 10^{-5} n$ et, $577 \times 10^{-5} n$. Sa constante de dissociation est égale à $1,7 \times 10^{-6}$ à 35° et à $2,6 \times 10^{-6}$ à 50°. Le p_H du sol à 50° est beaucoup plus faible qu'à 35°, mais l'acidité totale ne varie pas avec la température. L'activité de l'ion H^+ s'accroît par addition de sels neutres. Les solubilités des stéarates de Ba et de Ca à 35° sont respectivement égales à $9,02 \times 10^{-6} n$ et à $6,15 \times 10^{-6} n$, et à 50° : $2,21 \times 10^{-5} n$ et $2,33 \times 10^{-5} n$.

Les propriétés diélectriques du système géla-

tine-eau. II; FRICKE H. et PARKER E. (*J. phys. Chem.*, 1940, **44**, 716-726). — Etude de la constante diélectrique et de la conductibilité électrique du système gélatine-eau pour les concentrations en gélatine supérieures à 47 0/0 entre 2 et 1024 kylocycles. La constante diélectrique de la gélatine sèche est faible et presque indépendante de la fréquence. L'addition d'eau accroît la constante de polarisation et la dispersion anormale qui atteint sa valeur maxima pour 45 0/0 de gélatine. Les changements internes produits dans le système gélatine-eau par exposition à une haute température ont pour résultats un accroissement de polarisation, pratiquement réversible en-dessous de 70° C. Les variations de polarisation sont parallèles aux changements dans les forces internes, mesurées par les variations de volumes, tandis que la dispersion anomale est une propriété de la couche polymoléculaire à liaisons faibles avec l'eau sur les surfaces internes.

Loi d'additivité des pouvoirs réfringents spécifiques pour les mélanges liquides dont l'un des constituants est une solution colloïdale; BOUTARIC A. et THÉVENET-ANGLADE S. (*J. Chim. Phys.*, 1940, **37**, 95-100). — Des mélanges : suspension de résine mastic-alcool, solution de gomme arabique-alcool, sols d'hydrate ferrique-solutions électrolytiques (ClK 3 *n*, ClH 5 *n*, NO_3H 5 *n*, acide acétique) ont été soumis à des mesures d'indice qui montrent que la loi d'additivité des pouvoirs réfringents spécifiques ne s'applique pas. Deux causes interviennent pour expliquer les écarts constatés, et ces deux effets peuvent d'ailleurs se compenser l'un l'autre : d'une part la disparition des particules entraînant une diminution d'indice, d'autre part la dissolution des particules dans le réactif déterminant un accroissement d'indice.

La constitution des prétendus « hydrates de Thiessen »; WEISER H. B., MILLIGAN W. O. et COPPOC W. J. (*J. phys. Chem.*, 1939, **43**, 1109-1120). — Thiessen et ses collaborateurs prétendaient avoir obtenu par déshydratation isotherme de gels préparés par hydrolyse d'éthylates de Fe, Sn et Si, des séries d'hydrates définis, marqués par des paliers des courbes de déshydratation (respectivement 10,6 et 6 hydrates). Ces expériences reprises avec beaucoup de soin à 15° C ne montrent aucune inflexion des courbes pour Fe et Sn; pour Si un point d'inflexion, dont la position varie avec les conditions expérimentales, peut être, mais sans preuve expérimentale formelle, attribué à l'hydrate $SiO_2.OH_2$. Pour SiO_2 obtenu par d'autres méthodes, et à diverses températures, on ne relève aucun hydrate.

Le mouvement brownien et la formule d'Einstein; DUCLAUX J. (*J. Phys.*, 1940, **1**, 81-84). — Le problème du mouvement brownien d'une particule au sein d'un liquide visqueux est considéré comme résolu par la formule d'Einstein. Cependant la signification de cette formule est autre : elle résulte d'une combinaison entre le principe d'équipartition de l'énergie et l'hydrodynamique, et ne fait pas intervenir la nature moléculaire du liquide ; ce n'est donc pas en réalité une formule du mouvement brownien. La relation qu'elle établit semble être un cas particulier d'une loi générale, d'après laquelle la trajectoire moyenne d'une particule, en sa position moyenne d'équilibre, est indépendante de la présence et de la nature du liquide environnant. La véritable formule du mouvement brownien sera celle qui donnera la viscosité d'un liquide en fonction de sa constitution moléculaire. Les vérifications expérimentales connues de la formule d'Einstein sont incomplètes par leur principe et ne permettent pas de conclure à l'exactitude de la théorie du mouvement brownien.

La chimie du tannage minéral; KÜNTZEL A. (*Koll. Z.*, 1940, **91**, 152-191). — Le but du tannage est de transformer le collagène de telle manière que, lors du mouillage de la peau, on évite le collage des fibres qui la constituent. On commence par saler la peau, ce qui transforme la collagène en chlorhydrate de collagène qui n'est pas encore stable vis-à-vis de l'eau. Les agents que l'on emploie à cet effet sont soit des hydroxydes polybasiques, soit des polyacides. Les bases réagissent avec les groupements acides de la peau et il se forme autour des atomes métalliques des complexes du type des sels de glycocolle; l'action atteint son maximum d'efficacité lorsqu'elle atteint le cœur de la fibre et lorsque la formation d'ions amphotères est complète. La vitesse de la réaction de la peau avec le corps tannant a une grande importance ; la supériorité des sels de Cr sur les sels de Zr, de Fe, d'Al tient à ce que les sels de Cr réagissent relativement plus lentement. Les polyacides, comme l'oxyde de tungstène réagissent avec les groupements basiques de la peau ; leur action est optima lorsque l'agrégation entre les polyacides et ces groupements est complète et atteint l'intérieur de la fibre.

Etude de la constitution de solutions de savon étendues. III. Théorie de l'hydrolyse; EKWALL P. (*Koll. Z.*, 1940, **92**, 141-157). — D'après la nouvelle théorie proposée pour l'hydrolyse, pour différentes valeurs de la concentration, les produits d'hydrolyse obtenus seraient variables à cause de la destruction progressive des associations d'anions. La courbe d'hydrolyse est constituée par autant de fragments qu'il y a d'équilibres d'hydrolyse différents ; chacun est caractérisé par le début de l'association, la grandeur de la constante d'hydrolyse et la solubilité des produits d'hydrolyse. Théoriquement, pour chaque température et chaque acide gras, il doit y avoir une courbe caractéristique. Au-dessous de la concentration limite pour laquelle la solution de savon se comporte comme un électrolyte normal, avec 2 ions monovalents, le degré d'hydrolyse diminue lorsque la concentration augmente jusqu'à ce que la solution soit saturée par l'acide gras formé par hydrolyse et jusqu'à ce que le degré d'hydrolyse soit constant; à la concentration limite, existent des anions doubles ; puis après un domaine de transition, pour lequel disparaît l'acide gras, on observe un 2e domaine caractérisé par la formation d'un savon acide constitué par 1 molécule de savon neutre et 1 molécule d'acide gras. Tant que la solution n'est pas saturée par ce produit d'hydrolyse, le degré d'hydrolyse diminue lentement, mais dès que le savon acide est séparé sous forme cristalline, le degré d'hydrolyse se stabilise. Au-dessous de la concentration critique, on observe un nouveau stade d'hydrolyse ; celui-ci semble correspondre à la formation d'un savon acide constitué par 2 molécules de savon et 1 molécule d'acide gras. Au-delà de la concentration critique, l'association devient plus forte ; on observe des ions quadruples et même octuples qui s'hydrolysent en donnant naissance à des savons acides qui se présentent sous forme colloïdale. Lorsque l'hydrolyse en dessous de la concentration critique est très importante et la solubilité des savons acides qui se séparent faible, le maximum du degré d'hydrolyse peut être compris entre les 2 concentrations limite et critique.

Etudes dans les émulsions de l'eau dans l'huile. III. Influence des volumes relatifs des phases d'après le type d'émulsions stabilisées par l'oléate de magnésium; PINK R. C. (*J. Chem. Soc.*, 1940, p. 211-212). — Le type d'émulsion produite dépend de sa méthode de préparation, mais avec une concentration suffisante de savon, on peut obtenir des émulsions contenant 90 0/0 d'eau, dispersées dans C_6H_6.

CHIMIE PHYSIQUE

STRUCTURE DES ATOMES. RADIOACTIVITÉ

Sur la théorie du deuton ; SOLOMON J. (*C. R.*, 1941, **212**, 336-337). — Les mésons positifs et négatifs émis par le neutron et le proton conservent une forte individualité dans le deuton ce qui explique que le moment magnétique de celui-ci, qu'on obtient par composition des moments magnétiques du proton et du neutron, n'obéisse pas à une additivité rigoureuse, mais approchée seulement à 2 0/0.

Sur l'obtention de corpuscules de spin élevé par la fusion de corpuscules de spin (1/2) ($h/2\pi$) ; ROUBAUD-VALETTE J. (*C. R.*, 1941, **212**, 226-228). — On démontre que les corpuscules de spin $[(2k+1)/2]\,(h/2\pi)$ sont obtenus par la fusion de $(2k+1)$ corpuscules $(1/2)$ $(h/2\pi)$ obéissant à la même équation de Dirac (mêmes matrices α_1, mêmes constituants $(w/c, \vec{P}, m.c)$, tandis que les corpuscules de spin $n(h/2\pi)$ sont obtenus par la fusion de n corpuscules obéissant à l'équation de Dirac ordinaire et de n corpuscules satisfaisant l'équation conjuguée (matrices α_1, $-\alpha_2$, α_3, $-\alpha_4$) correspondant à l'interversion du sens des deux trièdres directionnel et dimensionnel.

La seconde quantification dans la théorie du corpuscule de spin 2 ; TONNELAT M. A. (*C. R.*, 1941, **212**, 430-432).

Désintégration de l'uranium et du thorium par bombardement de deuterons ; KRISHNAN R. S. et BANKS T. E. (*Nature*, 1940, **145**, 860-861). — Séparation chimique des fragments libérés par désintégration de U sous un bombardement de deuterons. On montre que certaines des activités trouvées sont en accord avec celles produites par désintégration de U sous l'action des neutrons. La même étude a été faite dans le cas du bombardement de Th par les deuterons.

Préparation d'iode, d'iodate et de diiodotyrosine à partir du radioiode $^{133}_{53}I$. Echange des atomes d'iode entre l'iodate, la diiodotyrosine, la thyroxine et l'iodure de sodium ; SÜE P. (*C. R.*, 1941, **212**, 237-238). — L'auteur a préparé successivement le radioiode $^{133}_{53}I$ par irradiation de IC_2H_5 par des neutrons du radon-glucinium ; l'iodure radioactif INa par extraction par SH_2 et dosage à la soude ; l'iodate IO_3Na par oxydation par MnO_4Na (activité 6.10^4 coups (min.$^{-1}$ par mg) ; la diiodo-3 5-tyrosine radioactive par action de I sur une solution alcaline de tyrosine maintenue dans la glace (rendement 65 0/0, activité 4000 coups-min.$^{-1}$ par mg). Dans un second travail, il a cherché si les atomes d'iode de INa, de IO_3Na, de la diiodotyrosine et de la thyroxine s'échangeaient en solution et a constaté qu'aucun échange n'avait lieu.

Sur les niveaux d'excitation nucléaires dans les corps du dépôt actif de l'actinon ; SUHUGUE J. (*C. R.*, 1941, **212**, 337-339). — La Note donne des valeurs relatives des rayonnements γ émis au cours des transformations successives AcB à AcD. Ces valeurs sont ramenées à un atome désintégré et ont été obtenues par comparaison des résultats expérimentaux de l'auteur avec les résultats fournis par d'autres méthodes.

Dosage de la quantité de radium contenue dans des préparations ayant un fort pouvoir émanateur, par la mesure de l'émanation : « Status Nascendi » ; JANITZKY H. (*Kolloïd Z.*, 1939, **89**, 316-319). — Le dispositif décrit permet la mesure de l'émanation de solutions très concentrées en Ra, de préparations à base de sels de Ba à fort pouvoir émanateur et sa précision est supérieure à celle des dispositis employés précédemment.

Sur le nouvel étalon international de radium ; CHAMIÉ Mlle C. (*J. Physique*, 1940 (8), **1**, 319-322). — On compare l'étalon international de radium 1912 et le nouvel étalon qui va le remplacer. Le rapport des rayons γ de l'étalon nouveau à l'ancien est 1,023 ; il est de 0,2 0/0 supérieur au rapport des poids des deux étalons.

Irrégularités de structure de substances solides, recherchées sur des oxydes de manganèse, par la méthode à l'émanation, de Hahn ; JAGITSCH R. (*Z. phys. Chem. B*, 1939, **44**, 209-215). — On a construit les courbes représentant, en fonction de la température, la variation de la faculté de dégagement d'émanation, après imprégnation par un sel de radiothorium, pour divers oxydes de Mn. Etant donné la proportionnalité entre cette faculté d'émanation et les irrégularités de structure du solide qui peuvent résulter de processus chimiques, on peut observer par cette méthode l'oxydation de O_3Mn_2 dans une atmosphère d'azote contenant O_2 avec une pression partielle de 10 mm. et relier l'émission d'émanation à la probabilité de la formation de germes. On suit, d'autre part, la dissociation de O_2Mn en O_3Mn_2 et O_2 et on calcule la chaleur de dissociation : 25,3 K cal/Mol O_2Mn.

Recherches sur la radioactivité de solutions et de poudres ; LIESEBERG C. (*Z. phys. Chem. B.*, 1940, **47**, 269-287). — Lorsqu'on ajoute à la solution d'un sel de radium un sulfate ou un carbonate tels que les sels présents dans la solution puissent former avec SO_4Ra ou CO_3Ra des cristaux mixtes, la faculté de dégagement d'émanation de la solution est fortement diminuée. En particulier, les solutions sont très sensibles à l'addition de sels de Ba, et peu à l'addition de sels de Ca. On a mesuré par deux méthodes (une méthode par courant gazeux et une méthode par irradiation au moyen de rayons γ) l'adsorption d'émanation par des poudres de sulfures phosphorescents. L'adsorption étant liée à la structure cristalline de la substance, on reconnaît que l'addition des métaux lourds, conférant la phosphorescence, a pour conséquence un changement de structure consistant en la formation des centres de phosphorescence.

La sensibilité aux rayons X de l'eau liquide et de la glace ; GÜNTHER P. et HOLZAPFEL L. (*Z. phys. Chem. B*, 1939, **44**, 374-382). — L'eau liquide est décomposée à la température ordinaire par les rayons X avec formation de H_2, dont on peut mesurer la pression après distillation et condensation de l'eau à la température de l'hydrogène liquide. La vapeur d'eau sensibilisée par le xénon subit la même décomposition, la

même énergie absorbée produisant le même nombre de molécules H_2, égal environ au nombre de paires d'ions formées dans le xénon. La glace, même sous rayonnement X intense, ne fournit pas d'hydrogène. Cette propriété de l'eau et de la glace vis-à-vis des rayons X est ainsi la même que vis-à-vis des rayons α.

PROPRIÉTÉS DES ATOMES — POIDS ATOMIQUES

La masse atomique de l'ytterbium ; Hönigschmid O. et Hirschbold-Wittner (*Z. anorg. Chem.*, 1941, **248**, 72-76). — On a effectué 21 déterminations des rapports $Cl_3Yb/3Ag/3ClAg$. La matière première utilisée contenait 0,04 0/0 de lutécium; compte tenu de cette impureté, la valeur trouvée pour la masse atomique de l'ytterbium est :

$$Yb = 173,10$$

La séparation des isotopes par des méthodes chimiques ; Urey H. C. (*J. Wash. Acad. Sc.*, 1940, **30**, 277-294). — Etude théorique et pratique de la séparation des isotopes par distillation fractionnée et par déplacement dans des réactions d'échange, et comparaison des deux méthodes. La vitesse de production par les procédés chimiques est considérablement plus élevée que celle obtenue par tout autre procédé.

Le tube séparateur. I. Bases d'un nouveau procédé de séparation des gaz d'un mélange ou des isotopes par diffusion thermique ; Clusius K. et Dickel G. (*Z. phys. Chem. B*, 1939, **44**, 397-450). — Pour renforcer l'effet de la diffusion thermique par celui de la convection, on prend comme surface froide la paroi d'un tube vertical et comme surface chaude un fil axial chauffé électriquement. La partie inférieure du tube s'enrichit en constituant lourd et la partie supérieure en constituant léger. On établit les relations entre les caractéristiques du tube (rayon, longueur. pression, gradient de température) et les résultats (quantité de constituants transportés, concentrations finales, temps nécessaire à l'obtention d'un constituant pur). A partir de ces relations, on détermine les dimensions et les conditions de fonctionnement à choisir pour chaque cas. On établit les avantages du remplacement d'un tube unique par plusieurs tubes en série, de diamètres décroissants et de longueurs croissantes, ou de la substitution, à chaque étage, de plusieurs tubes de même rayon, fonctionnant en parallèle, à un seul tube. Le procédé est applicable à la séparation de mélanges azéotropiques, à la purification des gaz, à l'isolement de complexes moléculaires, à l'enlèvement des brouillards et fumées, à la séparation des isotopes. Il peut être employé aussi avec des liquides. On envisage son extension à la séparation des isostères et des isomères.

II. Séparation des isotopes du chlore ; Id. (*Ibid. B*, 1939, **44**, 451-473). — En partant de ClH spécialement purifié et en utilisant des systèmes de tubes séparateurs montés suivant diverses possibilités (Clusius K. et Dickel G. (*Z. phys. Chem.* B, 1939, **44**, 397-450), on a pu isoler les composés hydrogénés des isotopes de Cl, à un haut degré de pureté, savoir ^{35}ClH à 99,6 0/0 et ^{37}ClH à 99,4 0/0. L'installation permettait de recueillir, par 24 h, 25 cm³ du premier et 8 cm³ du second.

Détermination des distances atomiques d'après la réfraction. I. Sur une relation simple entre la réfraction ionique, le rayon ionique et le numéro atomique des éléments ; Kordes E. (*Z. phys. Chem. B*, 1939, **44**, 249-260). — On peut établir empiriquement la relation $(R/0,603)^{2/9} = k.r_u = k.r_z.z^{1/(n-1)}$, où R = réfraction de l'ion; r_u = rayon « univalent » (en relation simple avec le numéro atomique) ; r_z = rayon d'action de l'ion ; z = valence (de — 4 à + 8); n = exposant de répulsion de Born, constant pour chaque série horizontale du système périodique. Les exposants n satisfont, par ailleurs, à la relation empirique : $n = n_{He}.\nu^c$, où n_{He} est la valeur de l'exposant pour la configuration de l'hélium (4,90), ν le nombre quantique principal du gaz noble de la série considérée, c étant une constante générale (0.5375). — **II.** Id. (*Ibid.*, 1939, **44**, 327-343). — En utilisant la relation empirique indiquée dans la communication précédente entre la réfraction ionique et le rayon d'action d'un ion, on peut calculer, connaissant la réfraction moléculaire d'un composé, les distances des atomes dans la molécule. Inversement, d'après la réfraction moléculaire et les distances atomiques supposées connues, on peut calculer la réfraction et le rayon d'action des divers ions. La méthode est applicable aussi bien aux composés amorphes qu'aux corps cristallisés.

Sur une forme nouvelle de la loi des tensions de vapeur ; Duclaux J. (*C. R.*, 1941, **212**, 482-485). — L'auteur établit une équation entre les densités d'un liquide et de sa vapeur, la pression de vapeur saturante, la densité critique et la pression critique, une relation plus simple et plus générale que la loi du diamètre rectiligne généralement admise. Cette relation, d'origine expérimentale, se vérifie pour tous les corps étudiés, du point triple à quelques degrés en dessous du point critique.

MOLÉCULES. STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES MOLÉCULES

Etude des angles de valence. II. Sur l'angle des atomes de S dans les dérivés phénylés ; Lüttringhaus A. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1939. **72**, 887-897). — Les produits suivants sont étudiés : sulfure de 4.4'-dioxy-diphényle, sulfure de *p*-oxy-*p'*-[10-bromo-1-décyloxy]-diphényle, sulfure de *p*-oxy-*p'*-[8-bromo-1-octyloxy]-diphényle, sulfure de *p*-oxy-*p'*-[6-bromo-1-hexyloxy]-diphényle, sulfure de 4.4'-dioxy-décaméthylène-éther-diphényle, sulfure de 4.4'-dioxy-octaméthylène-éther-diphényle, 4.4'-dioxy-octaméthylène-éther-diphényle-sulfone. Tous ces produits sont préparés d'après la méthode de Carré et Libermann au moyen du phénol et du chlorure de thionyle. On obtient un sel de sulfonium :

$$O : C_6H_4 : S \cdot O + 2C_6H_5.OH \rightarrow O : C_6H_4 : S(C_6H_4.OH)_2 + SO_2 + 2ClH$$

$$O : C_6H_4 : S(C_6H_4.OH)_2 + ClH \rightarrow Cl.S(C_6H_4.OH)_3$$

Ce chlorure de sulfonium est décomposé par la chaleur en chlorophénol et dioxysulfure. Les produits ainsi obtenus sont caractérisés chimiquement et décrits. **III. Mesure par rayons X des angles de valence des atomes de S dans les dérivés du sulfure de diphényle ;** Kohlhaas R. et Lüttringhaus A. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1939, **72**, 897-907). — Les résultats suivants ont été obtenus : Sulfure de diphényle. 113° ± 3° (par la méthode des moments électriques) : SH_2 : 92°20' (par l'infra-rouge). 92° (Raman). Cl_2S : 103° ± 2° (Interférences électroniques). $S(CH_3)_2$: de 100° à 110° (Interférences électroniques). $S_2(CH_3)_2$: 107° + 3° (Interférences électroniques). S rhombique S_8 ; 105° (Interférences aux rayons X) . $S_3O_6K_2$: 103° (Interférences aux rayons X). $S(C_6H_5)_2O_2(CH_2)_{10}$ éther décaméthylénique du sulfure de 4.4'-dioxy-diphényle : 112°,4 ± 1°,5 (Interfé-

rences aux rayons X). C'est l'étude par les rayons X de ce dernier produit qui a conduit à une vue nouvelle sur le S lié de façon homopolaire.

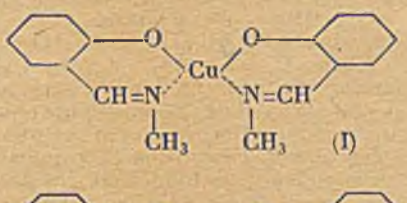
Les « fonctions de répartition » de substances polymoléculaires et leur obtention par séparation en fractions (Déterminations de poids moléculaires sur des substances macromoléculaires. VIII); Schulz G. V. (*Z. phys. Chem. B.*, 1940, **47**, 155-193). — La répartition d'un mélange de polymères homologues suivant la grandeur moléculaire est exprimée par diverses « fonctions de répartitions » : répartition des fréquences des divers degrés P de polymérisation, répartition de la masse entre ces degrés, fonction intégrale représentant la masse des molécules dont le degré de polymérisation est compris entre 1 et P. Ces fonctions sont en relation numérique avec le « poids moléculaire moyen », défini comme le quotient d'un poids donné de substance par le nombre de molécules qu'il contient. L'étude de divers types empiriques de répartition permet de définir une grandeur mesurant la non homogénéité. Le fractionnement par dissolution et précipitation permet de déterminer les « fonctions de répartition ». La faculté de fractionnement, pour divers degrés d'homogénéité, est liée aux conditions de fractionnement (concentration, nombre des précipitations, etc.). La détermination de la répartition au moyen de fractionnements donne des résultats assez exacts pour une non homogénéité plus prononcée que celle qui correspond à une courbe de Gauss de largeur moyenne 20 0/0. Pour une homogénéité plus marquée, les difficultés et les causes d'erreur augmentent rapidement avec l'homogénéité.

La séparation de mélanges polymoléculaires par précipitation fractionnée. (Sur la solubilité des substances macromoléculaires. IX.); Schulz G. V. (*Z. phys. Chem. B.*, 1940, **46**, 137-156). — On cherche à établir les relations numériques qui interviennent dans le fractionnement par partage entre deux liquides non miscibles. Le fractionnement est d'autant plus marqué que la différence de volume des deux phases est plus grande, la phase dans laquelle les molécules dissoutes ont la plus grande énergie potentielle étant celle dont le volume doit être le plus grand. Les plus grosses molécules se concentrent dans la phase correspondant à l'énergie potentielle la plus faible et les plus petites molécules dans la phase de plus grand volume. La séparabilité relative ne dépend pas du poids moléculaire moyen, de sorte que la possibilité de fractionnement de mélanges n'est pas bornée par une limite inférieure de poids moléculaire. La répartition statistique des poids moléculaires est représentée par une courbe analogue à la courbe des erreurs de Gauss. Par fractionnement répété, l'homogénéité des fractions augmente d'abord beaucoup, puis faiblement.

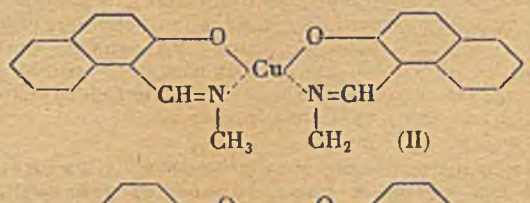
Sur la formation de « supermolécules » (associations moléculaires); Wolf K. L., Dunken H. et Merkel K. (*Z. phys. Chem. B.*, 1940, **46**, 287-312). — En appliquant la loi d'action de masses aux associations moléculaires, on détermine les constantes d'équilibre pour une série de substances en solutions. Ces solutions se répartissent en 3 catégories : 1° il existe un équilibre entre les molécules simples et une seule sorte de « supermolécules » (exemples : acides gras supérieurs dans le benzène ; tert-butanol dans le cyclohexane) ; 2° il existe un équilibre entre les molécules simples et une série de « supermolécules » de « complexités » différentes avec prépondérance d'une « complexité » déterminée (exemple : acides gras inférieurs dans le benzène ou le cyclohexane) ; 3° il existe un équilibre entre les molécules simples et les « supermolécules » de tous les degrés de complexité, les constantes d'équilibre $K_{(x-1),x}$ étant toutes égales (indépendantes du degré de complexité x) (exemples : alcools aliphatiques normaux et phénol dans le cyclohexane ou Cl_4C). Dans ce dernier cas, la formation de « supermolécules » s'opère par degrés successifs. En supposant qu'il en est de même pour des ions en solution, on a étendu l'analyse aux équilibres d'ions. La variation, en fonction de la concentration, des chaleurs de mélange et des changements de volume par mélange peut être exprimée quantitativement en partant de la loi d'action de masses.

La signification chimique des corps somatoïdes; Kohlschütter V. (*Helv. Chim. Acta*, 1939, **22**, 277-282). — Les « somatoïdes » prolongent, du côté des dimensions croissantes, la série : atomes, molécules, micelles colloïdaux. Leur caractère dépend non seulement de leur nature chimique, mais aussi des circonstances de leur formation. L'importance de ces circonstances, en particulier celle des substances présentes, même en très petite quantité, à côté de la substance principale, s'explique par le fait que la formation des somatoïdes résulte d'une sorte d'équilibre entre le jeu des forces de cristallisation et celui des forces superficielles et qu'il s'agit d'un processus localisé dans un espace de très petites dimensions. Les somatoïdes représentent un état de la matière plus riche en énergie que l'état cristallin. (Allemand.)

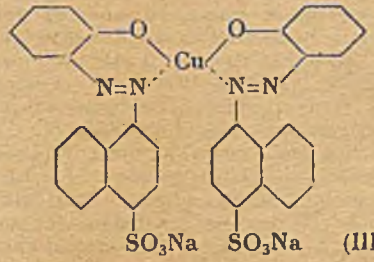
Sur la stéréochimie des complexes internes de cuivre; Pfeiffer P. et Krebs H. (*J. prakt. Chem.*, 1940, **155**, 77-114). — On cherche à déterminer par voie purement chimique la configuration spatiale d'un certain nombre de complexes de cuivre. Si l'on peut établir l'existence d'isomères cis-trans, on conclut à une configuration plane. Si le complexe peut être décomposé en formes optiquement actives, on conclut à une configuration tétraédrique. On a préparé et étudié les composés suivants (sans obtenir dans tous les cas des résultats probants) : *complexes de cuivre* de la *salicylaldéhyde-méthylimine* (I) et de la *β-oxy-α-naphtaldéhyde-méthylimine* (II); composés analogues dans la préparation desquels la méthylamine est remplacée respectivement par l'aniline, la *p*-nitraniline, l'α-naphtylamine, l'éthylènediamine, la diéthyléthylènediamine dissymétrique; enfin complexes de cuivre de quelques *o-oxyazoïques* tels que (III).



(I)



(II)



(III)

Sur une cause énergétique et spatiale de la formation des complexes ; Beck G. (*J. prakt. Chem.*, 1940, **156**, 227-240). — On désigne sous le nom d'*hypertension* l'état dans lequel se trouvent des molécules qui se sont formées à partir des éléments sous une forte contraction, mais avec une dépense d'énergie relativement faible. Les molécules hypertendues présentent une forte tendance à la formation de complexes. C'est le cas des anhydrides d'acides forts, des oxydes alcalins et alcalino-terreux, de l'ammoniaque, de l'hydrazine et, à un degré moindre, des fluorures, puis des autres halogénures. Les terres rares fournissent un matériel de comparaison intéressant. On a préparé leurs sulfates et on en a déterminé la densité et le volume moléculaire. Si l'on calcule les exposants logarithmiques de contraction des oxydes des métaux des terres rares, on constate une oscillation des valeurs qui rappelle les séries homologues de la chimie organique. Les observations faites supposent une loi valable pour les réactions de la chimie des complexes, d'après laquelle les changements de volume et d'énergie sont en rapport inverse de l'hypertension : si la dépense d'énergie est plus grande, on a une plus petite contraction, ou même une dilatation. Si l'hypertension n'est pas complètement compensée, une nouvelle compensation se produit par la formation de complexes du 2e ordre (hydrates, ammoniacates, sels doubles tels que aluns, sulfates doubles des terres rares...).

Sur le pouvoir de coordination des éthylènediamines phénylées. II. Propriété des stilbène-diamines racémique et active ; Lifschitz I. et Bos J. G. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1940, **59**, 407-422). — Contrairement au méso-composé, les stilbènediamines racémique et active possèdent un pouvoir de coordination presque normal et n'ont qu'une tendance très faible à former des sels de tétrammine-nickel jaunes. Un grand nombre de sels complexes de ces amines avec Ni, Cu, Zn, Cd, Hg, Pt et Co ont été préparés et leur susceptibilité magnétique ainsi que leur pouvoir rotatoire ont été déterminés. Les auteurs discutent la constitution des complexes de Ni jaunes d'après les résultats obtenus et les considèrent comme des pseudo-composés de coordination (sels de Ni-ammoninm). (Allemand.)

Nouvelles recherches sur le modèle de cellule (anneau cylindrique, compression des électrons B sur la répartition de densité et le spectre d'énergie des électronsB). III ; Schmidt O. et Schmidt H. (*Z. phys. Chem. B*, 1939, **44**, 185-193). — Pour les termes supérieurs au benzène dans la série $C_{2n}H_{2n}$ le modèle n'est plus un cylindre plein comme pour le benzène, mais un anneau cylindrique. On calcule la répartition et les énergies des électrons *B*, supposés libres, c'est-à-dire en négligeant les influences des autres électrons et des noyaux. Le cyclodécapentaène est, comme le benzène, un « système fermé » au sens de Hückel (*Z. Physik.*, 1931, **70**, 255), et a un caractère aromatique. Par contre le cyclooctatétraène et le cyclododécahexaène ne sont pas des « systèmes fermés ».

Sur le mécanisme des processus d'excitation dans les cellules cancéreuses et les cellules saines, sur la répartition de densité et le spectre d'énergie des électrons B. IV ; Schmidt O. (*Z. phys. Chem. B*, 1939, **44**, 194-202). — Les carbures polycycliques cancérigènes présentent, en certains endroits de la molécule, une densité élevée d'électrons *B* (de doubles liaisons), ce qui a pour corrollaire une énergie d'activation faible (quelques eV). Leur activation se produit donc facilement ; elle peut entraîner celle de groupes -CO-NH- des chaînes des molécules protéiques dans les gènes cellulaires. Cet état d'excitation des albuminoïdes des gènes serait la cause de mutations qui sont l'origine des processus cancéreux.

Etude, par diffraction électronique de la structure des colorants sensibilisateurs à l'infra-rouge ; Trillat J. J. et Mérigoux R. (*C. R.*, 1941, **212**, 160-161). — L'absorption par BrAg des sensibilisateurs photographiques tels que les cyanines, utilisées dans l'infra-rouge, a été étudiée en faisant diffracter des électrons monocinétiques (40 à 50 kV) à la surface de blocs de BrAg fondus à l'obscurité ou de plaques de Ag bromurées par l'eau de brome. On a étudié la structure d'un sensibilisateur, la bromodiéthylthiocarbocyanine, déposé sous une épaisseur extrêmement faible à la surface de BrAg, en examinant les préparations aux électrons sous incidence rasante. Cette étude révèle que la cyanine présente, à l'état simplement adsorbé, une structure différente de celle qu'elle possède à l'état cristallin : en couche très mince à la surface de BrAg, elle est énergiquement orientée, avec une périodicité de 9,6 Å qui constitue une mesure directe de la dimension de la molécule.

Dispersion et absorption des solutions de dipôles en haute fréquence. Effet des interactions moléculaires ; Girard P. et Abadie P. (*J. Physique*, 1940 (8), **1**, 280-284). — L'étude comparative de la dispersion et de l'absorption en haute fréquence d'un alcool pur (alcool propylique) et de ses solutions dans différents hydrocarbures (benzène, hexane), montre les importantes répercussions qu'ont sur cette dispersion et cette absorption, les interactions entre les dipôles d'alcool et les molécules non polaires du diluant. On trouve là un moyen d'étudier expérimentalement ces interactions moléculaires dont la connaissance rendra possible une théorie de l'état liquide. Ces premières recherches indiquent que ces interactions dépendent de la structure des molécules.

Théorie des gaz. IV. Calcul du degré de géminations et de la chaleur d'association ; Duclaux J. (*J. Physique*, 1940 (8), **1**, 293-300). — La théorie de Van der Waals est fondée sur l'hypothèse d'actions s'exerçant à distance entre les molécules. On peut se représenter l'état d'un gaz d'une autre manière, en remplaçant l'hypothèse de l'action à distance par celle de l'association des molécules simples en molécules complexes. Dans la théorie de Van der Waals, la différence entre la compressibilité d'un gaz réel et celle du gaz parfait est due à l'influence du covolume et à celle des attractions ; dans la nouvelle théorie, elle est due à l'action du covolume et à celle de l'association ou gémination des molécules. On a précédemment montré l'accord des résultats auxquels conduit cette théorie avec l'expérience (*J. Physique*, 1924, **5**, 331 ; 1927, **8**, 336 et 1937, **8**, 277) ; dans le présent travail, l'auteur étudie quantitativement l'association des molécules et en déduit les constantes d'équilibre chimique.

Sur les substances formatrices de dipoles, forts et faibles ; Wolf K. L. et Harms H. (*Z. phys. Chem. B*, 1939, **44**, 359-373). — Les substances non ionisables (non électrolytes) susceptibles de former des dipoles moléculaires libres se classent en deux groupes : celles qui peuvent donner des dipoles forts et celles qui donnent des dipoles faibles. On étudie, pour des substances de ces deux groupes (alcools, acétone, mercaptan) la façon dont varient en fonction de la concentration dans des solvants non ionisés et non dipolaires (cyclohexane, benzène, carbures saturés), la polarisation d'orientation, la chaleur de mélange, le volume moléculaire, l'association moléculaire, la viscosité.

Mesures de moments dipolaires de radicaux

libres ; KARAGUNIS G. et JANNAKOPOULOS Th. (*Z. phys. Chem. B.*, 1940, **47**, 343-356). — On a construit un appareillage ayant pour objet la mesure des moments dipolaires des radicaux libres en solution, par la méthode de la variation de la polarisation moléculaire avec la température. On trouve que les radicaux libres n'ont pas de moment dipolaire ; l'électron dépareillé, au lieu d'occuper une place définie, participe à une répartition statistique dans l'ensemble de la molécule. Par analogie, on peut attribuer une configuration électronique ayant le même caractère aux triarylamines, qui n'ont pas de moment dipolaire, et considérer que le passage progressif des amines aliphatiques aux arylamines par augmentation des substitutions aromatiques est marqué par le changement de la structure tétraédrique en une structure plane. Les arylamines ne sont donc pas appropriées à des essais de séparation de stéréoisomères optiques.

Sur la variation, avec la température, du moment dipolaire du bromure et du chlorure d'éthylène ; LINKE R. (*Z. phys. Chem. B.*, 1940, **46**, 251-260). — On admet qu'il existe un équilibre, dépendant de la température, entre une forme *cis* et une forme *trans* des chlorure et bromure d'éthylène, la première ayant seule un moment dipolaire, dont la valeur est calculée. On détermine par ailleurs la chaleur de transformation d'une forme dans l'autre.

Sur la variation avec la température, du moment dipolaire de l'o-chlorophénol et sur les moments dipolaires du p-chlorophénol, de l'o-anisidine et des phénylènediamines ; LINKE R. (*Z. phys. Chem. B.*, 1940, **46**, 261-269). — Le moment dipolaire de l'*o*-chlorophénol varie avec la température. On en conclut à l'existence d'une isomérie *cis-trans* et on calcule la chaleur de transformation correspondant à cette isomérie. Les moments dipolaires des autres substances indiquées ci-dessus ne varient pas avec la température.

Polarisation diélectrique et association des alcools alicycliques ; HÜCKEL W. et SNEIDER I. (*Z. phys. Chem. B.*, 1940, **47**, 227-244). — On étudie la variation, avec la concentration, de la polarisation d'orientation des solutions d'alcools alicycliques secondaires dans le benzène et le cyclohexane. Dans les cas de fort empêchement stérique, la polarisation diminue constamment quand la concentration augmente. Pour les concentrations faibles, la polarisation d'orientation correspond à l'association (mesurée par cryoscopie) en molécules doubles sans moment dipolaire. Pour les alcools ne présentant pas d'empêchement stérique, la courbe des polarisations en fonction de la concentration ne se comprend que si on admet, aux faibles concentrations, la présence de molécules doubles associées en chaîne, à côté de molécules doubles quadripolaires.

Association et solvatation de l'acétylcellulose d'après des mesures diélectriques ; ERBRING H. et TAKEI M. (*Kolloïd Z.*, 1941, **96**, 336-340). — Mesure de la polarisation spécifique de l'acétylcellulose dans le dioxane ; elle diminue avec la concentration. On discute la non variation de la polarisation de l'acétylcellulose dans les solvants dipolaires ; elle tient probablement à la constance de la concentration correspondant à la solvatation et à un empêchement de l'association dû à la solvatation du fait de la polarité des molécules de solvant. Mesure de la polarisation spécifique dans des mélanges acétone-méthanol. On donne une nouvelle valeur pour le nombre de solvatation de l'acétylcellulose ; il y aurait de 3 à 6 molécules de solvant par groupe C_6.

Etude diélectrique de l'acétylcellulose dans divers solvants ; TAKEI M. et ERBRING H. (*Kolloïd Z.*, 1941, **94**, 312-318). — Détermination de la polarisation de l'acétylcellulose dans l'acide dichloracétique, le lactate d'éthyle, l'acétate du méthylglycol, l'aniline, l'anhydride acétique, l'acétone. On constate que la densité comme l'indice de réfraction des solutions varient linéairement en fonction de la concentration dans tous les solvants. Par extrapolation, on trouve la valeur $1{,}30_1$ pour la densité de l'acétylcellulose et $1{,}48_5$ pour l'indice de réfraction. Dans l'anhydride acétique et le lactate d'éthyle, on n'observe pratiquement aucune variation de la polarisation avec la concentration en acétylcellulose. Dans l'acétate de méthylglycol, l'aniline et l'acétone, la courbe de polarisation présente une légère courbure ; dans l'acide dichloracétique, on observe un maximum. On calcule la vraie solvatation de l'acétylcellulose qui est comprise entre 0,29 et 0,90 g de solvant pour 1 g d'acétylcellulose.

Le ferromagnétisme et l'état métallique ; NÉEL L. (*J. Physique*, 1940 (8), **1**, 242-250). — Exposé de quelques-uns des résultats des recherches entreprises à Strasbourg depuis dix ans sur le moment magnétique et le champ moléculaire des métaux.

Propriétés magnétiques de l'uranium métallique et du tétrachlorure d'uranium ; BOMMER H. (*Z. anorg. Chem.*, 1941, **247**, 249-258). — Mesure de la susceptibilité magnétique de l'uranium métallique exempt de fer. A la température ordinaire, on a :

$$\chi_{At} = + 620.10^{-6}$$

La susceptibilité moléculaire du tétrachlorure d'uranium est, à la température ordinaire :

$$\chi_{Mol} = + 3820.10^{-6}$$

avec un point de Curie de + 50° et un moment de 2,7 magnétons de Bohr.

Sur la répartition de densité et le spectre d'énergie des électrons-B. V. Calcul de l'anisotropie diamagnétique des composés aromatiques à partir de la répartition de la densité des électrons-B fournie par le modèle de cellule ; SCHMIDT O. (*Z. phys. Chem. B.*, 1940, **47**, 1-47). — Sous l'influence d'un champ magnétique perpendiculaire au plan moléculaire, les électrons-B « libres » (électrons-B : électrons de valence non engagés dans des liaisons simples) décrivent des orbites circulaires ou elliptiques dont le rayon moyen est déterminé par la forme de la molécule et la répartition radiale des électrons, calculable d'après le modèle de cellule. Un champ magnétique parallèle au plan moléculaire n'a pas d'action sur les trajectoires des électrons-*B*. Cette anisotropie diamagnétique est en relation avec la structure bidimensionnelle des molécules aromatiques. Elle est calculable à l'aide du modèle de cellule. L'accord avec l'anisotropie observée est une confirmation des modèles admis. Dans les composés aromatiques à un seul noyau, le rayon moyen se calcule simplement d'après la surface couverte par les électrons-B, cette surface étant diminuée par les substitutions. Dans les corps polynucléaires, la forme d'ensemble influe sur le rayon moyen, qui est plus petit pour les composés « angulaires » que pour les composés à peu près circulaires. Pour les corps à noyaux condensés, on doit considérer le partage des électrons-*B* en groupes de 2,6 ou 10, les électrons des groupes de 2 ayant une mobilité et un rayon moyen de trajectoire plus grands. Les corps à noyaux condensés nombreux (aromatiques quadrangulaires) forment une transition vers le graphite, considéré comme un « métal aromatique ». Ce passage est représenté par une formule du rayon moyen, donnant

pour le graphite la valeur 7,8 Å, d'accord avec les propriétés de ce corps. On signale l'analogie des électrons-*B* des groupes de 2 périphériques avec les électrons de superconductibilité.

Diamagnétisme et structure moléculaire; Cabrera B. (*J. Chim. phys.*, 1941, **38**, 1-11). — La loi d'additivité de la susceptibilité magnétique dans la molécule doit dans certain cas être corrigée en fonction de la configuration des atomes dans cette molécule. D'autre part l'indépendance du diamagnétisme par rapport à la température est souvent infirmée par suite de modifications complexes de la configuration moléculaire avec la température. Une étude faite sur l'eau ordinaire, sur l'eau lourde et sur les alcools normaux montre que ces oppositions de l'expérience avec la théorie peuvent être résolues en tenant compte, pour la première, des déformations atomiques dues aux liaisons caractéristiques de la molécule et, pour la deuxième, du fait que la masse totale de l'espèce chimique résulte d'une juxtaposition de domaines microscopiques de structure différente dont la proportion varie avec la température.

Contribution à l'étude magnétochimique des amidosulfonates, imidosulfonates et des sels basiques de cuivre; Lecuir L. (*Ann. Chim.*, 1941, **15**, 33-96). — I) On a préparé l'amidosulfonate de Na et l'amidodisulfonate de Na par la méthode de Divers et Haga, puis les amidosulfonates de Ag, parmi lesquels les sels nouveaux $NSO_3NaAg.OH_2$ et $(NSO_3Na)_3HAg_5.4OH_2$, et un complexe ammoniacal $NSO_3Ag_3(NH_3)_3(OH_2)_3$. On n'a pu obtenir les sels de Cu fixés à l'azote, mais seulement le sel normal $(NH_2SO_3)_2Cu.OH_2$ et un nouveau sel ammoniacal $(NH_2SO_3)_2Cu(NH_3)_4.OH_2$, bleu violet. Les imidosulfonates de Cu qui ont été préparés sont: les sels normaux $NH(SO_3)_2Cu.5OH_2$ et $NH(SO_3)_2Cu.2OH_2$; le complexe ammoniacal $NH(SO_3)_2Cu(NH_3)_4.4OH_2$, et deux sels mixtes $[N(SO_3)_2]_2Ba_2Cu.5OH_2$ et $N(SO_3)_2Cu_2(NH_3)_4Na.5OH_2$. L'étude magnétique de ces différents composés a consisté à mesurer les susceptibilités moléculaires et à comparer les résultats obtenus pour les sels de cuivres normaux, les sels cupriammoniacaux de constitution connue, et les sels mixtes. Cette étude a fait ressortir une anomalie remarquable du sel mixte de Cu et Ba où Cu est lié à l'azote ; dans ce sel insoluble, le métal se comporte comme dans un composé complètement dissocié, propriété qui pourrait se traduire par la formule

$$Cu\left[N\begin{matrix}(SO_3)_2Ba\\(SO_3)_2Ba\end{matrix}\right]6OH_2$$

II) Pour éclaircir la question de la constitution des sels basiques de Cu, l'auteur a d'abord étudié les variations de la susceptibilité magnétique de l'hydroxyde de Cu au cours de sa déshydratation thermique. Elle conclut à la non existence de l'hydroxyde tétracuivrique, déjà contesté par d'autres auteurs à la suite d'études aux rayons X, et sur l'existence duquel repose la théorie de Sabatier: cet hydroxyde est en réalité un mélange d'eau, d'oxyde anhydre et d'une faible quantité d'hydroxyde. L'étude magnétique des sels basiques de Cu a consisté à mesurer les susceptibilités moléculaires des séries de composés : $X_2Cu.OCu.OH_2$ — $X_2Cu.2OCu.2OH_2$ — X_2Cu, $3OCu.3OH_2$. Cette étude élimine en premier lieu l'hypothèse de composés d'addition entre les sels de Cu et l'hydroxyde ou l'oxyde. La comparaison des sels basiques $X_2Cu.3OCu.3OH_2$ et des sels mixtes $X_2M.3OCu.3OH_2$ met en évidence le rôle particulier que joue l'atome de Cu, remplaçable par un métal diamagnétique ; le radical acide apporte au paramagnétisme de ses sels des variations nettes mais faibles; les chlorures de cette série, normaux ou mixtes, présentent par rapport aux autres sels des anomalies se traduisant par une forte diminution du paramagnétisme du métal. Les sels $X_2Cu.2OCu.2OH_2$ ont sensiblement même magnétisme et par suite même constitution. Par contre, l'atome de Cu central est beaucoup plus dissimulé dans les sels basiques $X_2Cu.OCu.OH_2$ que dans ceux des autres séries ; le sulfate basique SO_4Cu; OCu, se comportenormalement. A l'exception de cet unique sel, les composés étudiés ne peuvent être considérés comme les sels d'un oxyde condensé, ce qui conduit à rejeter la théorie de Sabatier. Celle de Werner, qui suppose l'existence d'un atome de Cu central de covalence 6 au maximum, concorde au contraire dans l'ensemble avec les résultats de l'étude magnétique, mais explique difficilement la dissimulation magnétique plus grande du métal dans les composés plus instables comme les chlorures.

Contribution à l'étude des combinaisons formées par le nitrate de thorium et les nitrates de sodium, potassium, ammonium, rubidium et césium; Braseliten C. (*C. R.*, 1941, **212**, 193-195). — Les mesures du coefficient d'aimantation spécifique ont été faites à la balance magnétique de Curie-Chéneveau avec l'eau comme étalon. La variation du magnétisme moléculaire est alors l'indication d'une modification de la structure moléculaire. On constate ainsi que les molécules d'eau retenues par les différents sels au-dessus de 50° C. et qu'on ne peut enlever sans décomposer les sels eux-mêmes, sont d'une nature différente des autres, le diamagnétisme de l'eau y étant atténué ou dissimulé. On observe également une atténuation du diamagnétisme des deux constantes dans les combinaisons anhydres $(NO_3)_4Th$, $2NO_3Rb$ et $(NO_3)_4Th.2NO_3Cs$, où la molécule $(NO_3)_4Th$ apparaît très fortement unie à NO_3Rb et NO_3Cs.

Recherches sur le phénomène de double réfraction provoquée par le courant; Snellmann O. et Björnstähl Y. (*Kolloïd. Beihefte*, 1941, **52**, 403-466). — Etude du phénomène de double réfraction présenté par certains liquides sous l'influence d'un courant électrique. Description des appareils de mesure; discussion théorique des résultats obtenus ; construction théorique de l'indicatrice d'un ellipsoïde à 2 axes rendant compte du phénomène. Mesures concernant des solutions colloïdales d'une part (sols de para-azoxyphénétol, de savons métalliques, d'hémocyanine, d'antipolysaccharides, d'anticorps), des liquides purs d'autre part (alcools heptylique, octylique, nonylique, décylique, undécylique, aniline, bromo et nitrobenzène, benzoate de benzyle et d'éthyle).

Double réfraction due au courant chez quelques pectines; Snellman O et Säverborn S. (*Kolloïd. Beihefte*, 1941, **52**, 467-472). — Etude de la double réfraction des pectines de pommes, de groseilles, de citrons, de ces pectines nitrées et hydrolysées. Discussion des résultats du point de vue de la structure.

Sur l'isomérie géométrique des sels lutéo-cobaltiques; Lifschitz I. et Dijkema K. M. (*Proc. Amsterdam*, 1940, **43**, 874-878). — Les sels lutéo-cobaltiques de la monophényléthylènediamine ont été préparés à partir de la phényléthylènediamine optiquement active, ainsi que les sels praséo-cobaltiques du même composé. Les courbes de pouvoir rotatoire des deux premiers isomères ont la même allure, mais diffèrent notablement quant à la grandeur absolue de leurs rotations. Des deux sels praséo-cobaltiques, un seul a été étudié, le second n'ayant pas pu être isolé sous une forme suffisamment pure.

Le pouvoir rotatoire dans les dérivés organi-

ques du deutérium ; Fréon P. (*J. Physique*, 1940 (8), **1**, 374-377). — De nombreux auteurs ont tenté de préparer des dérivés organiques du deutérium du type : $R_1\text{-}\overset{\displaystyle D}{\overset{|}{C}}\text{-}R_2$ espérant isoler des composés optiquement actifs. Tous ceux qui ont étudié ces molécules sont arrivés à la conclusion qu'elles sont inactives au moins à la précision des méthodes de mesures actuelles. Fréon montre que de tels résultats sont parfaitement en accord avec la théorie de Werner-Kuhn sur le pouvoir rotatoire.

Etude de la symétrie de l'acide oxalique au moyen des spectres d'absorption infrarouges. Possibilité de l'existence de deux acides oxaliques, cis et trans ; Duval C. et Lecomte J. (*C. R.*, 1941, **212**, 389-392). — Les spectres d'absorption infrarouges de l'acide oxalique ont été étudiés systématiquement en fonction de la déshydratatidn et de la réhydratation de l'acide. L'acide ordinaire répond principalement à la forme *trans* $\overset{OH}{O}\!>\!C\text{-}C\!<\!\overset{O}{OH}$, tandis que l'acide parfaitement hydraté contient, en proportion importante, la forme anhydre de l'isomère *cis* $\overset{O}{OH}\!>\!C\text{-}C\!<\!\overset{O}{OH}$. Il semble que les deux formes cristallographiques α et β de l'acide soient respectivement l'isomère *trans* et l'isomère *cis*. L'apparition de deux bandes d'absorption nouvelles au cours de la déshydratation qui disparaissent au cours de la rehydratation, fait enfin supposer la formation d'un anhydride, très instable, qui se présente en même temps que la forme *cis*.

Spectres d'absorption des sels complexes métalliques du dipyridyle-2.2'. III. ; Yamasaki K. (*Bull. Chem. Soc. Japan*, 1940, **15**, 130-136). — Les nouveaux composés complexes suivants de Cl_2Co avec le dipyridyle-2.2' ont été préparés : $[CoCl_4](H_2Dip)$, $CoDipCl_2.OH_2$, $CoDipCl_2.4OH_2$ et $CODipCl_2$ (forme α verte et forme β bleu violet). Les spectres d'absorption de ces composés à l'état solide et en solution ont été étudiés. (Allemand.)

Sur les propriétés physicochimiques des groupes chromophores vinylène (-CH=CH-) et divinylène (-CH=CH-CH=CH-). (Analyse complète des spectres d'absorption), I ; Hertel E. et Lührmann H. (*Z. phys. Chem. B*, 1939. **44**, 261-285). — En utilisant les résultats de recherches antérieures, en particulier sur la cinétique des réactions, on analyse les spectres d'absorption du stilbène, du diphénylbutadiène et de leurs dérivés substitués, c'est-à-dire qu'on peut décomposer l'ensemble du spectre en domaines d'absorption caractéristiques des divers chromophores. Ainsi, dans tous les dérivés du stilbène et du diphénylbutadiène existe un groupe caractéristique de deux domaines d'absorption, auxquels les substitutions dans le ou les noyaux benzéniques apportent des modifications. Les substituants H, OCH_3, $N(CH_3)_2$, NO_2, (en para) déplacent vers le rouge (dans l'ordre croissant ci-dessus) le domaine d'absorption du vinylène dans les grandes longueurs d'onde. Le déplacement produit par les substituants NO_2 et $N(CH_3)_2$ n'est pas uniquement causé par le moment dipolaire créé, car il existe aussi dans le cas de substitution symétriques. — Discussion des théories des colorants à constitution ionoïde et des auxochromes amphotères.

Les propriétés physiques et le mécanisme de la réduction électrochimique du groupe chromophore nitrosobenzène. (Analyse complète des spectres d'absorption). II ; Hertel L. et Lebok F. (*Z. phys. Chem, B.*, 1940, **47**, 315-342). — Les spectres d'absorption du nitrosobenzène et de ses dérivés *p*-substitués comportent 3 ou 4 bandes entre 10.000 et 40.000 cm^{-1}. L'influence des substituants sur la position des bandes augmente dans l'ordre NO_2, halogènes, $H,OH,N(CH_3)_2,N(C_2H_5)_2$, et se manifeste par un déplacement vers les courtes longueurs d'onde des deux bandes caractéristiques du groupe NO. Le même ordre des substituants se retrouve pour les modifications des autres propriétés moléculaires dépendant du groupe NO : augmentation de l'incrément du moment dipolaire, par accentuation de la dissymétrie de la répartition des charges du groupe NO, — augmentation de la basicité du groupe NO, avec perte correspondante de la basicité des groupes substituants aminés éventuels, — augmentation de la faculté de réaction avec les ions H, et par suite de la réductibilité. Lors de la réduction électrolytique, l'intensité de courant augmente en même temps que le potentiel cathodique, jusqu'à une limite qui est une mesure de la capacité de réaction du groupe NO et qui, par suite, augmente avec les substitutions dans l'ordre indiqué ci-dessus. La vitesse de réduction, mesurée par l'intensité du courant de dépolarisation, pour un potentiel cathodique constant, est proportionnelle à la concentration du composé nitrosé dissous. La réduction électrolytique donne un rendement quantitatif en azoxybenzène correspondant.

Calculs de mécanique quantique relatifs à la théorie des matières colorantes organiques ; Förster Th. (*Z. phys. Chem. B.*, 1940, **47**, 245-268). — D'après la théorie de la valence de la mécanique quantique, on peut calculer les domaines d'absorption lumineuse des ions des colorants organiques. Provisoirement on a considéré seulement deux modèles schématiques de structure. Le modèle I est une chaîne d'un nombre impair de groupes CH conjugués, portant à ses 2 extrémités des groupes auxochromes ($-NH_2$, -OH). Le modèle II est une chaîne analogue, ramifiée en son milieu. Pour les 2 modèles, la théorie prévoit un déplacement de l'absorption vers les grandes longueurs d'onde lorsqu'on augmente la longueur de la chaîne et la force des auxochromes, déplacement qui est le même que celui qu'on observe avec les ions des colorants organiques réels. La théorie permet aussi de retrouver des relations connues entre la constitution et la stabilité chimique, spécialement la résistance à l'hydrolyse.

Spectres d'absorption des composés oxycarbonés du rhénium ; Schuh R. (*Z. anorg. Chem.*, 1941, **248**, 276-282). — Etablissement des courbes d'extinction dans l'ultra-violet jusqu'à 1750 Å du rhéniumpentacarbonyle et des halogénures de rhéniumpentacarbonyle en solution dans l'hexane et le dioxane. Le premier composé présente un maximum d'absorption vers 3106 Å ; les halogénures donnent lieu à deux maximum d'absorption vers 3325 Å et 2700 Å qui sont nets surtout dans le cas de la solution dans l'hexane.

L'absorption lumineuse des phosphores constitués par des colorants dans la gélatine et la loi de Beer ; Mischung H. (*Kolloïd Z.*, 1941, **94**, 153-157). — Etude de l'absorption dans le visible et l'U.V de phosphores constitués par 10^{-2} à $10^{-3,5}$ g d'orange de rhoduline N par 1 cm^3 de gélatine. Pour les concentrations relativement élevées de cette série, la loi de Beer est respectée ; pour les faibles concentrations, l'absorption croît arithmétiquement quand la concentration augmente géométriquement ; les résultats trouvés sont en accord avec ceux d'autres auteurs sur des solutions du même colorant. Il est probable que lorsque la loi de Beer n'est pas suivie, c'est qu'une portion de la lumière subit la fluorescence.

Essai d'interprétation de l'absorption de composés non saturés dans le proche ultra-violet et le visible, par des vibrations de nuages électroniques ; Henrici A. (*Z. phys. Chem. B.*, 1940, **47**, 93-126). — En considérant les électrons des doubles liaisons conjuguées de molécules non saturées comme un nuage électronique appartenant à l'ensemble de la molécule, on calcule sa vibration propre, ainsi que le déplacement vers le rouge de l'absorption quand le nombre des doubles liaisons conjuguées augmente. On obtient comme limite supérieure de la longueur d'onde des bandes d'absorption : $\lambda = 334{,}2\sqrt{Vs_i}$, V étant l'espace occupé par un électron (inverse de leur nombre par unité de volume) et s_i un facteur d'affaiblissement proportionnel à la constante diélectrique ε_i, pouvant différer suivant la direction marquée par l'indice i. Pour le benzène, on trouve que la bande de 2000 Å (calculée 1920) correspond à une vibration électronique perpendiculaire au plan du cycle et la bande de 2500 Å à une vibration de nuage électronique parallèle au plan du cycle. La 3e bande à 1785 Å (calculée 1770) est considérée comme une vibration de deuxième ordre (correspondant à une densité électronique double) parallèle au plan du cycle. La position observée des bandes de plus grande longueur d'onde pour la série des carbures polycycliques, de l'anthracène au pentacène, correspond assez bien avec la position calculée au moyen de la formule précédente, simplifiée en supposant $s_i = 1$, mais la formule complète donne une meilleure correspondance, en particulier relativement aux anisotropies d'absorption.

L'absorption de la lumière par les solutions de rhodanate de nickel ; Kiss A. et Csokan P. (*Z. anorg. Chem.*, 1940, **245**, 355-364). — Etude des courbes d'extinction lumineuse en fonction de la longueur d'onde relatives à des solutions aqueuses de NCSK, $(NCS)_2Ni$, SO_4Ni, Cl_2Ni et des solutions de $(NCS)_2Ni$ dans des solutions à diverses concentration de NCSK, ClO_4Na, NO_3Na, SO_4Mg, à la température ordinaire. On met en évidence l'existence des complexes :

$$[Ni(OH_2)_5SCN]^+ \qquad [Ni(SCN)_4]^{2-}$$

Dans les solutions saturées de $(NCS)_2Ni$, on observe la présence de la molécule de ce composé ; dans les solutions sulfurique de SO_4Ni et chlorhydrique de Cl_2Ni les complexes :

$$[NiCl_4]^{2-} \qquad [Ni(SO_4)_3]^{4-}$$

sont également présents.

Sur l'absorption dans le visible des solutions de rhodanate de nickel. II. Solutions non aqueuses ; Kiss A. et Csokan P. (*Z. anorg. Chem.*, 1941, **247**, 205-210). — Etablissement des courbes d'extinction entre $\lambda = 0{,}2\ \mu$ et $\lambda = 0{,}7\ \mu$ de solutions de sulfocyanate de nickel $(NCS)_2Ni$, dans l'eau et dans quelques solvants organiques ou solutions aqueuses de non électrolytes. Mise en évidence de la formation d'un ion complexe $[Ni(SCN)_4]^{2-}$.

Adsorption du chlorure de la pseudoisocyanine-N-N'-diéthyle par le mica ; Skerlak T. (*Kolloïd Z.*, 1941, **95**, 265-286). — Etude de cette adsorption en fonction de la structure de la couche adsorbante et des spectres d'absorption de la pseudoisocyanine adsorbée. Elle est réversible ; il se produit un équilibre qui correspond à la partie moyenne de l'isotherme d'adsorption. Pour des concentrations en colorant de l'ordre de $7{,}5 \times 10^{-4}$, la surface du mica est complètement recouverte du colorant polymérisé ; la mesure de l'absorption de telles couches ainsi que la détermination de la surface recouverte par un ion du colorant montre que le mica est recouvert d'une couche monomoléculaire de pseudoisocyanine, constituée par les molécules placées côte à côte le long de leur plus grand côté. On cherche à expliquer la présence dans la courbe d'absorption de petites bandes dont l'une a un maximum à 5300 Å ; cette bande et l'absence d'une bande à 4900 Å peuvent être expliquées de 2 façons : 1° Les 3 bandes principales du colorant polymérisé en solution sont absorbées dans 3 directions perpendiculaires de l'espace et l'absence de bande 4900 s'explique par le manque de composante du vecteur électrique dans cette direction. 2° Pendant l'adsorption, les 2 bandes normales sont repoussées vers les grandes λ ; la bande 5300 Å correspond à une bande de plus petite λ.

Sur les systèmes de résonance moléculaires. VII. Les divers degrés d'ionisation des indophénols et indamines et leurs spectres d'absorption ; Schwarzenbach G., Mohler M. et Sorge J. (*Helv. Chim. Acta*, 1938, **21**, 1636-1645). — Au cours de l'acidification progressive de solutions de phénol-indophénol, de bleu de phénol et de vert de Bindschedler, dont les molécules comprennent un atome de N central relié à 2 noyaux benzéniques, les virages de couleur coïncident avec les fixations de protons qui changent le plus la symétrie par rapport à l'atome de N central. En particulier la fixation d'un proton sur cet atome central modifie peu la couleur. Les courbes d'absorption dans le visible précisent la conclusion précédente et confirment la ressemblance déjà signalée des courbes des diverses molécules symétriques d'une part et des courbes des molécules asymétriques d'autre part. (Allemand.)

Spectre d'absorption infrarouge entre 1 et 2,5 μ du protoxyde d'azote à l'état liquide ; Vodar B. et Yeou Ta. (*J. Physique*, 1940 (8), **1**, 378-380). — De l'examen du liquide pur à une température voisine de — 85°, sous quatre épaisseurs, on a caractérisé les harmoniques $2\nu_3$, $3\nu_3$ et $4\nu_3$ ainsi qu'un grand nombre de bandes de combinaison, ce qui confirme la structure N≡N=O. Du calcul d'un coefficient d'anharmonicité on a déduit la valeur de l'énergie de dissociation : 177,5 k.cal/mol., valeur en assez bon accord avec celle actuellement admise : 169,4 k.cal.

Sur les spectres d'absorption de quelques dérivés benzéniques dans le proche infra-rouge pour de grandes épaisseurs de couche ; Rumpf R. et Mecke R. (*Z. phys. Chem. B*, 1939, **44**, 299-312). — On utilise de fortes épaisseurs de couche absorbante (1 à 3 m de solution 3 *n* dans Cl_4C) afin d'observer les bandes de combinaison, dont l'absorption est très faible. En dehors des composés aromatiques (benzène, phénol, nitrobenzène, aniline, toluène, xylène, naphtaline), on a examiné des dérivés hydrogénés (tétraline, décaline, cyclohexanone) et aussi le dioxane. La comparaison des résultats conduit aux conclusions suivantes. Les 6 atomes H du noyau benzénique ne sont probablement pas dans le plan du cycle. Le couplage des vibrations des valences CH est très faible dans le benzène, de sorte que les influences des substituants se manifestent facilement, tandis que les bandes de combinaison des fréquences CH avec d'autres fréquences sont très faibles. Les groupes NO_2 et OH produisent une légère consolidation des liaisons CH, les groupes NH_2 et CH_3 un relâchement. On a pu observer des bandes de combinaison avec les fréquences du cycle 1000, 1250, 1430 et 1600 cm^{-1}.

Les vibrations normales et la configuration de l'hydrazine. II. Le spectre infra-rouge de l'hydrazine ; Fresenius W. et Karweil J. (*Z. phys. Chem. B*, 1939, **44**, 1-13). — Le spectre d'absorption de la vapeur d'hydrazine a fait l'objet de mesures de fréquence et d'intensité des lignes dans deux domaines de longueurs d'ondes correspondant à l'utilisation de

prismes en sel gemme (ou BrK) et en quartz, séparés par le domaine 2300 à 3000 cm^{-1} où les mesures n'ont pas été faites, faute de prisme approprié. La comparaison du spectre infra-rouge avec le spectre Raman, déjà connu, a permis l'attribution des fréquences infrarouges observées (et des fréquences Raman correspondantes) aux divers modes de vibrations possibles dans l'hypothèse d'une structure asymétrique conforme au modèle calculé par W. G. Penney et G. B. B. M. Sutherland (*Trans. Faraday Soc.*, 1934, **30**, 898) à l'exception d'une fréquence, attribuable aux vibrations des deux molécules dans une molécule double résultant de l'association qui existe même à l'état gazeux, dans les conditions de température et de pression des mesures. Une des fréquences Raman (749 cm^{-1}) peut être attribuée à la rotation interne qui, à cause de l'asymétrie, ne peut être une rotation libre, mais seulement une vibration de torsion.

Influence sur l'absorption lumineuse de Cr^{III} des groupes polaires de quelques combinaisons organiques. (Théorie du tannage minéral); Elöd E., Schachowsky T. et Pfeifer H. (*Kolloid Z.*, 1941, **94**, 328-333). — Addition à des solutions de Cl_3Cr de différentes substances organiques : acétone, urée, diméthylamine, éthylènediamine. Ni l'acétone, ni la diméthylamine n'ont d'influence sur l'absorption lumineuse de Cr^{III}. L'urée et l'éthylènediamine provoquent la formation de complexes plus ou moins stables, mais dans les conditions du tannage, ces complexes ne se forment pas. Les groupements peptidiques de la gélatine n'ont pas d'action sur la formation de complexes. L'éthylènediamine forme des complexes plus stables, mais dans lesquels n'intervient pas le groupement NH_2.

Mesure de l'absorption lumineuse de solutions de sels de chrome en présence de quelques groupements polaires et ionogènes. (Théorie du tannage minéral); Elöd E., Schachowsky T. et de Chezaulx-Meyer T. (*Kolloid Z.*, 1941, **94**, 333-348). — Etude de la réaction en autoclave de gélatine avec $(NO_3)_3Cr$; ce ne sont que les particules de faibles P.M. de la gélatine qui ont une action marquée sur la bande d'absorption de Cr. On constate, toutes conditions étant égales, sur des systèmes $(NO_3)_3Cr$-gélatine et $(NO_3)_3Cr$-acide acétique, que l'influence de CO_2H sur l'absorption des sels de Cr^{III} est plus faible dans le 2e système que dans le premier. On suppose que dans le cas de la gélatine interviennent d'autres facteurs, en particulier l'agrégation des particules. Considérations relatives au tannage et à l'influence des groupements NH_2 et CO_2H lors du tannage par les sels de Cr^{III}. Diagrammes de rayons X de la gélatine « tannée ». Discussion de travaux analogues sur les sels de Co.

Etudes sur l'effet Raman. CXVI. Le nouvel appareillage pour poudres cristallines ; Reitz A. W. (*Z. phys. Chem. B.*, 1940, **46**, 181-194). — Description détaillée de l'appareillage dont le principe a été indiqué précédemment (Conrad-Billroth H., Kohlrausch K. W. F. et Reitz A. W. (*Z. Elektrochem.*, 1937, **43**, 292). Application à la détermination des spectres de la *p*-oxybenzaldéhyde, du pyramidon, de l'antipyrine, de l'hexachlorobenzène et de l'hexaméthylbenzène; ces derniers ont été comparés à ceux de C_6H_6, C_6D_6 et C_6 (radical).

Etudes sur l'effet Raman CXV : Isomérie de rotation. VIII. (Dérivés vinyliques, acétyliques, isopropényliques et allyliques.); Kahovec L. et Kohlrausch K. W. F. (*Z. phys. Chem. B.*, 1940, **46**, 165-180). — On a déterminé (pour la première fois) les spectres Raman des iodures de vinyle, d'acétyle et d'isopropényle et renouvelé les mesures pour le diméthyléthylène asymétrique, les chlorures et bromures d'acétyle et d'isopropényle. La comparaison de ces données avec celles qui concernent l'acétone, l'alcool allylique et les chlorure et bromure d'allyle a permis l'analyse générale des spectres des dérivés vinyliques ($H_2C:CH.X$,) acétyliques $\left(\begin{matrix}H_3C\\X\end{matrix}\!\!>\!C:O\right)$, isopropényliques $\left(\begin{matrix}H_3C\\X\end{matrix}\!\!>\!C:CH_2\right)$ et allyliques ($X.CH_2.CH:CH_2$). On reconnaît, en particulier, que la non rigidité de la chaîne allylique permet la coexistence d'au moins deux formes spatiales à l'état liquide. — **CXVII. Isomérie de rotation. IX. Polyhalogénures d'alcoyles ;** Kahovec L. et Wagner J. (*Ibid. B.*, 1940, **47**, 48-54). — On a étudié les spectres Raman des dibromo-2,2 et diiodo-2.2-propanes, du diiodo-1.1-éthane, des tribromo-1.1.2-éthane, dichlorure et dibromure de tétraméthyléthylène et repris les mesures sur les dichloro-1.2 et dibromo-1.2-propanes, le diiodo-1.3-propane et l'isopentane. Dans les spectres des propanes dihalogénés, le passage d'une chaîne rigide (dihalogéno-2.2) à une chaîne ayant une possibilité de rotation (dihalogéno-1.2) ou 2 possibilités (dihalogéno-1.3) s'accompagne de l'augmentation du nombre de raies, de 6 à 8 et à 10, correspondant à des isoméries de rotation. Il en est vraisemblablement de même pour les fréquences de vibrations C.X(X = halogène) des trihalogéno-1.1.2-éthanes. — **CXVIII. Isomérie de rotation X. Dihalogénoéthanes ;** Kohlrausch K. W. F. et Wittek H. (*Ibid. B.*, 1940, **47**, 55-65). — On a renouvelé avec un appareil donnant une plus grande dispersion, la mesure des spectres Raman des dichloro-, dibromo-, chlorobromo- et chloroiodo-1.2-éthane et déterminé l'état de polarisation, pour les trois premiers. L'analyse de l'ensemble des spectres montre que l'hypothèse de la coexistence de formes *cis* et de formes *trans* rend compte de presque toutes les particularités des spectres de vibrations observés sur les liquides, en ce qui concerne tant les fréquences de chaîne que les fréquences C.H.

Appareil pour la détermination de l'état de polarisation des raies Raman ; Nijveld W. J. et Gerding H. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1940, **59**, 1198-1205). — Description d'un dispositif pour la détermination précise de l'état de polarisation des raies Raman qui se rapproche, pour l'essentiel, de l'appareil utilisé par Reitz. De plus, on décrit un appareil simple (méthode Placzek-van Wijk modifiée) qui permet en un temps beaucoup plus court qu'avec l'appareil précédent mais avec moins de précision d'obtenir le degré de dépolarisation des raies Raman. L'emploi d'une correction pour le défaut de convergence est nécessaire. On indique les résultats obtenus pour les déterminations des valeurs de ρ pour Cl_4C et SO_2 par les deux méthodes. (Allemand.)

Mesures de polarisation des raies Raman de l'anhydride sulfurique liquide ; Gerding H. et Nijveld W. J. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1940, **59**, 1206-1219). — L'état de polarisation des principales raies Raman de l'anhydride sulfurique liquide a été déterminé et on a fait une analyse détaillée de la structure du polymère qui est présent dans le liquide à côté de la molécule simple. Différents modèles sont discutés et critiqués quant au nombre et à l'état de polarisation des raies Raman. On donne les différents modes d'oscillation d'une molécule S_3O_9 avec un anneau hexagonal S_3O_3 plan. En réalisant une séparation des oscillations de la molécule en oscillations du noyau et en oscillations de SO_2, le meilleur accord entre la théorie et l'expérience est obtenu pour une molécule S_3O_9 avec un anneau S_3O_3 qui n'est pas plan et ayant la symétrie C_{3v}. (Allemand.)

Viscosité et poids moléculaire des polymères en chaîne ; Meyer K. H. (*Kolloïd Z.*, 1941, **95**, 70-74). — L'auteur montre que la loi de viscosité de Staudinger (étudiée sur des polyprènes, des dérivés du polyvinyle, des dérivés de la cellulose dans de nombreux solvants) : $\eta_{spéc}/C = KmM$ entre la viscosité spécifique η_{sp}, une constante indépendante du P. M. : K_m, le P. M. du polymère M, n'est pas valable pour les polymères en chaîne non ramifiée. En effet K_m (c'est-à-dire η_{sp}/CM diminue lorsque le P. M. augmente pour les combinaisons de plus faible P. M. Lorsque l'on connaît la viscosité et le P. M. de 2 homologues d'une même série, on peut calculer à partir de sa viscosité le P. M. d'un polymère intermédiaire. De même les conclusions qu'on peut tirer de la loi de Staudinger sur la forme en bâtonnets de certaines molécules et la forme ramifiée d'autres molécules ne supportent pas la critique.

Sur les relations entre la viscosité et l'élasticité des substances amorphes ; Smekal A. (*Z. phys. Chem. B*, 1939, **44**, 286-298). — On cherche à interpréter les résultats de mesures de viscosité, de module d'élasticité, faites sur des verres de silicates, au moyen de la généralisation faite par W. Kuhn (*Z. phys. Chem. B*, 1939, **42**, 1-38) de la théorie de Maxwell, généralisation suivant laquelle il y a parfois lieu de considérer, non seulement un temps de relaxation, mais deux ou même plusieurs, correspondant chacun à un mécanisme de rétention. Cette généralisation ne suffit pas encore à interpréter toutes les particularités de l'élasticité des verres à l'état solide. On envisage un « continuum de temps de relaxation », auxquels on ne peut plus coordonner des mécanismes de rétention particuliers.

Les relations de viscosité dans les solutions concentrées de résines synthétiques faites à partir d'aniline et d'aldéhyde formique ; Scheele W., Steinke L. et Avisiers I. (*Kolloïd Z.*, 1941, **94**, 294-310). — Les auteurs ont étudié les solutions de ces résines dans le crésol concentrées et montrent le rapport qui existe entre la viscosité et l'état des particules en solutions diluées ou concentrées ; ils ont également déterminé le poids moléculaire de la résine par ébulliométrie dans l'alcool amylique. Les résultats des mesures de viscosité à diverses températures entre 40 et 70° corroborent les hypothèses de Bredée et de Booys pour les solutions concentrées. Les auteurs concluent que les molécules de cette résine ont bien une structure corpusculaire,

CONSTANTES PHYSIQUES DES CORPS

Les courbes de fusion des gaz A, Kr, X, CH_4, CH_3D, CD_4, C_2H_4, C_2H_6, COS et PH_3 jusqu'à la pression de 200 atmosphères. L'augmentation du volume par fusion ; Clusius K. et Weigand K. (*Z. phys. Chem. B.*, 1940, **46**, 1-37). — On détermine les températures de solidification des substances considérées, au moyen d'un thermomètre à tension de vapeur dont le liquide est O_2, CH_4 ou C_2H_4. On calcule les coefficients a et b de la formule $T = T_0 + ap + bp^2$, puis l'inclinaison de la courbe dp/dT au point triple T_e, et ensuite (connaissant la chaleur de fusion), la différence de volume moléculaire entre les phases liquide et solide au point de fusion, et enfin la densité du solide à cette température. Le rapport des volumes moléculaires des phases liquide et solide est à peu près le même pour les gaz nobles (1,144 à 1,151). On imagine un modèle de structure de l'état liquide, d'après lequel le rapport précédent, pour les gaz nobles, serait 1,140. Pour les autres corps, le rapport peut être diminué par des effets stériques ou par association moléculaire, ou augmenté par création de nouveaux degrés de liberté lors de la fusion. La variation du rapport des volumes (liquide/solide) est, pour les divers corps, parallèle à la variation de l'entropie de fusion L_e/T_e.

La complexité du pentoxyde de phosphore. III. La formation de deux phases liquides ; Smits A. (*Z. phys. Chem. B.*, 1940, **46**, 43-61). — La forme métastable volatile de P_2O_5 fond en donnant un liquide incolore qui, en quelques secondes, se transforme en une masse solide. On a pu construire un appareil permettant de mesurer en 10 secondes les tensions de vapeur du liquide à diverses températures. La variation de $\log p$ en fonction de $1/T$ est linéaire. L'intersection de la droite représentative avec celle des tensions de vapeur du solide métastable (ligne de sublimation) donne le point triple à 423° C et 380 cm Hg, alors que le point triple de la modification stable est à 580° C et 55,5 cm Hg. Il existe ainsi 2 phases liquides qui, à la même température, ont des tensions de vapeur très différentes, de sorte que le système unitaire P_2O_5 comporte deux phases solides et deux phases liquides, dont une solide et une liquide seulement sont stables. Une explication de ces faits est fournie par la « théorie de la complexité ».

Remarques sur les mesures de pression de vapeur et de densité de vapeur du chlorure de gallium III : Fischer W. et Jübermann O. (*Z. anorg. Chem.*, 1940, **245**, 251-256). — Réponse à un mémoire sur le même sujet de Laubengayer et Schirmer (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1578).

PHYSIQUE CRISTALLINE

Structure dispersée d'un système cristallin réel solide ; son fondement thermodynamique ; Balarew D. et Kolarow N. (*Kolloïd. Z.*, 1939, **88**, 288-290). — Détermination de la chaleur de dissolution de poudres cristallines de ClK et BrK chauffées un nombre d'heures variable à 250, 380 ou 500° C, après ou sans vieillissement préalable des cristaux à 80°. On constate la réversibilité des variations de structure provoquées par les sautes de température et spécialement la réversibilité du passage d'un réseau cristallin à un autre. Ces transformations peuvent s'exprimer thermodynamiquement.

Structure dispersée des systèmes cristallins solides I ; Balarew D. (*Kolloïd. Beihefte*, 1940, **51**, 123-140). — Les gelées types dont les particules ont une structure cristalline, diffèrent quantitativement des gelées réellement colloïdales. Dans les gelées et dans les sols, il n'y a pas de mode de liaison de l'eau différent de celui des systèmes cristallins. L'effet des actions extérieures (température, pression, éclairement, courant électrique) se manifeste sur les particules de la surface du système cristallin. Cas particuliers de la thermo, tribo, cristalloluminescence pour ces systèmes. Les exemples fournis se rapportent aux sels suivants : CO_3Ca (mélangé ou non avec MoO_3 ou WO_3) et CO_3Ba, traités par la chaleur dans des conditions données.

Structure dispersée de systèmes solides. II ; Balarew D. (*Kolloïd. Beihefte*, 1940, **52**, 45-56). —

L'auteur montre les contradictions internes que contient la théorie de Kossel en ce qui concerne la structure des systèmes cristallins ; il démontre en particulier l'inexactitude de la conception selon laquelle un macro-cristal idéal est thermodynamiquement stable.

Limites de la théorie de la croissance des cristaux de Kossel-Stranski. Remarques sur la publication de D. Balarew : « La structure dispersée de systèmes solides. II » ; Kleber W. (*Kolloïd Z.*, 1941, **94**, 39-42). — L'auteur montre qu'on a exagéré en déclarant que la théorie de Kossel et Stranski était en contradiction avec les faits connus concernant le domaine de la croissance des cristaux. Au contraire, il montre qu'elle rend compte des principaux résultats dans ce domaine. Son application est limitée, par contre, par les facteurs extérieurs qui modifient les processus de croissance, tels que adsorption, phénomènes secondaires..., lorsque ceux-ci deviennent prépondérants.

Les limites de la théorie de Kossel sur la croissance des cristaux ; Balarew D. (*Kolloïd. Z.*, 1941, **96**, 23-24). — Réponse à W. Kleber (*Ibid.*, 1941, **94**, 39) et arguments en faveur de la théorie de l'auteur, opposée à celle de Kossel.

Détermination des grosseurs de cristallites à partir de l'élargissement des lignes d'interférence électroniques ; Schoon Th. et Haul R. (*Z. phys. Chem. B*, 1939, **44**, 109-126). — L'élargissement des lignes d'interférence électroniques par rapport aux lignes d'un produit standard exempt de l'effet d'élargissement permet de déterminer les grosseurs des cristallites avec une précision analogue à celle que fournit l'examen aux rayons X. La méthode est applicable dans le domaine des dimensions particulaires de 10 à 70 Å. Pour les petites dimensions, elle est plus sûre que celle aux rayons X. On a mesuré les dimensions de particules de O_3Fe_2-γ obtenues par décomposition de fer-carbonyle en présence de O_2 à diverses températures. La grosseur particulaire augmente avec la température de formation, depuis un minimum de 17 Å, d'abord lentement jusqu'aux températures de formation de 400° C environ, puis très rapidement.

Formation d'images de Runge et d'anneaux de Liesegang sur du papier-filtre ; Deiss E. (*Kolloïd Z.* (jubilé de Liesegang), 1939, **89**, 146-161). — Cas de solution de CrO_4K_2, de sels manganeux acidifiées ou non. Le rythme du phénomène est le même que celui des anneaux de Liesegang.

La transformation de l'alumine γ en alumine α et l'influence de la présence de gaz étrangers ; Hüttig G. F. et Markus G. (*Kolloïd Z.*, 1939, **88**, 274-288). — Les auteurs ont suivi la transformation d'après les diagrammes de rayons X et d'après les dégagements de chaleur correspondants au passage d'une forme à l'autre. D'autre part, on a déterminé la solubilité dans ClH des échantillons de O_3Al_2 obtenus aux diverses températures. Etude de la variation de solubilité selon le préchauffage, en fonction de la durée du chauffage : elle diminue d'autant plus rapidement que la température de chauffage est plus élevée. On a étudié la transformation O_3Al_2 γ en O_3Al_2 α dans une atmosphère de ClH à température déterminée ; la présence de ClH provoque une diminution de la solubilité de O_3Al_2. On constate que la présence de gaz tels que NO_2, CO_2, N_2, SO_2, air est sans influence notable. Au contraire, les gaz ou vapeurs suivants : OH_2, BrH, SO_3 + air, ClH ont une véritable action catalytique et provoquent une diminution de la solubilité, probablement en raison de la formation de composés tels que HOOAl, Br_3Al, $(SO_4)_3Al_2$, Cl_3Al. Enfin NH_3, NO_2 + air, Cl_2 ont une action intermédiaire à cause de leur pouvoir catalytique combiné à leur affinité pour O_3Al_2.

Caractérisation du passage de l'hydrate d'oxyde de fer trivalent amorphe en O_3Fe_2 α par mesures d'adsorption et de catalyse ; Fricke R. et Wiedmann H. (*Kolloïd. Z.*, 1939, **89**, 178-184). — Par déshydratation de $(OH)_3Fe$, amorphe aux rayons X, à différentes températures, on obtient O_3Fe_2 actif. On a étudié sur O_3Fe_2 l'adsorption de CO_2, la chaleur d'adsorption de CO_2, la catalyse de O_2H_2 en fonction de la concentration initiale, l'hygroscopicité.

Sur les oxydes actifs et les réactions entre substances solides. CXVII. Le passage de l'anatase au rutile et l'influence de la présence d'acide chlorhydrique gazeux ; Hüttig G. F. et Kosterhorn K. (*Kolloïd Z.*, 1939, **89**, 202-208). — Les auteurs ont chauffé des gels de $TiO_2.xOH_2$ entre 750 et 1000° dans des conditions reproductibles et ont étudié, après refroidissement, les caractéristiques de chaque préparation. Si l'on agite celles-ci avec SO_4H_2, une portion passe en solution et ne varie plus avec le temps ; cette portion est proportionnelle au poids initial de substance. On a déterminé dans chaque cas la perte au feu, le spectre de rayons X, la solubilité, l'hygroscopicité, la densité. On doit distinguer 2 groupes de préparations, l'une correspondant à un regroupement des molécules superficielles par un préchauffage atteignant au maximum 820°, l'autre correspondant à une transformation du réseau de l'anatase au réseau du rutile pour un intervalle de température compris entre 850 et 920°. On a conduit les mêmes expériences dans un courant de ClH gazeux dont la présence accélère la formation et élève la durée de vie de produits intermédiaires mous.

Etude expérimentale de la polarisation des raies Raman de faible fréquence du naphtalène cristalisé ; Kastler A. et Rousset A. (*C. R.*, 1941, **212**, 191-193). — Des mesures du facteur de dépolarisation et des intensités relatives ont été faites pour chacune des quatre raies Raman de faible fréquence, 45, 71, 109 et 124 cm^{-1}, du naphtalène cristallisé, sur 12 clichés correspondant à toutes les orientations possibles du cristal et de la vibration excitatrice. Aux différents points de vue des règles de polarisation, des règles de sélection, de l'ordre de grandeur des fréquences et des intensités, les résultats expérimentaux sont parfaitement expliqués par le pivotement des molécules autour des trois axes d'inertie.

Diffusion moléculaire de la lumière dans les cristaux ; calcul de l'intensité et de la polarisation des fréquences de pivotement des molécules : Rousset A. (*C. R.*, 1941, **212**, 354-356). — Calcul des intensités relatives et des facteurs de dépolarisation des fréquences de pivotement dans le cas général, et dans le cas du naphtalène cristallisé : ces derniers résultats présentent un accord très étroit avec les résultats expérimentaux.

Recherches, au moyen du microscope électronique, de la relation entre le pouvoir couvrant et la grandeur des cristaux pour les pigments ; Schmieder F. (*Kolloïd Z.*, 1941, **95**, 29-33).

Effet photochimique sensible à la structure pour les couches de substances cristallisées en réseau ; Hedwall J. A., Wallgren P. et Mansson S. (*Kolloïd Z.*, 1941, **95**, 33-41). — Les auteurs exposent de quelle manière les irrégularités du réseau cristallin de certains sels, troublant la symétrie cristallographique, agissent sur les propriétés magnétiques ou électriques du réseau. C'est de la même façon que

l'effet photochimique décrit est lié au réseau. Les recherches entreprises se rapportent aux halogénures de Cd ; les surfaces des prismes de I_2Cd sont particulièrement sensibles ; le processus photochimique est lié à l'adsorption simultanée de molécules d'eau et il peut être modifié dans un sens ou dans l'autre par les combinaisons qui sont plus fortement adsorbées que l'eau. On observe un effet analogue avec la modification cristalline de Br_2Cd qui appartient au type C_6 comme I_2Cd. Sur Cl_2Cd, F_2Cd et l'autre forme de Br_2Cd, on ne constate aucun effet visible, parce que le réseau de ces substances est plus ou moins différent du type de I_2Cd. Le processus photochimique est accompagné d'une augmentation de la vitesse de réaction des particules cristallines. C'est ainsi que les surfaces des prismes de I_2Cd, exposées à la lumière, sont plus solubles dans les solvants que lorsqu'elles ne sont pas irradiées.

Etude aux rayons X des oxychlorures et oxybromures de bismuth ; Sillèn L. G. et Gjörling-Husberg A. S. (*Z. anorg. Chem.*, 1941, **248**, 121-134). — Détermination par l'étude aux rayons X, des diverses phases susceptibles d'exister dans les systèmes Ca Bi.O.Cl et Ca.Bi.O.Br. On a caractérisé, dans ce dernier, deux phases quadratiques dont l'une correspond au composé $Br_2O_3Bi_2Ca$.

Les composés $ClBiO_2Ba$ et $BrBiO_2Ba$; Sillèn L. G. et Gjörling-Husberg A. S. (*Z. anorg. Chem.*, 1941, **248**, 135-136). — Etude des spectres X.

Modification rhomboédrique du cyanure de potassium. Position du point de transformation du cyanure de sodium en fonction des mélanges d'ions en présence ; Bijvoet J. M. et Lely J. A. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1940, **59**, 908-912). — A — 60° C, la forme cubique de CNK se transforme en une forme rhomboédrique, ce changement est analogue à celui qui a lieu à 15° C pour CNNa. Dans la modification de CNK stable aux basses températures, les groupements CN sont tous orientés parallèlement alors que dans la forme stable aux hautes températures, les groupements CN peuvent tourner autour d'un axe. On constate un abaissement de 3° environ du point de transformation de CNNa pour 1 0/0 de K^+ ou Br^- présents dans le sel ; par contre la présence de Li^+ produit une élévation du point de transformation. (Allemand.)

Etude par les rayons X de l'aragonite dans les perles naturelles et de culture ; Alexander A. E. (*Amer. J. Science*, 1940, **238**, 366-371). — Plusieurs perles, tant naturelles que de culture, de diverses provenances, ont été examinées par la méthode de diffraction de rayons X directement sous un très fort grossissement. Les résultats obtenus montrent que l'aragonite des perles et l'aragonite naturelle cristallisée ont des structures identiques.

Structure atomique de la leucite ; Wyart J. (*C. R.*, 1941, **212**, 356-358). — L'auteur a pu réaliser des diagrammes de cristal tournant sur de petits cristaux artificiels et non maclés de leucite, en utilisant le rayonnement $K\alpha$ du cuivre. Il a retrouvé ainsi ses résultats antérieurs relatifs aux cristaux naturels, toujours maclés. La maille élémentaire est un prisme quadratique centré de paramètres $a = 12{,}95.10^{-8}$ cm. $c = 13{,}65.10^{-8}$ cm (précision 1/400) et renfermant 16 Si_2O_6AlK. La structure peut être envisagée comme un assemblage d'anneaux Si_4O_{12}, ayant la symétrie du sphénoèdre, liés entre eux par 2 ions Al ; ou encore comme un assemblage d'anneaux hexagonaux $Al_2Si_4O_{18}$, de 6 tétraèdres 4 SiO_4 et 2 AlO_4, ayant un centre de symétrie, liés entre eux par leurs atomes ; les atomes K sont entourés par 12 atomes O, à une distance de 3,5 Å. Cette structure explique les pseudomorphoses faciles de la leucite en analcime ainsi que la symétrie de la leucite et des silicates voisins.

Oxyfluorure de lanthane ; Klemm W. et Klein H. A. (*Z. anorg. Chem.*, 1941, **248**, 167-171). — L'oxyfluorure de lanthane est préparé à partir d'un mélange d'oxyde O_3La_2 et de fluorure F_3La :

$$O_3La_2 + F_3La = 3OFLa$$

Ce composé possède la structure de la fluorine : $a = 5{,}756 \pm 0{,}003$ Å. il ne peut dissoudre qu'une très faible quantité d'oxyde O_3La_2 sans une déformation de sa structure. Pour une teneur un peu élevée de cet oxyde, il devient quadratique et fournit alors une solution solide pour une concentration en oxyde allant jusqu'à 55 mol 0/0.

Sur la structure de l'oxyde ferromagnétique de fer (III) O_3Fe_2-γ ; Haul R. et Schoon Th. (*Z. phys. Chem. B*, 1939, **44**, 216-226). — A partir des diagrammes de rayons X et des déviations de faisceaux d'électrons, on calcule la constante de réseau a_w d'échantillons de O_3Fe_2-γ obtenus : par oxydation de O_4Fe_3, par passage de l'arc entre électrodes de Fe, par décomposition de $Fe(CO)_5$ en atmosphère oxydante. Les valeurs trouvées pour a_w sont respectivement $8{,}316 \pm 0{,}004$ Å ; $8{,}333 \pm 0{,}004$ Å ; 8,3 Å, toutes inférieures à celle de O_4Fe_3 : 8.4 Å, admise également jusqu'ici pour O_3Fe_2-γ. Les diagrammes rœntgénographiques et électroniques présentent certaines lignes d'interférence qui n'avaient pas encore été observées avec O_2Fe_2-γ et correspondent à certaines lignes de O_3Al_2-γ. Le choix entre les explications admissibles de ces lignes d'interférences, en particulier une dimension doublée de la constante de réseau, n'est pas encore possible. Il en est de même pour les divers groupes spatiaux qu'on peut envisager.

Remarque sur la structure cristalline du nitrure de cuivre NCu_3 ; Juza R. (*Z. anorg. Chem.*, 1941, **248**, 118-120). — Etude complémentaire du spectre X du nitrure de cuivre NCu_3.

Ordre moléculaire et quelques propriétés qui en dépendent pour les substances macromoléculaires ayant une structure de fil ou de réseau. I ; Müller F. H. (*Kolloid Z.*, 1941, **95**, 138-181). — Etude pour les substances de poids moléculaire élevé dont les molécules sont linéaires, ramifiées ou courbes, du rapport entre leur feutrage ou leur structure en réseau et les effets de déformation et l'ordre des particules moléculaires ou des restes monomères. Etude expérimentale de l'apparition ou de la variation de diverses propriétés physiques en relation avec l'orientation ; exemple des polystyrolènes. Rapport entre les valences principales et les forces intramoléculaires ; exemple de la cellulose. Classification des différents types « d'ordre » moléculaire. Formules reliant la déformation mécanique et les variations de double réfraction optique et autres propriétés analogues. — **Id. II ;** Id. (*Ibid.*, 306-322). — L'auteur essaie de formuler quantitativement la fonction de répartition spatiale des réactions de déformation, en relation avec la déformation et différents autres paramètres. Etude particulière des propriétés de différents polymères d'ordres élevé, dépendant du temps de relaxation et des conséquences des déformations mécaniques. Relation avec les processus de diffusion. L'auteur étudie encore le phénomène de congélation pour les structures en fils ou en réseau.

Spectroscopie Raman ; son emploi pour l'étude

des verres et des substances artificielles vitreuses; SIMON A. (*Kolloïd Z.*, 1941, **96**, 169-186). — L'auteur rappelle ce qu'est l'effet Raman, et expose les travaux de Bragg sur la structure des verres de silicate, et leur rapport avec les spectres Raman; analogies et différences avec les spectres Raman et la structure des polystyrols.

Nouveaux résultats des recherches sur l'amidon. III; SAMEC M. (*Kolloïd. Beihefte*, 1940, **51**, 359-492). — Ce chapitre concerne la constitution de l'amidon. L'auteur résume les recherches relatives aux dérivés de l'amidon: détermination du nombre de groupements OH estérifiables, étude des dérivés acétylés; étude de l'ester de méthyle, de son hydrolyse et de la séparation du méthylglucose. On a déterminé les grosseurs des particules par diverses méthodes: application des mesures de pression osmotique (cas de l'amylopectine, de l'érythroamylose, de l'amylo-amylose, de l'amidon méthylé, d'acétate d'amidon); application de la méthode d'ultracentrifugation de Svedberg; mesures de diffusion (abaissement de la vitesse de diffusion par addition de sels), mesures de viscosité; mesures de cryoscopie, d'ébullioscopie. L'auteur donne également les calculs de longueur de chaîne par la méthode des groupes terminaux. Il expose les variations de propriétés, spécialement de pouvoir réducteur et de viscosité par traitement par les acides et expose enfin les diverses hypothèses émises concernant la nature des particules de structure proposées. **IV;** SAMEC M. et BLINC M. *Ibid.* 1940, **52**, 57-86). — Les auteurs exposent les résultats obtenus par l'étude des diagrammes de rayons X. On distingue 3 espèces d'amidon, donnant chacune un diagramme caractéristique, la première comprend l'amidon de riz, la deuxième l'amidon de pommes de terre, la troisième l'amidon de manioc. Après traitement par l'eau pour l'obtention d'empois, on obtient un nouveau spectre (correspondant à un corps amorphe) qui est le même quel que soit l'amidon originel et qui est identique au spectre du précipité obtenu par action de l'alcool sur l'amylopectine ou l'amylose. Etude des processus de vieillissement des différents amidons.

Etude de la plasticité des fibres de nitrocellulose; RAISON M. et MATHIEU M. (*C. R.*, 1941, **212**, 157-159). — Les courbes charge-allongement ont été déterminées sur des bandelettes de nitrocellulose placées dans des solutions du gélatinisant dans l'hexane ou le cyclohexane à 40°, c'est-à-dire dans les conditions mêmes où l'on a mesuré l'absorption. La courbe d'extensibilité affecte toujours la même forme: la branche d'élasticité se raccourcit au fur et à mesure qu'augmente la concentration du gélatinisant dans la solution, et pour $N_2 = 0{,}5$ (1 molécule de gélatinisant par anneau de glucose en C_6), toute élasticité disparaît; au-dessus de cette concentration, la branche de plasticité se redresse, et pour une concentration correspondant à 1 molécule de gélatinisant par groupe $-O-NO_2$, la matière a une plasticité parfaite. L'hexane et le cyclohexane se comportent comme des solvants inertes, à l'opposé du benzène qui agit comme plastifiant.

Modifications dues au faisceau d'électrons lors de recherches au moyen du microscope électronique sur des fibres de cellulose; MAHL H. (*Kolloïd Z.*, 1941, **96**, 7-10). — Lors de l'étude au moyen du microscope électronique, les préparations épaisses de cellulose présentent des modifications de structure très caractéristiques (boursouflures, formation de cavités) dont il faut tenir compte pour ne pas faire d'erreurs d'interprétation relativement à la structure des fibres de cellulose. Pour éviter ces erreurs, il convient de travailler d'abord avec une très faible intensité du faisceau d'électrons, puis d'augmenter progressivement celle-ci en observant le diagramme.

Considérations sur le diagramme solidité-étirement de fils de cellulose isotropes, d'après la relation théorique entre anisotropie de gonflement, orientation et solidité. I. Fils de divers degrés de gonflement; HERMANS P. H. (*Kolloïd Z.*, 1939, **89**, 344-348). — Etablissement et application d'une relation théorique entre l'anisotropie de gonflement et la solidité à l'étirement d'une part, l'anisotropie de gonflement et le « degré caractéristique d'étirement ». On constate pour les fils gonflés un accord quantitatif satisfaisant entre les courbes théoriques et expérimentales. Jusqu'à un degré d'étirement de 2,5. la solidité est inversement proportionnelle au carré du sinus de l'angle moyen d'orientation des micelles; pour des étirements plus considérables, la solidité augmente plus rapidement que la théorie ne le fait prévoir. — **Id. II. Fils de diverses préparations;** HERMANS P. H. et PLATZEK P. (*Ibid.*, 349-354). — Pour un fil donné, il existe une relation constante entre l'anisotropie de gonflement Q et le degré caractéristique d'étirement v_t. Le comportement de chaque courbe Q-v_t est lié au mode de tissage des fils isotropes de xanthogénate et aux conditions dans lesquelles a été effectuée la transformation du sol en gel. Les courbes Q-v_t s'aplatissent lorsque la teneur en cellulose du gel diminue. Il s'ensuit que du mode de fabrication d'un fil dépend son comportement à la déformation et, par suite, en dérivent ses propriétés particulières lors du gonflement. Celles-ci sont constantes pour un fil donné, dans des conditions déterminées de coagulation.

Etude au moyen des spectres de rayons X du processus d'orientation de fils isotropes de cellulose lors de l'étirement; HERMANS P. H., KRATKY O. et TREER R. (*Kolloïd Z.*, 1941, **96**, 30-38). — On a suivi au moyen des rayons X l'orientation des micelles lors de l'étirement de fils isotropes d'hydrates de cellulose de différents degrés de gonflement. Le processus d'orientation pour les fils séchés à l'air en fonction du degré d'étirement est en accord avec les recherches antérieures de Hermans, Kratky et Platzek. La comparaison de fils de différents degrés de gonflement montre que l'orientation lors de l'étirement est d'autant plus rapide que le degré de gonflement est plus élevé. Ce résultat avait déjà été obtenu par Hermans et ses collaborateurs à partir de mesures d'anisotropie de gonflement et d'anisotropie optique sur ces mêmes hydrates de cellulose. Les résultats des spectres de rayons X et ceux des mesures d'anisotropie optique sont en accord.

La structure fine et le mécanisme de déformation de l'hydrate de cellulose. XVII. L'orientation en fonction du degré d'étirement et du degré de gonflement; HERMANS P. H. (*Kolloïd Z.*, 1941, **96**, 38-41). — L'auteur a vérifié la règle selon laquelle par étirement de fils isotropes de cellulose de différents degrés de gonflement, l'orientation moyenne est toujours la même fonction du degré d'étirement caractéristique. Il a utilisé pour cette vérification les spectres de rayons X. Pour des substances particulièrement gonflées et dont le degré d'orientation est peu élevé, on observe des écarts qui n'ont pas grand sens; pour des degrés d'étirement élevés, on constate pour tous les degrés de gonflement un accord quantitatif.

La structure supra-moléculaire de la cellulose; KRATKY O. (*Kolloïd Z.*, 1941, **96**, 301-310). — L'auteur expose les différentes conceptions relatives à

l'état de dispersion de la cellulose dans les solutions de xanthogénates ; on trouve que dans le traitement industriel, après la xanthogénation, il reste encore des micelles d'alcalicellulose. L'hypothèse de la formation de supramolécules de cellulose permet d'expliquer la structure de la cellulose reprécipitée. Influence de la déformation de fibres d'hydrates de cellulose (à l'état sec ou gonflé) sur le diagramme. Détermination statistique de la grandeur des molécules.

La structure des fibres de collagène; Küntzel A. (*Kolloïd Z.*, 1941, **96**, 273-284). — Conférence résumant les travaux concernant la structure des fibres de collagène d'après les diagrammes de rayons X, en relation avec la longueur de la chaîne. Influence du gonflement du collagène dans les acides, sur la déformation de la structure. Réactions d'hydrolyse du collagène.

Préparation de fibres à partir de caséine; Küntzel A. et Doehner K. (*Kolloïd. Beihefte*, 1940, **52**, 1-44). — Pour la préparation de fibres, la précipitation de la caséine à partir de lait écrémé par précipitation par des acides tels que SO_4H_2 ne présente pas d'avantage ; un excès d'acide est nuisible. Au contraire, on obtient de meilleurs résultats en opérant au point isoélectrique par addition de SO_4Na_2. De même, l'addition de SO_4Na_2 améliore la qualité des fibres et abrège la durée de mûrissement de la solution que l'on passe à la filière. Le lait épaissi dans le vide ne peut donner de fibres de même que le lait sec en suspension ou dissous dans l'eau. La caséine, précipitée par des alcalis, ne donne pas non plus de fibres. Courbes d'étirage et de double réfraction d'un fil de caséine en fonction de la charge ; elles sont analogues à celles de la laine naturelle. Les fibres de caséine ne donnent pas de diagrammes de rayons X, même lorsqu'on les étire.

La structure des fibres de laine; Elöd E. (*Kolloïd Z.*, 1941, **96**, 284-301). — Lorsqu'on fait agir Hg ou Ag dans l'eau sur la laine, l'α-kératine reste intacte. En milieu alcalin, le diagramme de rayons X de l'α-kératine présente un grand désordre. Les agents acides ou oxydants tels que SO_3HNa, ClH, SO_4Ag_2, NO_3Ag, $(NO_3)_2Hg$, O_2H_2 produisent une désagrégation de la molécule ; il s'en suit un nouveau diagramme de la laine appelé diagramme de *d*-kératine, analogue au diagramme de l'albumine d'œuf donné par Astbury et au diagramme de la β-kératine. On n'observe pas pratiquement de changements lorsque l'on traite par Hg de la laine placée dans l'eau ramenée au point isoélectrique, alors que lorsque l'eau est alcaline, la plasticité et l'élasticité de la laine à l'état humide varient. Si l'on fait bouillir longtemps la laine à p_H 1,3, on obtient de l'α- et de la *d*-kératines. La laine traitée par des acides forts perd son élasticité et sa plasticité. Le diagramme de la laine est caractéristique de la structure en lamelles.

La structure de la laine et sa réactivité; Elöd E., Nowotny H. et Zahn H. (*Kolloïd Z.*, 1941, **95**, 81-82). — Les auteurs montrent que les fibres de laine s'orientent en lames parallèlement à leur surface libre. Lorsqu'on traite la laine par Hg et OH_2 à 80° pendant 10 jours, le S de la cystine donne SHg avec Hg et l'on constate plus aisément l'orientation des fibres au moyen des rayons X.

Contribution à l'étude des phénomènes de vieillissement et de la grandeur des molécules complexes en chaîne en solution; Wehr W. (*Kolloïd Z.*, 1939, **88**, 290-318). — La diminution de viscosité avec le temps, observée pour les molécules en chaîne, dépend de la structure des molécules, selon qu'il s'agit de polymères de condensation comme les dérivés de la cellulose, de polymères non saturés contenant des radicaux vinyles comme le caoutchouc, de polymères saturés contenant des radicaux vinyles, comme les polymères d'acétate de vinyle et les polystyrols. Cette diminution s'observe pour les 2 premières catégories dans les conditions normales et en présence d'air. Ce vieillissement est irréversible, lié à la présence d'oxygène (action des peroxydes) et à celles d'antioxydants dont l'action neutralise celle de l'oxygène ou de peroxydes. Le vieillissement affecte les propriétés mécaniques des films de nitrocellulose qui s'améliorent lorsqu'augmentent la grandeur des molécules ; cette amélioration est plus notable lorsqu'on passe de molécules à faible P. M. à des molécules à P. M. moyen que lorsqu'on va de molécules à P. M. moyen à des molécules à P. M. élevé. Etude de la dénitration de la cellulose en fonction de la longueur de la chaîne.

Structure moléculaire des liquides; Stuart H. A. (*Kolloïd Z.*, 1941, **96**, 149-160). — Les hypothèses sur la structure des liquides sont basées sur les résultats obtenus par les spectres de rayons X, les mesures de constantes diélectriques, la double réfraction artificielle et le degré de dépolarisation, la structure fine de la dispersion, les spectres Raman et UV, le frottement interne, la répartition de la chaleur dans le liquide, etc. Des schémas sont proposés pour rendre compte de la structure de Cl_4C, de C_2H_5OH, de liquides dipolaires comme OH_2, de liquides quadrupolaires, de mélanges $OH_2.C_2H_5OH$.

Sur l'empêchement des changements de structure entre liquides ordinaires et liquides cristallins ainsi qu'entre les types de liquides cristallins; Weygand C. et Gabler R. (*Z. phys. Chem. B*, 1939, **44**, 69-74). — Le [*p*-isobutoxybenzol]-amino-1 azobenzol-4 naphtalène, qui fond à 106°, présente un point de trouble à 22°, si on le refroidit lentement. Mais si on le refroidit brusquement de l'état fondu à 0°, il reste optiquement isotrope. Si on le refroidit seulement à 8° (ou 16°), il devient trouble en quelques heures (ou quelques minutes) et présente le point d'éclaircissement normal à 22°. La raison de son isotropie à 0° par refroidissement brusque est sa viscosité considérable à cette température.

Sur les substances liquides cristallines les plus simples. Contribution à la morphologie chimique des liquides; Weygand C. et Gabler R. (*Z. phys. Chem. B.*, 1940, **46**, 270-275). — Les liquides cristallins les plus simples sont les acides para-*n*-alcoylbenzoïques, pour lesquels on discute une structure correspondant à la formule double. Pour les acides para-*n*-alcoxybenzoïques, on étudie la variation avec le nombre d'atomes de la chaîne latérale, des points fixes caractéristiques.

Sur les forces intermoléculaires et la viscosité des liquides; Harms H. (*Z. phys. Chem. B*, 1939, **44**, 14-40). — En faisant usage de certaines conceptions sur la transmission des « impulsions » dans les liquides, en particulier de la distinction entre les « transports d'impulsions » par chocs et la « conduction d'impulsion » par l'action mutuelle des forces intermoléculaires, qui croît en importance en même temps que l'association moléculaire, l'auteur interprète les résultats de mesures de viscosité sur un grand nombre de liquides. Une correspondance peut être établie entre la viscosité et la constitution moléculaire, dans les cas où l'on a une connaissance suffisante des forces émanant des molécules. Dans les liquides à association moléculaire stœchiométrique, on peut établir des relations quanti-

tatives entre la viscosité et le nombre, la grandeur et la stabilité des groupements de molécules associées. Pour les liquides purs à association non stoechiométrique, une interprétation semi-empirique de la viscosité paraît possible.

Sur la loi de Stefan. Contribution à la morphologie des liquides; Wolf K. L. et Klapproth K. (*Z. phys. Chem. B.*, 1940, **46**, 276-286). — Le rapport de la chaleur de vaporisation à l'énergie moléculaire superficielle totale, pour des mélanges liquides binaires, varie avec l'indice de coordination des molécules d'un constituant par rapport à celles de l'autre, Il dépend aussi de la relation entre la grandeur moléculaire et l'espace occupé par les particules constituant les liquides.

CINÉTIQUE ET ÉQUILIBRES CHIMIQUES. THERMOCHIMIE

Sur une méthode de détermination de la vitesse de dissociation de la vapeur de soufre; Reinhold H. et Schmitt K. (*Z. phys. Chem. B*, 1939, **44**, 98-108). — La conductibilité de SAg_2 dans une atmosphère contenant de la vapeur de S provenant d'une masse de S portée à une certaine température varie suivant les conditions dans lesquelles communiquent l'espace contenant SAg_2 et l'espace contenant S. Cet effet est lié à l'équilibre dissociation-recombinaison de la vapeur de S. Par un dispositif d'entraînement de la vapeur de S par un courant de N_2 vers un fil de SAg_2 on peut calculer les vitesses de dissociation et de recombinaison de la vapeur de S, à partir des mesures de conductibilité du fil de SAg_2.

Influence directive de germes sur les réactions. Observations relatives à l'oxydation du fer dans les solutions de sulfate ferreux; Nitschmann H. (*Helv. Chim. Acta.* 1938, **21**, 1609-1618). — En oxydant par l'air des suspensions d'hydrate ou de carbonate ferreux, on obtient des produits d'oxydation à haute dispersion, en particules allongées, constituées essentiellement par HOOFe γ. Si on ajoute des particules à des solutions de SO_4Fe diluées, elles y jouent le rôle de germes, elles s'accroissent et orientent la réaction d'oxydation de ces solutions par l'air. Le produit d'oxydation peut être, suivant le nombre de germes introduits, un hydroxyde de Fe(III) γ ou α ou leur mélange. Etant donné que les solutions diluées de SO_4Fe transforment l'hydroxyde de Fe(III) γ en hydroxyde α, le rapport des vitesses respectives de l'accroissement des germes individuels d'hydroxyde γ et de sa transformation superficielle en hydroxyde α règle la proportion des hydroxydes γ et α dans le produit final. Les hydroxydes ainsi obtenus ont une structure spécifique, caractérisée comme forme somatoïde (particules à structure orientée, mais non limitées par des faces cristallines planes). (Allemand.)

La décomposition thermique de l'éthane aux pressions élevées; Theile H. (*Z. phys. Chem. B*, 1939, **44**. 41-52). — On mesure l'augmentation de pression due à la décomposition en C_2H_4 et H_2, la pression initiale variant entre 1 et 10 atm. La constante de décomposition décroît quand la pression initiale augmente. En présence de CO_2 (5,5 volumes pour 1 de C_2H_6), la vitesse de décomposition à une température donnée est plus grande que sans CO_2, pour une même pression de C_2H_6. Cette vitesse diminue également si on augmente la pression initiale. Ces résultats confirment l'hypothèse d'après laquelle le point de départ de la partie des réactions de décomposition consistant en une chaîne de réactions est un choc de second ordre (L. Küchler et H. Theile, (*Z. phys. Chem. B*, 1939, **42**, 359). D'après le schéma de réactions en chaîne indiqué, on détermine les énergies d'activation de la décomposition en chaîne de l'éthane et de l'hydrogénation en chaîne de l'éthylène.

Sur la cinétique des polymérisations en chaînes. VIII. Réactions de ramification; Schulz G. V. (*Z. phys. Chem. B*, 1939, **44**, 227-247). — On a comparé les viscosités de solutions diluées de diverses fractions provenant d'un même polystyrène et correspondant à des degrés de polymérisation différents, cette comparaison étant répétée à partir de polystyrènes obtenus à diverses températures c'est-à-dire ayant des dégrés de polymérisation moyens différents. Les résultats s'interprètent en admettant que les molécules polymères ont un axe principal long, sur lequel s'insèrent des branches latérales courtes. La cinétique des réactions montre que la création des branches latérales se fait par paires, ainsi que les arrêts de croissance. Le degré de ramification augmente avec la température de polymérisation ; il est indépendant de la durée de la polymérisation, de la dilution et de la nature du solvant, et même de sa présence. Parmi les types possibles de ramification, celui des polystyrènes (appelé type α) ne peut conduire à des produits insolubles. Il diffère de la formation des réseaux, qui conduit à des produits au moins partiellement insolubles.

Sur la détermination du nombre de phases intermédiaires par lesquelles passe une réaction chimique; Kreulen D. J. W. et Ter Horst D. Th. J: (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1940, **59**, 1165-1179). — Afin d'obtenir une connaissance de la nature intime de la marche des réactions, il est important de savoir si les produits finaux sont formés directement ou en passant par des produits intermédiaires. Les auteurs exposent une méthode qui permet d'obtenir cette information dans le cas des réactions lentes. D'après la relation existant entre la concentration de la substance formée et le temps de réaction, on peut conclure si la substance en question est formée directement ou par une ou plusieurs phases intermédiaires. Les auteurs donnent le développement mathématique de la méthode générale et étudient quelques exemples de réactions en phase liquide : saponification de l'acétate d'éthyle, oxydation de HCO_2H par $Cr_2O_7K_2$ et SO_4H_2 et oxydation du glycérol par $Cr_2O_7K_2$ et SO_4H_2 ainsi que des réactions dans un système à 2 phases (solide-gaz et liquide-gaz). (Anglais.)

Le cours des processus chimiques auxquels des substances solides participent; Hüttig G. F. (*Kolloïd Z.*, 1941, **94**, 137-147). — Historique rapide de la conception philosophique et chimique des réactions entre corps solides. L'auteur montre comment la chimie colloïdale se place dans la chimie moderne. Cas généraux des réactions : A (solide) $+ B$ (solide) $\rightarrow$ AB (solide) et A (solide) $+ B$ (gazeux) $\rightarrow$ AB (solide).

Les espèces de réactions chimiques et leur systématique. II, Communication récapitulative sur le cours des processus chimiques dans lesquels interviennent des substances solides; Hüttig G. V. (*Kolloïd. Z.*, 1941, **94**, 258-284).

Considérations théoriques sur la relation entre l'explosion et les régions d'inflammation; Dijksman A. J. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1940, **59**, 857-871). — L'auteur distingue l'explosion de l'inflammation. La forme des régions d'inflammation (avec la pression et la composition du mélange comme variable) est discutée pour les mélanges gazeux possédant une région d'inflammation aux basses pressions et une région thermique d'inflammation aux hautes pressions

($H_2.O_2$, $CO.O_2$, $CH_4.O_2$). D'après les expériences concernant l'influence d'une étincelle sur la forme de la région d'inflammation, et l'influence de la température sur la position des limites d'explosion, l'auteur déduit la forme générale de la région d'explosion. Il montre ensuite que les indentations dans la région d'explosion peuvent parfois apparaître à la place des régions d'inflammation thermique et à basse pression. Les secondes limites de pression ont été effectivement trouvées avec les mélanges O_2H_2 et H_2-air ; la seconde limite de pression trouvée par Lavrov et Béstchastny pour les mélanges CH_4-air doit être due à des effets secondaires. On ne peut rendre compte des régions d'inflammation par une seule théorie, bien que tous les cas soient des exemples de réactions de chaîne. En effet, les réactions sont caractérisées dans la région d'inflammation thermique par une relation normale entre la température et la vitesse de réaction, tandis que cette relation est anormale dans la région d'inflammation à basse pression ; une seule théorie ne peut donc rendre compte de ces séries de faits. On donne une explication de l'association entre explosion et inflammation. (Anglais.)

Contribution à l'étude des flammes d'hydrocarbures. Propane et acétylène ; Poll van der J. et Westerdijk T. (*J. Physique*, 1940 (8), **1**, 359-367). — On a adapté la méthode de renversement des raies à la mesure de températures atteignant 2500 à 3000° et cela à 5° près. En ce qui concerne les propriétés particulières de la flamme oxy-propane on a remarqué : son rendement calorifique primaire élevé, sa température relativement basse ; la composition favorable des gaz de combustion primaire pour certaines applications et la faible vitesse à laquelle elle se propage. Ces diverses propriétés permettent d'élever la quantité d'oxygène primaire admise, ce qui augmente la puissance thermique des brûleurs et ouvre un vaste champ d'applications au propane.

Une nouvelle méthode pour la comparaison de l'action extinctrice de diverses substances solides finement divisées sur les mélanges gazeux explosifs ; Jorissen W. P., Snijders H. G. et Vink H. J. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1940, **59**, 957-962). — Description d'une méthode pour la comparaison des concentrations pour lesquelles des substances solides sous forme de nuages de poussière peuvent empêcher une explosion dans des mélanges gazeux explosifs. Les résultats obtenus avec un certain nombre de substances sont donnés dans le mémoire. (Anglais.)

Sur la relation entre les limites d'extinction des flammes stationnaires et des limtes d'explosions ternaires ; Verbrugh A. J. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1940, **59**, 983-1020). — On a évolué les limites d'extinction des flammes de H_2, de CO et de CH_4 dans des mélanges de O_2 avec N_2,CO_2 ou l'argon, des quantités variables du gaz extincteur étant ajoutées au gaz combustible. On a déterminé de la même façon les limites d'extinction de NH_3 gazeux en employant comme gaz extincteurs N_2 et A. Des recherches semblables ont été faites avec les flammes dites « flammes inversées » dans lesquelles on fait brûler des mélanges $O_2.N_2$ dans des mélanges de H_2 et N_2. Comme les limites d'explosion des systèmes ternaires H_2-O_2-N_2, H_2-O_2-CO_2, H_2-O_2-A et CO-O_2-N_2 étaient déjà connues, on a déterminé seulement les limites d'explosion des systèmes ternaires suivants : CO-O_2-CO_2, CO-O_2-A, CH_4-O_2-N_2, CH_4-O_2-CO_2, CH_4-O_2-A, NH_3-O_2-N_2, NH_3-O_2-A. Les limites d'extinction et d'explosion ont été comparées. On a trouvé une méthode pour construire à partir des courbes de limite d'explosion des courbes représentant les limites d'extinction correspondantes. (Anglais.)

Relation entre l'émission thermique des oxydes blancs et l'effet photoélectrique de surfaces métalliques sensibilisées ; Skaupy F. (*Kolloïd Z.*, 1941, **94**, 65). — L'auteur montre d'après les courbes de pouvoir émissif d'oxydes blancs (Al_2O_3, ZrO_2) en fonction de la température et concernant des oxydes en grains de différentes grosseurs, que pour une même température, on trouve une longueur d'onde d'autant plus élevée que les grains sont plus fins. Ce phénomène est analogue à celui qu'on observe pour l'effet photoélectrique sélectif de surfaces métalliques et cette similitude tient à ce que le processus primaire de l'émission est une absorption lumineuse.

Activation du « ferment » de l'hydroxyde de fer III amorphe aux rayons X par des traces de $(HO)_2Cu$. Hydrates d'oxyde et oxydes amorphes et cristallisés ; Krause A., Turowska A. et Kwintkiewiczowna L. (*Ber. dtsch chem. Ges.*, 1939, **72**, 637-642). — Les mélanges de catalyseurs : hydroxydes de fer III, de CuII et de Mg sont des ferments d'oxydation inorganiques très actifs, qui agissent aussi bien comme catalase que comme peroxydase. C'est ainsi que OCu ou $(HO)_2Cu$ est pratiquement inactif, mais mélangé à l'hydroxyde ferrique amorphe il catalyse par exemple l'oxydation de HCOOH par O_2H_2. Les auteurs ont étudié systématiquement cette réaction d'oxydation en le catalysant successivement par : l'orthohydroxyde ferrique seul, le mélange des hydroxydes de Fe et de Cu dans les proportions suivantes : hydroxyde de Fe/hydroxyde de Cu = 1/0,00001 puis 1/0,0001 puis 1/0,001 puis 1/0,1 et enfin par de petites proportions d'hydroxyde de Cu seul.

Les propriétés des alliages cuivre-nickel dans la catalyse de la décomposition de l'acide formique ; Rienäcker G. et Bade H. (*Z. anorg. Chem.*, 1941, **248**, 45-51). — Etude systématique de l'activité catalytique des alliages cuivre-nickel, en fonction de la composition des cristaux mixtes, sur la décomposition de l'acide formique, à 150° :

$$HCO_2H = H_2 + CO_2$$

L'activité du nickel est élevée, celle du cuivre très faible ; celle des alliages intermédiaires reste faible jusqu'à 70 0/0 de nickel et augmente à partir de cette teneur pour atteindre celle du nickel pur.

La décomposition de l'acide formique en phase gazeuse sur les cristaux mixtes cuivre-platine en relation avec la composition et l'arrangement atomique de l'alliage ; Rienacker G. et Hildebrandt H. (*Z. anorg. Chem.*, 1941, **248**, 52-64). — Etude de la décomposition catalytique de l'acide formique, à 160° et 180° ;

$$HCO_2H = H_2 + CO_2$$

en présence d'alliages platine-cuivre. L'activité du platine est supérieure à celle du cuivre et celle des alliages augmente progressivement du cuivre au platine ; l'énergie d'activation reste égale à celle du platine (6,5 kcal) pour les alliages contenant de 100 à 44 0/0 de platine puis elle augmente pour une teneur plus forte en cuivre (22,3 kcal). Relations entre le pouvoir catalytique et la structure de l'alliage.

Contribution à l'étude du chromite de cuivre comme catalyseur de la combustion de l'oxyde de carbone ; Ladisch R. et Simon A. (*Z. anorg Chem.*, 1941, **248**, 137-151). — Par décomposition thermique du sel complexe :

$$\left[Cu\begin{matrix}(CrO_4)_2\\(NH_3)_2\end{matrix}\right](NH_4)_2$$

on obtient un chromite de cuivre possédant la constitution d'une substance saline. Etude du pouvoir catalytique de ce corps sur l'oxydation de l'oxyde de carbone entre 20° et 240° C. L'activité est maximum entre 150° et 200°. On a également étudié l'activité catalytique du dichromate de cuivre sur la même réaction.

Détermination spectroscopique des équilibres d'association ; Kempter H. et Mecke R. (*Z. phys. Chem. B.*, 1940, **46**, 229-241). — Sur l'exemple du phénol en solution dans Cl_4C, on montre que des mesures photoélectriques d'absorption, faites sur la bande de OH, $\lambda = 9680$ Å, permettent une étude quantitative très précise de l'équilibre d'association des composés comportant des groupes OH. L'équilibre satisfait à la loi d'action de masses, et correspond, dans l'ensemble du domaine de concentrations étudié, à une réaction d'addition bimoléculaire $Ph + Ph_n \rightleftarrows Ph_{n+1}$. La constante d'équilibre est indépendante de n. Le nombre des molécules Ph_n ayant pour degré d'association n est $\alpha_n = n\alpha(1-\sqrt{\alpha})^{n-1}$, α étant le nombre de molécules simples *Ph*. Le coefficient d'extinction pour la bande due à la liaison aromatique CH, suit la règle des mélanges : $\varepsilon = A\alpha + B(1-\alpha)$.

Les réactions chimiques aux températures élevées ; Boutaric A. (*L'Industrie Chimique*, 1941, **28**, 142-144 et 166-169).

Sur la calorimétrie des solutions aqueuses de quelques sels de sodium, de potassium et d'ammonium ; Perreu J. (*C. R.*, 1941, **212**, 442-444). — L'auteur a effectué, à la température ordinaire, la thermochimie des solutions aqueuses binaires de : NO_2Na, PO_4H_2Na, $2OH_2.CO_3K_2.1{,}5OH_2$ et $Cr_2O_7(NH_4)_2$. CO_3K présente en solution concentrée des particularités intéressantes. Les trois autres sels obéissent aux règles précédemment énoncées (*Ibid.*, 1940, **211**, 136 et 182) quant aux variations des chaleurs de dissolution et de dilution.

Les chaleurs de dissolution des métaux des terres rares ; Bommer H. et Hohmann E. (*Z. anorg. Chem.*, 1941, **248**, 357-372). Mesure de la chaleur dégagée par la solubilisation des métaux des terres rares dans l'acide chlorhydrique en présence de chlorure de potassium.

Les différents métaux ont été préparés par réduction des chlorures correspondants au moyen du potassium. Les déterminations calorimétriques relatives à leur solubilisation permettent d'établir une courbe des chaleurs de dissolution ; la plus forte est celle du lanthane, la plus faible celle du lutécium ; elles décroissent régulièrement de celui-là à celui-ci dans l'ordre des numéros atomiques croissants.

Chaleurs moléculaires, chaleurs de fusion, chaleurs de transformation des gaz condensés CD_4 et CH_3D ; Clusius K. et Popp L. (*Z. phys. Chem. B.*, 1940, **46**, 63-81). — Au moyen d'un appareil spécial à évaporation d'hydrogène, on peut mesurer l'énergie de gaz condensés, à des températures descendant jusqu'à 10° K, en utilisant de petites quantités de substance (à partir de 0,06 mol.). On a déterminé pour CH_3D et CD_4, et on a comparé avec celles de CH_4) les constantes suivantes : pression au point triple, température de fusion, chaleur de fusion, températures de transformation et chaleur de transformation. A la différence de CH_4, CH_3D et CD_4 possèdent deux températures de transformation. La transformation II → III de CH_3D et CD_4 comporte la formation d'une modification biréfringente, tandis que la transformation I → II commune aux 3 corps CH_4, CH_3D et CD_4 n'a pas d'effet optique sensible. L'existence de 2 transformations doit être la propriété normale de la molécule de méthane, l'absence de la transformation inférieure II → III dans CH_4 étant due vraisemblablement à la valeur trop élevée de l'énergie de zéro.

Températures et chaleurs de transformations des sulfhydrates et sélénhydrates alcalins ; Teichert W. (*Z. anorg. Chem.*, 1941, **247**, 113-123). — Un précédent travail a montré que les sulfhydrates et sélénhydrates alcalins existent sous deux variétés possédant la symétrie cubique type ClNa à haute température et une symétrie hexagonale rhomboédrique à basse température.

Les températures et les chaleurs de transformation trouvées sont :

SHNa	$t = 85°$	$Q_{(kcal/mol)} = 0{,}7$
SHK	180°	$0{,}5^5$
SHRb	130°	0,4
SeHNa	86°	0,7
SeHK	175°	$0{,}4^5$
SeHRb	147°	$(0{,}2^5)$

Sur la théorie des « transformations par rotation » ; Schäfer K. (*Z. phys. Chem. B*, 1939, **44**, 127-162). (Voir aussi *Z. phys. Chem. B*, 1939, **42**, 380). — En partant de la conception de couples de « rotateurs » ayant une orientation commune, la considération du champ interne permet d'établir une théorie des « transformation par rotation » à laquelle on relie divers phénomènes : valeurs anormales de la chaleur moléculaire dans certains domaines de température, changements de propriétés physiques au passage d'un « point de transformation », hystérésis thermique de ce point de transformation, changement du point de transformation inférieur du méthane lourd par addition de méthane léger, etc.

Sur l'entropie de mélange dans des systèmes comportant des composés à longue chaîne et son explication statistique (communication préliminaire) ; Meyer K. H. (*Z. phys Chem. B*, 1939, **44**, 383-391). Dans tous les systèmes étudiés formés d'un constituant volatil et d'un constituant à longue chaîne, l'entropie de mélange est plus grande que l'entropie de mélange idéal. Une explication statistique de ce fait est basée sur la considération des possibilités d'arrangement des longues chaînes dans un milieu à molécules sphéroïdales, ces possibilités différant suivant la concentration relative des deux sortes des molécules.

La notion de « liquide à structure fixée », dérivant de considérations sur la décomposition de la fonction thermodynamique d'état, pour des liquides normaux et pour des liquides formés de polymères à poids moléculaire élevé ; Ueberreiter K. (*Z. phys Chem. B.*, 1940, **46**, 157-164). — On peut décomposer l'énergie et l'entropie des liquides normaux, en considérant les parties qui correspondent respectivement à la position et à l'orientation moyennes des molécules, à l'agitation thermique autour de ces valeurs moyennes, et aux vibrations intramoléculaires. Pour l'entropie en particulier, on écrira :

$$S = S_{\text{lieu + orientation}} + S_{\text{température}} + S_{\text{vibrations}}$$

Par refroidissement, la partie S_{LO} ne varie plus sensiblement à partir du point de passage à l'état vitreux, de sorte qu'elle constitue la partie de l'entropie qui subsiste au zéro absolu. Pour des liquides à molécules très polymérisées, on doit distinguer, en ce qui concerne les positions et orientations et l'agitation ther-

mique, entre les molécules monomères constituant chaque molécule polymère et ces molécules polymères ; on écrit :

$$S = S_{LO}^{micro} + S_{Tempér.}^{micro} + S_{LO}^{macro} + S_{Tempér.}^{macro} + S_{Vibr.}.$$

Si le degré de polymérisation est très grand, les parties correspondant à la macrostructure deviennent négligeables et on peut considérer que :

$$S = S_{LO}^{micro} + S_{Temp.}^{micro} + S_{Vibr.}.$$

Ces considérations expliquent que la température de passage à l'état vitreux dépende de la mobilité des éléments constituant les molécules monomères, que cette température s'élève d'abord rapidement, par accroissement du poids moléculaire pour rester ensuite à peu près constante, et qu'elle correspond à un changement du coefficient de dilatation.

Recherches système ternaire : $CO(NH_2)_2$-SO_4Ca-OH_2 ; Uno S. (*J. Soc. Chem. Ind. Japan*, 1940, **43**, 273 B-274 B). — Etude des isothermes de solubilité du système ternaire :

$CO(NH_2)_2$-SO_4Ca-OH_2 entre 0° et 70°. (Anglais.)

Sur le système chlorure de cobalt (2)-chlorure d'ammonium-ammoniaque ; Chatelet M. (*J. Chim. Phys.*, 1941, **38**, 23-29). — L'auteur étudie le cas des précipitations partielles des ions Co^{++} dans certaines régions de concentration en ammoniaque. Pour une concentration donnée en ammoniaque, la concentration du cobalt subsistant en solution est proportionnelle à la concentration du $ClNH_4$ présent dans cette solution. Mais cette fonction linéaire dépend aussi de la concentration initiale en $ClNH_4$.

PHOTOCHIMIE. PHOTOGRAPHIE

R. E. Liesegang, photochimiste; Schaum K. (*Kolloid Z.* (Jubilé de Liesegang), 1939, **89**, 124-128).

Recherches photochimiques dans l'ultra-violet de Schumann. VIII. Décomposition photochimique de l'éthane ; Faltings K. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1939. **72**, 1207-1215). — Description et schéma de l'appareillage employé (appareil de Kreislauf). La source lumineuse utilisée est la lampe à xénon avec ses 2 longueurs d'onde de résonance ; 1470 Å et 1295 Å. Les réactions de décomposition de l'éthane sont les suivantes ;

$$C_2H_6 + h\nu = C_2H_5 + H$$
$$C_2H_6 + h\nu = C_2H_4 + H_2$$
$$C_2H_6 + h\nu = 2CH_3$$

Puis le radical méthyle se comporte comme suit :

$$CH_3 + CH_3 = C_2H_4 + H_2 \quad (56\ 0/0)$$
$$CH_3 + CH_3 = C_2H_2 + 2H_2 \quad (20\ 0/0)$$
$$CH_3 + CH_3 = C_2H_6 \quad (20\ 0/0)$$

La réaction photochimique entre le chlore et le chloral; Alexander W. A. et Schumacher H. J. (*Z. phys. Chem B*, 1939, **44**, 57-68). — La chloruration photochimique du chloral par rayonnement homogène de 4358 Å est à peu près quantitativement représentée par $CCl_3CHO + Cl_2 + h\nu = CCl_4 + CO + ClH$. Son coefficient de température entre 70 et 90° est 1,24 par 10°. Sa vitesse est représentée par l'équation :

$$-\frac{d[Cl_2]}{dt} = k[J_{abs}]^{1/2}[Cl_2],$$

où J_{abs} est le pourcentage d'énergie lumineuse absorbée. C'est une réaction en chaîne suivant le mécanisme : $Cl_2 + h\nu = 2Cl$; $Cl + CCl_3CHO = CCl_3CO + ClH$; $CCl_3CO + Cl_2 = CCl_4 + CO + Cl$. La rupture des chaînes se fait suivant : $2CCl_3CO = C_2Cl_6 + 2CO$.

L'oxydation photochimique du chloral, sensibiliées par le chlore ; Alexander W. A. et Schumacher H. J. (*Z. phys. Chem. B*, 1939, **44**, 313-326). — L'oxydation du chloral par O_2 en présence de Cl_2, sous l'influence d'un rayonnement homogène de 4358 Å, est représentée dans l'ensemble par $2CCl_3CHO + O_2 = 2COCl_2 + 2ClH + 2CO$. Son coefficient de température est 1,14 par 10°. Sa vitesse est représentée par l'équation $-\frac{d[CCl_3CHO]}{dt} = k\,[J_{abs}]$, où J_{abs} est le pourcentage d'énergie lumineuse absorbée. C'est une réaction en chaîne suivant le mécanisme probable : $Cl_2 + h\nu = 2Cl$; $Cl + CCl_3CHO = CCl_3CO + ClH$; $CCl_3CO + O_2 = P$ (peroxyde de $CCl_3CHO.O_2$ de constitution non déterminée) ; $P \rightarrow COCl_2 + CO + ClO$; $ClO + CCl_3CHO = COCl_2 + CO + ClH + Cl$, la rupture de la chaîne se produisant probablement au stade du peroxyde P, par un mécanisme non connu.

La réaction photochimique entre le brome et le chloral ; Klug H. et Schumacher H. J. (*Z. phys. Chem. B.*, 1940, **47**, 67-92). — On étudie la réaction entre 70 et 90° C. Les principaux produits de la réaction sont CO, BrH, CCl_3Br, $COBr_2$ et $CHCl_3$. La réaction est une réaction en chaîne dont on calcule le rendement quantique, d'après la mesure de l'intensité lumineuse absorbée, et on indique le coefficient de température (1,57 par 10°). La vitesse de dégagement de CO au début correspond à la formule : $\frac{d[CO]}{dt} = K[Jabs]^{1/2}[CCl_3CHO]$, où [Jabs] est le pourcentage d'énergie lumineuse absorbée.

Formation photochimique du trichloro-bromométhane à partir de brome et de chloroforme ; Braunwarth V. et Schumacher H. J. (*Kolloid Z.*, 1939, **89**, 184-194). — La suite des réactions est la suivante :

$$Br_2 + h\nu \rightarrow Br_2^*$$
$$Br_2^* + M \rightarrow Br + Br + M$$
$$Cl_3CH + Br \rightarrow Cl_3C + HBr$$
$$Cl_3C + Br_2 \rightarrow Cl_3CBr + Br$$

On observe l'action inhibitrice de BrH qui tend à donner la réaction :

$$Cl_3C + BrH \rightarrow Cl_3CH + Br$$

La réaction suivante est également inhibitrice :

$$Cl_3CBr \xrightarrow{+Br} Cl_3C + Br_2$$

Les parois ont tendance à favoriser la recombinaison des atomes de Br en molécules Br_2. Etude cinétique de cette suite de réactions et de leur variation avec la température. Calcul de l'énergie d'activation.

Recherches comparatives sur la décomposition de l'azométhane par les rayons X et par la lumière ultra-violette ; Günther P. et Gebert F. (*Z. phys. Chem. B*, 1939, **44**, 203-208). — La photolyse a porté sur des mélanges en proportions diverses d'azométhane et de xénon. Avec les rayons X, le rendement de décomposition, mesuré par la pression gazeuse

restante après exposition au rayonnement et condensation de l'azométhane et du xénon par l'air liquide, est indépendant de la proportion initiale des deux gaz, tant que le rapport des pressions partielles xénon/azométhane est inférieur à 3/1 ; pour les valeurs plus élevées de ce rapport, le rendement diminue. Avec l'éclairement ultra-violet (3670 Å), aucune diminution de rendement ne se produit, même pour des rapports xénon/azométhane allant jusqu'à 11/1. Ces faits sont en relation avec le mécanisme de l'excitation, qui est différent pour les deux sortes de rayonnement.

Sur l'influence de la lumière sur les solutions cellulosiques ; Steurer E. (*Z. phys. Chem. B.*, 1940, **47**, 127-154). — On a étudié la dégradation par la lumière de la méthylcellulose en solution dans le dioxane, en particulier l'abaissement de la viscosité, en relation avec l'absorption de lumière et la teneur en groupes terminaux. Les forces de liaisons altérées par la lumière sont celles de liaisons par l'oxygène, parmi lesquelles, outre les liaisons glucosidiques normales en 1-4, on doit considérer des liaisons en réseaux. L'importance relative des scissions de ces deux sortes de liaisons n'est pas encore établie.

L'argent dans le processus photographique ; Schaum K. (*Kolloïd Z.* (Jubilé de Liesegang), 1939, **89**, 211-214). — Action des révélateurs et fixateurs sur les germes et les grains cristallins d'Ag ; étude du passage du germe à Ag cristallin.

Recherches sur la photoactivité des substances solides. IX ; Hedvall J. A., Borgström G. et Cohn G. (*Kolloïd. Z.*, 1941, **94**, 57-64). — Etude des actions chimiques possibles sur un cristal par absorption de lumière ; modification chimique, sensibilisation, modification de l'activité superficielle, On a particulièrement examiné ce dernier phénomène et on l'a appliqué à SCd en mesurant les modifications de son pouvoir adsorbant vis-à-vis des phtaléines en fonction de l'irradiation ; les résultats indiqueraient que les variations de propriétés superficielles de SCd tiennent au mode de liaison du soufre. Les propriétés de SCd vis-à-vis d'autres matières colorantes sont analogues et permettent de faire de nouvelles hypothèses sur l'orientation des molécules.

Germes chimiques produits dans l'iodure d'argent ; Lüppo-Cramer (*Kolloïd Z.*, 1941, **94**, 184-188). — Après un éclairage préalable, on observe sur des plaques de gélatine à l'iodure d'argent la formation de germes d'Ag, par action d'une solution fortement diluée et hydrolysée de Cl_2Sn. Il s'agit d'un processus analogue à la solarisation de BrAg. Cet iodure d'argent a une grande sensibilité vis-à-vis des matières colorantes alors que des couches de IAg pures ne peuvent être sensibilisées.

SOLUTIONS. MÉLANGES LIQUIDES

La relation entre la solubilité et le poids moléculaire. (Sur la solubilité des substances macromoléculaires. VIII) ; Schulz G. V. et Jirgensons B. (*Z. phys. Chem. B.*, 1940, **46**, 105-136). — L'addition d'un non-solvant (précipitant) à une solution d'un corps macromoléculaire provoque en général la séparation en 2 phases liquides avec établissement d'un équilibre des concentrations des corps considérés dans les 2 phases, qui est représenté par l'équation : $lnC = lnC_B + \frac{P(A+B\gamma)}{RT}$, dans laquelle C = concentration du corps dans la solution, C_B = sa concentration dans la phase précipitée, P = degré de polymérisation du corps, γ = concentration du précipitant. Pour les systèmes nitrocellulose-acétone-eau, triacétylamidon-chloroforme-éther, polystyrène-benzène-méthanol et ester polyméthacrylique-benzène-cyclohexane, on a vérifié la validité de l'équation approchée : $lnC = lnK + \frac{P(A+B\gamma)}{R\delta}$, dans laquelle C_B, peu accessible à la mesure, mais peu variable, est remplacé par une constante K, et où T est remplacé par une fonction δ de la température. Les systèmes étudiés sont des systèmes ternaires comportant un domaine de non miscibilité ; on étudie la façon dont ce domaine varie avec le poids moléculaire du constituant macromoléculaire.

Sur la manière de traiter, en vue de l'enseignement, les lois des solutions idéalement diluées ; Wagner C. (*Z. phys. Chem. B.*, 1940, **46**, 379-386).

Construction d'une théorie des solutions. III. Etude des courbes de tension de vapeur en relation avec les changements de volume résultant du mélange et les chaleurs de mélange ; Fredenhagen K. et Tramitz E. (*Z. phys. Chem. B.*, 1940, **46**, 313-378). — L'échange d'énergie thermique entre les molécules des deux constituants, admis par H. Frahm (*Z. phys. Chem. A.*, 1939, **184**, 399), ne peut expliquer les abaissements de tension de vapeur. Ceux-ci ne peuvent résulter que de processus liés à une diminution de l'énergie libre des 2 constituants, en particulier changements de volume par dilution réciproque, réactions chimiques, changements des forces intermoléculaires. Si le volume et l'énergie d'un mélange résultent additivement du volume et de l'énergie des constituants, les courbes de tension de vapeur et le partage entre phases liquide et gazeuse correspondent à des fonctions linéaires des concentrations moléculaires des constituants dans le mélange. Dans le cas, plus général, d'écarts à l'additivité, les fonctions précédentes dépendent non seulement des concentrations moléculaires, mais aussi des processus physiques et chimiques qui causent ces écarts, et elles permettent de calculer les changements de volume, les chaleurs de mélange et d'établir les courbes de tension de vapeur. On donne, dans le cas de réactions monomoléculaires entre constituants, la forme de ces fonctions, qui est valable pour l'ensemble du domaine de concentrations. On n'a pas encore pu établir explicitement les formules correspondant au cas où interviennent des changements des forces intermoléculaires. Les formules représentant les courbes de tension de vapeur permettent aussi de représenter les abaissements de tension de vapeur et les répartitions entre phases. Le coefficient de répartition L est le produit de 2 facteurs L_Z, dépendant des forces intermoléculaires, et L_R, dépendant des réactions chimiques.

Remarques sur les publications de Fredenhagen K. « Construction d'une théorie des solutions » ; (*Z. phys. Chem. B.*, 1938, 40, 51) ; et de Fredenhagen K. et Tramitz E. Construction d'une théorie des solutions. III. ; (*Z. phys. Chem. B.*, 1940, 46, 313) ; Bodenstein M. Bonhoeffer K. F. et Joos G. (*Z. phys. Chem. B.*, 1940, **47**, 288-290).

Les théories de la pression osmotique ; Metcalf W. V. (*Kolloïd Z.*, 1941, **94**, 157-161). — Discussion des 4 objections suivantes de Thiel à la théorie d'équilibre des pressions de la pression osmotique : (1) l'introduction de la substance dissoute ne provoque pas toujours une augmentation de volume comme l'admet la théorie ; (2) la théorie est superflue, car les phénomènes d'osmose peuvent être expliqués par la théorie

des membranes sans faire intervenir un équilibre de pression; (3) la théorie fait intervenir des pressions qu'on ne peut mesurer directement; (4) les hypothèses concernant le passage du solvant dans la membrane n'expliquent pas le passage dans un sens ou dans l'autre du solvant. Exposé de 3 théories admettant le passage du solvant à travers la membrane et discussion avec des exemples; l'auteur montre que chacune de ces théories est en accord avec la sienne, dite d'équilibre des pressions et que cette dernière est indispensable pour donner une signification cinétique de la pression osmotique.

Pression osmotique et action de membrane; Thiel A. (*Kolloid Z.*, 1941, **94**, 348-349). — Réponse à un mémoire de Metcalf sur les théories de la pression osmotique; les résultats de Bigelow ne peuvent être opposés à la théorie de l'action de membrane.

Sur la détermination des masses ioniques par dialyse. II. Causes d'erreur de la méthode; Kiss A. et Acs V. (*Z. anorg. Chem.*, 1941, **247**, 190-204). — Etude des diverses causes d'erreur dans la méthode de détermination des masses ioniques par dialyse. La valeur des coefficients de dialyse à partir desquels celles-ci sont calculées dépend de la nature de la membrane.

Remarques sur les travaux de G. V. Schulz concernant la pression osmotique et l'état du solvant dans le système acétone-nitrocellulose; Boissonnas Ch. G. et Meyer K. H. (*Z. phys. Chem. B*, 1939, **44**, 392-396). — Critique des résultats de Schulz et de leur application au calcul de la chaleur de dilution et de l'entropie de dilution.

Sur la formule des tensions de vapeur aux hautes températures; Scheffers H. (*Z. phys. Chem. B*, 1939, **44**, 53-56).

L'étude de l'urée. I. Les propriétés hygroscopiques des substances solubles. Les tensions de vapeur des solutions saturées de sels; Sakai W. (*J. Soc. Chem. Ind. Japan*, 1940, **43**, 104 B-106 B). L'auteur a déterminé la tension de vapeur des solutions saturées des sels suivants : ClNa, SO_4K_2 et NO_3K et en a déduit l'équation donnant la variation de la tension d'équilibre des solutions saturées avec la température en vue de discuter la tendance qu'a le sel solide à absorber l'humidité à toute température. — **II. La tension de vapeur des solutions saturées d'urée;** Id. (*Ibid.*, 131 B). — Détermination de la tension de vapeur des solutions saturées d'urée aux températures comprises entre 18° et 50°. Les différences entre les résultats obtenus et ceux calculés par la loi de Raoult sont attribuées au fait que la solution concentrée d'urée n'est pas une solution idéale. (Anglais.)

La solubilité du bromure d'argent dans l'acide bromhydrique aqueux; Erber W. (*Z. anorg. Chem.*, 1941, **248**, 32-35). — Etablissement des courbes de solubilité du bromure d'argent dans des solutions aqueuses d'acide bromhydrique de concentrations progressivement croissantes à 0° et à 25°. Voici les valeurs extrêmes trouvées :

0°	46,5 0/0 BrH	$d_4^0 = 1{,}533$	2,68 0/0	BrAg
25°	46,4 0/0 —	$d_4^{25} = 1{,}520$	2,95 0/0	—
0°	14,7 0/0 —	$d_4^0 = 1{,}115$	0,018 0/0	—
25°	14,7 0/0 —	$d_4^{25} = 1{,}109$	0,030 0/0	—

Considérations thermodynamiques sur la constitution de la solution.

La solubilité de l'iodure d'argent dans l'acide iodhydrique aqueux; Erber W. (*Z. anorg. Chem.*, 1941, **248**, 36-44). — Etude du système IAg.IH.OH_2; établissement du diagramme d'équilibre en représentation triangulaire pour les températures de 0° et 25°. Les valeurs extrêmes trouvées sont les suivantes :

0°	66,0 0/0 IH	$d_4^0 = 2.796$	42,6 0/0	IAg
25°	66,0 0/0 —	$d_4^{25} = 2{,}794$	43,9 0/0	—
0°	11,6 0/0 —	$d_4^0 = 1{,}096$	0,248 0/0	—
25°	9,8 0/0 —	$d_4^{25} = 1{,}075$	0,093 0/0	—

La solubilité des halogénures d'argent dans les acides halogénés aqueux correspondants croît du chlorure à l'iodure en même temps que l'intensité de coloration de la liqueur obtenue. Considérations sur la constitution des solutions et sur la présence dans celles-ci des ions complexes : $[AgCl_4]^{3-}$, $[Ag_2Br_6]^{4-}$, $[Ag_2I_6]^{4+}$.

Sur la solubilité des sels et des mélanges de sels dans l'eau aux températures supérieures à 100°; Benrath A. (*Z. anorg. Chem.*, 1941, **247**, 147-160). — Détermination des courbes de solubilité des chlorures de strontium, de baryum, de cadmium, de manganèse, des bromures de strontium, de baryum, de cadmium, des sulfates de magnésium, zinc, nickel, cobalt, manganèse et de sodium au-dessus de 100°.

Les chaleurs de dissolution et de formation des chlorures anhydres des terres rares; Bommer H. et Hohmann E. (*Z. anorg. Chem.*, 1941, **248**, 373-382). — Description de la préparation des chlorures des métaux des terres rares. Vérification des points de fusion. Détermination des chaleurs de dissolution dans l'eau et des chaleurs de formation. Les chlorures des terres rares appartiennent à trois types différents α, β, γ; le chlorure de dysprosium se présente sous les deux variétés β et γ.

		Chaleur de dissolution Kcal	Chaleur de formation Kcal			Chaleur de dissolution Kcal	Chaleur de formation Kcal
Cl_3Sc		47,1	220,7	Cl_3Tb	β	45,85	
Cl_3Y	γ	52,3	234,8	Cl_3Dy	β	47,3	237,5
Cl_3La	γ	31,6	263,7		γ	50,25	234,5
Cl_3Ce	α	32,7	259,8	Cl_3Ho	γ	50,0	232,8
Cl_3Pr	α	33,9	257,8	Cl_3Er	γ	49,55	231,8
Cl_3Nd	α	35,9	254,3	Cl_3Tm	γ	50,9	229,4
Cl_3Sm	α	39,0		Cl_3Yb	γ	50,95	
Cl_3Eu	α	41,15		Cl_3Lu	γ	51,3	227,8
Cl_3Gd	α	42,4	245,2				

Les chaleurs de dissolution et de formation des iodures anhydres des terres rares; Hohmann E., Bommer H. (*Z. anorg. Chem.*, 1941, **248**, 383-396). — Préparation et analyse des iodures des métaux des terres rares. Détermination de leurs chaleurs de dissolution dans l'eau et de leurs chaleurs de formation :

	Chaleur de dissolution Kcal	Chaleur de formation Kcal		Chaleur de dissolution Kcal	Chaleur de formation Kcal
I_3Y	64,0	143,2	I_3Gd	60,3	147,6
I_3La	48,0	167,4	I_3Dy	60,5	144,4
I_3Ce	49,0	163,4	I_3Ho	61,1	141,8
I_3Pr	49,9	161,5	I_3Er	61,5	140,1
I_3Nd	51,6	158,3	I_3Tm	62,6	137,8
I_3Sm	55,8		I_3Lu	66,0	133,2

Sur des solutions superficielles instables; Dunken H. (*Z. phys. Chem. B.*, 1940, **46**, 38-42). — A la surface de séparation entre eau et hexane, on disperse de la poussière de talc, puis on introduit un poids connu d'acide stéarique. La tension superficielle à la surface de séparation diminue brusquement au moment du contact avec l'acide, puis augmente progressivement. Une tache exempte de talc se forme en même

temps, puis diminue progressivement. L'aire de cette tache peut être mesurée, elle permet de calculer la surface occupée par chaque molécule d'acide stéarique sur la surface de séparation ; on voit ainsi que la couche est monomoléculaire. La vitesse de dissolution des groupes carboxyles de l'acide stéarique par l'eau est donc très rapide et la dissolution ultérieure du reste hydrocarboné par l'hexane est plus lente. La vitesse de dissolution résultante est plus grande que dans l'hexane seul ; la surface de séparation catalyse la dissolution.

Sur la tension superficielle de solutions au contact avec le mercure; Dunken H. (*Z. phys. Chem. B.*, 1940, **47**, 195-219). — A la surface de contact entre Hg et un mélange d'une substance dipolaire et d'une substance sans dipôle, il peut se produire un enrichissement en cette dernière substance (cas de l'hexane et des alcools inférieurs). La tension superficielle d'une substance pure au contact de Hg et son activité superficielle en solution dépendent de la nature des groupes polaires, de la place des atomes de ces groupes dans le système périodique et de la longueur de chaîne de la molécule. Entre la tension superficielle de contact γ et le coefficient de frottement μ, on a établi la relation empirique : $\mu = 0{,}00916\,\gamma + B$ (B = constante) qui doit être l'expression d'une dépendance théorique entre ces deux grandeurs.

Formation superficielle de super-molécules; Dunken H., Fredenhagen I. et Wolf K. L. (*Kolloïd Z.*, 1941, **95**, 186-188). — Les auteurs constatent que la tension superficielle limite de mercure vis-à-vis de solutions d'acide valérique dans le cyclohexane et l'heptane présente un minimum marqué pour les très faibles concentrations Ce phénomène est attribué à une activité superficielle élevée des molécules acides simples opposée à celle des molécules acides doubles (qui sont en équilibre avec les premières). Dans le cas de solutions de chloro- et bromobenzol dans l'heptane qui ont des propriétés superficielles très différentes et qui jouent un rôle analogue aux molécules simples et doubles de l'acide, on obtient la même forme de courbe.

Complément théorique au travail de Chacravati et Prasad sur la viscosité de solutions aqueuses des mélanges ClNa-Cl_2Mg et ClNa-Cl_2Ba; Asmus E. (*Z. phys. Chem. B.*, 1940, **47**, 357-364). — On confronte les mesures de Chacravati A. S. et Prasad B. (*Trans. Farad. Soc.*, 1940, **36**, 557) avec la théorie de Onsager L. et Fuoss R. M. (*J. phys., Chem.*, 1932, **36**, 2689). L'accord est bon dans tout le domaine des mélanges pour ClNa–Cl_2Mg et seulement pour moins de 50 0/0 de ClNa avec les mélanges ClNa–Cl_2Ba.

Viscosité de solutions aqueuses mixtes d'électrolytes forts dont l'un a une concentration constante; Asmus E. (*Z. phys. Chem. B.*, 1940, **47**, 365-385). — A la suite de mesures de viscosités de solutions mixtes d'électrolytes forts, on constate que la formule $\eta/\eta_0 = \eta_{CII}/\eta_0 + A\sqrt{C_{II}} + BC_{II}$, par laquelle Chacravati A. S. et Prasad B. (*Trans. Farad. Soc.*, 1940, **36**, 561) représentent la variation de la viscosité relative en fonction de la concentration variable d'un des deux électrolytes, lorsque la concentration de l'autre reste constante, n'est valable que dans un domaine de concentrations très restreint, où elle ne constitue même qu'une première approximation. On étudie à ce sujet l'influence possible d'électrolytes constituant des impuretés de l'eau de dissolution sur la viscosité des solutions aqueuses d'électrolytes forts. Cette influence semble dépendre de la nature de l'électrolyte fort considéré.

Influence de l'association et de la solvatation sur la structure de solutions de cellulose; Steurer E. (*Kolloïd Z.*, 1941, **96**, 333-335). — Les mesures de la variation de viscosité de l'éthylcellulose avec la température dans divers solvants entre 10 et 40° C montrent que le coefficient de température dans les solvants ne formant pas facilement d'association est faible ($CHCl_3$, dioxane, *m*-crésol) alors que dans les solvants donnant des associations (C_6H_6, toluène, xylène) il est grand et dépend de la nature chimique de ces deux solvants. On étudie le rapport existant entre les variations de viscosité et de pression osmotique dans des mélanges $C_6H_6.C_2H_5OH$ lorsque la proportion de C_2H_5OH varie. On constate dans le cas d'éthylcellulose dans des mélanges C_6H_6–CH_3COCH_3 que la viscosité ne varie pas comme la pression osmotique le laisse prévoir; on constate une diminution de viscosité quand la concentration en acétone augmente ; ce phénomène doit être attribué à la solvatation. Discussion concernant la formation de supramolécules d'éthylcellulose et leur décomposition en rapport avec les phénomènes de viscosité.

Mesures de viscosité et de pression osmotique sur les nitrocelluloses; Meyer K. H. et Wolff E. (*Kolloïd Z.*, 1939, **89**, 194-201). — L'équation de Fikentscher s'applique aux nitrocelluloses et fournit une relation entre la viscosité relative et la concentration pour le système nitrocellulose–acétone. On établit une relation entre la viscosité « propre » et la viscosité limite. Le quotient de la viscosité limite par le poids moléculaire moyen varie selon la teneur en NO_2 de la nitrocellulose. Il peut servir à caractériser les produits nitrocellulosiques industriels au lieu du « degré de polymérisation ».

Variations de la viscosité de l'acétylcellulose avec la concentration; Takei M. et Erbring H. (*Kolloïd Z.*, 1941, **95**, 207-211). — Mesure de la viscosité de l'acétylcellulose dissoute dans l'acide dichloroacétique, l'aniline, l'anhydride acétique, le lactate d'éthyle, l'acétate de méthylglycol, l'acétone. La formule d'Arrhénius ne donne pas de résultats satisfaisants ; par contre la formule de Bredée et de Booys est applicable à ces solutions. La grandeur A a, pour l'acétylcellulose comme pour les autres polymères naturels, une valeur voisine de 3 ; on constate qu'elle est légèrement inférieure à 3 pour l'acétate de méthylglycol, le lactate d'éthyle et l'acétone, supérieure à 3 pour l'acide dichloroacétique, l'aniline, l'anhydride acétique. L'influence variable du solvant tient à la tension superficielle et à la valeur de la constante diélectrique du solvant ; on la caractérise par le module $\mu^2/\varepsilon\sigma$; cette relation permet de différencier, comme la grandeur A, 2 séries de solvants. Discussion de l'équation de Philippoff-Hess. Les 2 relations suivantes expriment la variation de viscosité avec la concentration c (pour $a = 0$, $k = [\eta]$:

$$1)\quad \eta = \left(1 + \frac{[\eta']}{8} + c\right)^8 \qquad 2)\quad \frac{1}{[\eta']} = ac + \frac{1}{k}$$

Variation de la viscosité de polymères organiques élevés en fonction de la concentration; Takei M. et Erbring H. (*Kolloïd Z.*, 1941, **95**, 322-326). — Les auteurs proposent une correction à la formule à la puissance 8 de Philippoff-Hess donnant la viscosité en fonction de la concentration pour les polymères élevés. Ils l'appliquent à la cellite dans CH_3CO_2H, aux acides polymères ω-hydroxydécanoïques dans le tétrachloroéthane symétrique, aux polymères du polystyrol dans C_6H_6 ; dans tous les cas, on obtient pour k, de bonnes constantes. La constante de viscosité caractéristique k augmente linéairement avec le P. M. des homologues. Etude de la variation de k et a avec la température.

Signification industrielle de la viscosité de structure de la viscose : Bredée H. L. et de Booys J. (*Kolloïd Z.*, 1941, **96**, 24-29). — Les valeurs de la viscosité de solutions de viscose dans les conditions de leur filage industriel à partir de mesures de pression au voisinage de la buse de filage sont, en raison de la viscosité de structure, d'une puissance de 10 ou davantage plus faibles que les valeurs η_0 déterminées par la méthode habituelle de la sphère et elles diminuent encore lorsque la vitesse de chute de la solution de viscose augmente. Mais elles sont plus élevées cependant que les valeurs déterminées au moyen du viscosimètre capillaire de Philippoff et Krüger. Plus la viscosité des solutions est grande, plus l'écart est accentué. L'exposition à l'air du fil de viscose a une influence notable sur la viscosité.

Solutions ayant une viscosité anormale ; Bordeker K. (*Kolloïd Z.*, 1941, **94**, 161-163). — Dans les éthers de polyglycols à longue chaîne en solution aqueuse apparaissent des phénomènes de solvatation qui se manifestent par un fort accroissement de la viscosité avec la température. Au-dessus d'une température déterminée, les solutions se séparent en 2 phases. La courbe de viscosité en fonction de la concentration passe par un maximum pour un domaine de concentrations moyennes. Ces phénomènes peuvent être expliqués par une action simultanée de la solvatation et de l'immobilisation de l'eau de dissolution. Influence de l'addition d'électrolytes. Comparaison avec le comportement de solutions aqueuses de méthylcellulose.

La fonction de température de la viscosité avec l'exemple des solutions de résines aniline-aldéhyde formique dans le crésol ; Scheele W., Steinke L. et Avisiers I. (*Kolloïd Z.*, 1941, **95**, 71-81). — L'étude sur la variation de la viscosité de diverses résines aniline-aldéhyde formique dans le crésol en fonction de la température a donné les résultats suivants : dans le domaine de température compris entre 40 et 90° C, la loi suivante est respectée : $1/\eta = A.e^{-\varepsilon/kT}$ dans laquelle η est la viscosité, A une constante, k la constante de Boltzmann, ε l'énergie potentielle des molécules, T la température absolue. Si l'on suppose que la constante A est proportionnelle à la concentration, on voit que $1/\eta$ varie linéairement avec A. On constate un point singulier dans les courbes représentant log $1/\eta$ en fonction de 1/T et on discute sa signification.

Tension superficielle et formation de mousse dans les solutions de glutine ; Sauer E. et Aldinger W. (*Kolloïd Z.*, 1939, **88**, 329-340). — Etude de la tension superficielle de solutions de glutine (colle de peaux ou colle d'os) par la méthode de la pression des maxima de gouttes au moyen du capillarimètre de Cassel. Le degré de formation de mousse peut être déterminé avec une précision suffisante par un simple procédé d'agitation. Les graisses neutres et les acides gras libres diminuent fortement la formation de mousse des solutions de glutine. L'addition de savons déplace l'hydrolyse dans le sens de la formation de mousse. On n'a pas pu trouver de relation entre la formation de mousse et la tension superficielle. Les produits de dégradation de la glutine n'augmentent pas la formation d'écume et leur influence sur la tension superficielle est très faible. L'influence de la valeur du p_H sur la tension superficielle n'est pas simple ; la formation de mousse dans les solutions de glutine régresse en milieu alcalin.

La chaleur de mélange des liquides non-polaires ; Staverman-Pekelder C. J. H. et Staverman A. J. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1940, **59**, 1081-1087). — Si on admet que l'énergie de cohésion des liquides se compose de 3 parties : l'énergie d'orientation, l'énergie d'induction et l'énergie de dispersion, la chaleur de mélange de deux liquides ne peut être positive que si les 2 liquides sont constitués par des molécules polaires. On trouve cependant dans la bibliographie des cas de mélanges de molécules non-polaires qui ont lieu avec un dégagement de chaleur. Dans certains de ces cas, la chaleur de mélange est calculée au moyen d'une relation thermodynamique. Les auteurs montrent que dans ces cas là, la quantité calculée n'est pas un véritable effet calorique. Dans deux cas : mélange de Cl_4C avec la pyridine et avec le toluène, la chaleur de mélange a été mesurée. Les auteurs ont refait ces déterminations et ont déterminé la contraction produite par le mélange. De ces expériences, on peut conclure que le développement de chaleur dans ces deux cas peut être expliqué en supposant que les molécules dans le mélange s'ajustent mieux ensemble que dans les liquides purs.
(Anglais.)

Sur des mélanges de liquides à très grande dilution ; Harms H. (*Z. phys. Chem. B.*, 1940, **46**, 82-104). — On décrit un appareillage qui permet de mesurer des densités de liquides avec une précision correspondant à 3 minutes sur la 7e décimale. On en déduit, pour les mélanges liquides, la concentration du constituant dissous au-dessous de laquelle l'espace occupé par la molécule de ce constituant est constant, c'est-à-dire au-dessous de laquelle il y a additivité des volumes du corps dissous et du solvant. On a fait également des déterminations nouvelles de chaleurs de dissolution et de chaleurs de vaporisation. Ces données permettent de calculer avec précision l'énergie de solvatation de la molécule dissoute. Pour l'éthanol, on a déterminé son volume moléculaire dans les solutions où il est sous la forme de molécules simples, ainsi que le travail de vaporisation correspondant à l'évaporation d'une molécule d'éthanol à partir de solutions diverses, pour divers états de répartition moléculaire.

Sur la mesure de la perte diélectrique et de la conductibilité en haute fréquence VII ; Schwindt H. (*Z. phys. Chem. B*, 1939, **44**, 344-350). — **Sur la mesure de la perte diélectrique et de la conductibilité en haute fréquence. VIII ;** Wulff P. et Schwindt H. (*Z. phys, Chem. B*, 1939, **44**, 351-358). Avec un nouveau condensateur en quartz, approprié aux mesures sur des substances très hygroscopiques, on complète les résultats indiqués dans les communications précédentes, sur le système éthanol-benzène. L'addition du benzène en proportions diverses n'abaisse pas la conductibilité de l'alcool dans la mesure où la diminution de la constante diélectrique le ferait prévoir, mais au contraire la conductibilité passe par un maximum (pour environ 90 0/0 d'alcool).

ÉLECTROCHIMIE

L'action de l'acide borique 0,5 molaire sur la conductibilité électrique des acides naphtol-orthocarboniques-2.3. 2.1 et 1.2 ; Böeseken J. et Niks A. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1940, **59**, 1062-1078). — Les acides phénol-orthocarboniques provoquent une augmentation considérable de la conductibilité électrique de l'acide borique. Les auteurs s'attendaient à ce que les acides naphtol-orthocarboniques

présentent la même propriété, or la conductibilité de l'acide naphtol-2-carbonique-3 diminue en présence d'acide borique 0,5 *m*. Pour les isomères-2.1 et 1.2, on observait une augmentation de la conductibilité mais seulement lorsque les concentrations étaient assez élevées. Les auteurs montrent que ces résultats sont dus à 2 causes : 1° ces acides, en particulier l'acide 2.3, sont peu solubles dans la solution 0,5 *m* d'acide borique, d'où formation presque exclusive d'acides monodiolboriques qui perdent OH_2 en se transformant en substances neutres ; 2° l'ionisation très forte des acides naphtol orthocarboniques dans l'eau provoque une conductibilité considérable ; en remplaçant l'eau par l'acide borique 0,5 *m*, le phénomène indiqué en premier provoque une diminution de la conductibilité. Si cependant on s'adresse aux acides 2.1 et 1.2 dont on peut obtenir des solutions plus concentrées, on atteindra le domaine des acides di-diol-boriques qui ne pouvant se transformer en substances neutres et étant encore plus forts que les acides naphtol-carboniques provoquent une augmentation de la conductibilité.

(Français.)

Activités des ions dans les suspensions. Note préliminaire ; Loosjes R. et Schuffelen A. C. (*Proc. Amsterdam*, 1941, **44**, 475-482). — On donne un procédé simple par lequel il est possible de déterminer les activités dans les suspensions des ions non mesurables avec une électrode spécifique. La méthode a été expérimentée dans différentes circonstances par détermination de l'activité de l'ion Ag par la méthode électrométrique et appliquée aussi à la détermination de l'activité des ions Ca et Na. Les différents ions influent sur les activités et sur les coefficients d'activité des autres ions. Toutes les expériences ont été effectuées en utilisant la dusarit comme matière colloïdale.

Constitution des solutions diluées de savon. IV. Activité des ions hydroxydes de solutions de laurate de sodium à 20° ; Ekwall P. et Lindblad L. G. (*Kolloïd Z.*, 1941, **94**, 42-57). — Mesure de l'activité en ions OH^- de solutions de laurate de Na à 20° entre 0,001 *n* et 0,18 *n* au moyen d'une électrode de verre. La courbe d'hydrolyse du laurate est constituée par plusieurs tronçons qu'on étudie successivement. L'hydrolyse produit la libération d'acide laurique libre. Pour les fortes dilutions pour lesquelles la solution n'est pas saturée en acide laurique, l'hydrolyse diminue lorsque la concentration augmente ; dès que l'acide laurique se sépare, le degré d'hydrolyse devient constant. Avant le domaine de séparation de savons acides, on observe un étroit domaine de solutions limpides. Dès qu'apparaissent les cristaux du savon acide 1LNa.1LH (L=radical lauryle), le degré d'hydrolyse commence à augmenter. On observe la formation de savon 3 LNa.1 LH et on examine le passage d'un savon à l'autre et la pente de la courbe d'hydrolyse pour chaque domaine. Calcul de l'étendue de l'association à partir de l'activité en ions OH^- pour diverses concentrations ; on doit tenir compte d'une concentration provenant de CO_2 de l'eau de dissolution. Ce n'est que pour les concentrations inférieures à 0,006 *n* que le laurate de Na se comporte comme un électrolyte monovalent. A partir de cette concentration commencent les phénomènes d'association : d'abord ions doubles, puis à partir de la concentration 0,021-0,022 *n*, ions tétravalents, enfin formation de très gros ions à partir de 0,028 *n*.

Etude électrochimique des solutions de benzène-sulfonate de zinc. Influence de la température ; Brouty M. L. (*J. Chim. Phys.*, 1941, **38**, 12-23). — La variation du potentiel normal du rayon ionique et des coefficients d'activité de l'ion Zn^{++} avec la température a été étudiée en déterminant ces grandeurs à 5°, 15°, 25° et 35° dans des solutions de benzène-sulfonate de zinc. Les résultats obtenus ne sont pas incompatibles avec la théorie de Debye-Hückel et vérifient de façon très satisfaisante la formule généralisée de Gronwall et La Mer.

Activité de l'ion zinc dans les solutions de benzène-sulfonate de zinc ; Brouty M. L. et Chiggino A. (*C. R.*, 1941, **212**, 298-301). — On a déterminé à 25°, par la méthode des f. e. m., le coefficient d'activité de l'ion Zn^{++} sur les solutions de benzène-sulfonate de Zn à différentes concentrations. Le potentiel normal a été calculé par la méthode de Gronwall, La Mer et Greiff, qui conduit pour le potentiel normal à $E_o = 7598 \pm 0{,}5.10^{-4}$ V et pour le rayon ionique à $a = 2.8$ Å.

Sur la polarisation anodique de Ta, Mg, Al, Si ; Audubert R. et Cornevin S. (*C. R.*, 1941, **212**, 234-236). — Lorsqu'une électrode de Ta, Mg, Al ou Si est soumise à une tension constante V_p, on constate que l'intensité du courant baisse rapidement et tend vers une limite. On a déterminé les courbes $I = f(V)$ pour les électrodes de ces métaux préalablement formées et soumises à des tensions inférieures à V_p. Les faits expérimentaux s'expliquent bien si l'on tient compte de l'énergie d'activation des ions OH et de la barrière de potentiel de la couche à haute résistance formée par oxydation.

Dosages électrométriques. III. La position du minimum dans les dosages électrométriques par rapport au point d'équivalence ; Kolthoff I. M. et Laitinen H. A. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1940, **59**, 922-928). — Quand, dans un dosage électrométrique, le précipité a la composition *AB* et que *A* et *B* peuvent être réduits pour la f.é.m. appliquée et donner lieu à des courants de diffusion, la position du courant minimum ne coïncide pas avec le point d'équivalence, et il en est de même quand le précipité a la composition AB_2, A_2B, etc., lorsque les constantes des courants de diffusion de *A* et *B* sont différentes. Les auteurs donnent une expression mathématique permettant de déterminer la position du minimum. Application à IO_3Ag ; la valeur trouvée expérimentalement coïncide avec la valeur calculée.

(Anglais.)

Formation d'éléments de structure somatoïde lors du dépôt électrolytique de métaux ; Kohlschütter V. et Eggenberger H. (*Helv. Chim. Acta*, 1939, **22**, 283-310). — Les conditions physiques et chimiques existant dans la couche cathodique se prêtent à la réalisation des circonstances propres à l'obtention de formations somatoïdes : influences concurrentes localisées de forces de cristallisation et de forces superficielles, production et transport cataphorétique de substances insolubles non métalliques. Des dépôts électrolytiques de Ni, Cu, Ag, Cd, Sb, effectués dans des milieux et dans des conditions électrolytiques variés ont permis de déterminer l'influence des divers facteurs : nature de l'électrolyte, concentration, densité de courant, température, sur les propriétés et la structure des dépôts, qui ont été étudiés par analyse chimique, examens macroscopiques, microscopiques, radiographiques et métallographiques.

(Allemand.)

MÉTAUX. ALLIAGES. SOLUTIONS SOLIDES

A propos de la morphologie comparée des structures à deux constituants dans les alliages; Portevin A. (*C. R.*, 1941, **212**, 392-393). — L'auteur distingue dans la solidification des alliages binaires trois étapes génératrices de trois types morphologiques, selon que les cristaux primaires sont : 1° non en contact et susceptibles de déplacement ; 2° en contact et immobilisés; 3° à même d'immobiliser le liquide. La diversité des structures est encore plus grande dans les alliages que dans les plastiques, car les mélanges peuvent y prendre naissance aussi bien à partir de l'état liquide, milieu amorphe et fluide, qu'à partir de l'état solide, milieu cristallisé et résistant. C'est en tenant compte de ces considérations qu'on peut appliquer aux alliages à deux constituants les formules et conclusions énoncées pour les plastiques par M. R. de Fleury dans sa Morphologie comparée des structures à deux éléments.

Le frittage des poudres de cuivre, étude du processus; Hüttig G. F. et ses Collaborateurs (*Z. anorg. Chem.*, 1941, **247**, 221-248). — Plusieurs échantillons de poudre de cuivre électrolytique passant presque entièrement au tamis à 16.000 mailles/cm² et titrant 99,6 0/0 de métal pur ont été chauffés à différentes températures dans un courant d'hydrogène. Les produits obtenus ont été examinés au microscope et aux rayons X ; on en a déterminé la densité, la solubilité dans l'acide azotique dilué, la réactivité vis-à-vis d'une solution d'azotate d'argent, la force électromotrice par rapport à un fil de cuivre étalon, le pouvoir adsorbant pour la vapeur de méthanol, le pouvoir catalytique sur la décomposition du bioxyde d'hydrogène.

Les courbes représentatives de ces phénomènes tendent toutes vers une limite atteinte pour une température de frittage de 700° environ.

La structure des poudres frittées; Hüttig G. F. (*Kolloïd Z.*, 1941, **96**, 227-230). — L'auteur décrit le processus de frittage appliqué à des poudres de Cu, de OFe, de O_3Fe_2, α O_3Al_2, OGl et de OZn. Influence de la température. Hypothèse sur la structure.

Recherches radiographiques sur l'amalgame de magnésium; Brauer G. et Rudolph R. (*Z. anorg. Chem.*, 1931, **248**, 405-424). — Etude cristallographique au moyen des rayons X des diverses phases du système magnésium-mercure :

Phase β	réseau hexagonal $a = 4{,}858$ Å	Phase homogène :	Mg_3Hg
— γ		— — :	Mg_5Hg_3
— δ		— — :	Mg_2Hg
— ε	réseau hexagonal $a = 4{,}243$ Å	— — :	Mg_3Hg_5
— ζ	réseau cubique à corps centré $a = 3{,}442$ Å	— — :	$MgHg$
— η	réseau tétragonal $a = 3{,}830$ Å	— — :	$MgHg_2$

Les transformations des alliages métalliques à l'état solide; Desch C. H. (*J. Physique*. 1940 (8), **1**, 301-310). — Conférence sur les recherches effectuées principalement en Angleterre dans le but de connaître les transformations des alliages à l'état solide.

PROPRIETES DES SURFACES. — ADSORPTION — COLLOIDES.

Etudes préliminaires sur les pellicules monomoléculaires. II. Position du problème; méthodes physiques pour la recherche sur les pellicules utilisées; Kögl F. et Havinga E. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1940, **59**, 323-330). — Les recherches ont été faites au moyen de l'appareil de Langmuir-Adam, de l'ultra-microscope et de la diffraction électronique. On constate que dans la plupart des cas de pellicules condensées, les couches n'ont pas une épaisseur monomoléculaire et n'ont pas de propriétés reproductibles. Les substances dont les groupements terminaux sont simples ($-CH_2OH$, $-COO\,1/2Ba$) et dont la chaîne est constituée par 15 à 19 carbones donnent des pellicules compressibles qu'il semblerait préférable de dénommer « cristaux uniques hexagonaux à 2 dimensions ». On peut encore parler de structure cristalline dans le cas de substances dont les groupes terminaux sont plus compliqués ; les « cristaux » sont très petits ; les groupements hydrophiles sont empilés les uns sur les autres, les chaînes se mettent en peloton ayant une structure hexagonale. Discussion sur l'orientation possible selon le corps (acides gras) des chaînes par rapport au support. (Allemand.)

Etude des films monomoléculaires au moyen des radiations électroniques. II.; de Wael J. et Havinga E. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1940, **59**, 770-776). — Les films monomoléculaires formés sur une surface d'eau sont transportés sur des feuilles de Pt, d'Au ou sur des pellicules de nitrocellulose. On étudie ensuite le diagramme de réflexion des films de sels de baryum d'acides gras élevés traités de la sorte au moyen de radiation électroniques ; les chaînes carbonées se placent perpendiculairement à la surface. Les combinaisons compliquées, ayant des groupes hydrophiles terminaux volumineux présentent des diagrammes de réflexion ce qui prouve que les molécules font un angle arbitraire avec le support. (Allemand.)

La viscosité de films superficiels monomoléculaires; Joly M. (*Kolloïd Z.*, 1939, **89**, 26-35). — Emploi de 2 méthodes pour la mesure de la viscosité de films monomoléculaires. La première consiste à laisser s'écouler le film par un canal étroit; la largeur de celui-ci intervient dans le calcul de la viscosité. La deuxième est une méthode dite d'oscillation et consiste à mesurer l'amortissement des vibrations d'un anneau placé à la surface du liquide. Détermination au moyen de ces méthodes de la viscosité sur l'eau de films de trilaurine, de tricaprine, de tricapryle, de tricaproïne, d'acides oléique et myristique, de trioléate, de tricinoléate, de méthylcétostéarate, d'éthyloxystéarate alcalins ; sur ClH 0,1 *n* d'acides stéarique, palmitique, myristique et enfin de quelques protéines.

Sur l'eau liée colloïdalement; Kruyt H. R. et de Bruyn H. (*Proc. Amsterdam*, 1940, **43**, 656-663). — Les méthodes utilisées pour la détermination de l'eau liée colloïdalement conduisent à des résultats contradictoires. Les méthodes de Oakley (*Biochem. J.*, 1937, **31**, 28) et de Greenberg (*J. biol. Chem.*, 1931, **94**, 373), basées respectivement sur la mesure de la différence de concentrations d'une substance dissoute des deux côtés d'une membrane dialysante d'un côté de laquelle est ajouté le colloïde, et sur la séparation du colloïde et du milieu par ultrafiltration, ont été appliquées et comparées. L'arabinate de sodium a été pris comme colloïde et l'urée comme milieu dispersé. Les résultats obtenus confirment les conclusions apparemment paradoxales déjà tirées : par la méthode de Oakley, il y a de l'eau liée, tandis que par la méthode de Greenberg il semble qu'il n'y en ait pas. Cette contradiction apparente est expliquée par le fait que dans l'ultrafiltration ordinaire l'état d'équilibre n'existe plus dès que l'on crée la différence de pression nécessaire à l'opération. La présence d'eau liée colloïdalement se trouve donc pleinement confirmée.

CHIMIE PHYSIQUE

STRUCTURE DE L'ATOME — RADIOACTIVITÉ

Comportement de l'acide bromhydrique au cours de transformations des noyaux des atomes de brome ; Suess H. (*Z. phys. Chem. B.* 1940, **45**, 312-322). — On active au moyen de neutrons des atomes de Br de BrH, en phase gazeuse, en présence, éventuellement, de BrD et de C_2H_2. L'énergie de l'effet de recul Compton produit par les quanta γ émis lors de la capture des neutrons est insuffisante pour provoquer la rupture des liaisons Br-H ; elle peut dissocier la molécule BrD en atomes, non en ions. Le passage d'une partie des noyaux ^{80}Br de ^{80}BrH, de l'état d'isomère à longue période (4,5 heures) à celui d'isomère à courte période (18 minutes), s'accompagne de la formation primaire de $(BrH)^+$ qui se dissocie en H et ion Br^+. On a étudié aussi la dissociation photochimique de molécules $^{82}Br_2$ en atomes. Les particules Br produites par ces divers processus se comportent qualitativement de la même manière vis-à-vis de C_2H_2. Une partie s'échange avec les atomes Br de BrH présent ; l'autre partie se fixe sur C_2H_2. Cette partie est plus grande en présence de BrD qu'en présence de BrH. Elle est plus importante dans les circonstances où se forment des ions Br^+ que lorsqu'il ne s'en forme pas.

Processus chimiques lors de la capture de neutrons par le brome. Comportement du bromure d'éthyle par radioactivation en phase gazeuse, et réaction, avec l'acétylène, des particules actives de brome formées ; Suess H. (*Z. phys. Chem. B*, 1940, **45**, 297-311). — Pour la première fois, on a rendu radioactif un composé bromé (C_2H_5Br) en phase gazeuse. Dans ces conditions et en présence de BrH, on peut séparer presque quantitativement les atomes Br* radioactifs formés (ce que ne permettent pas les expériences en phase liquide) qui s'échangent avec ceux de BrH. Si l'activation se fait en présence de C_2H_2, une partie des atomes Br* radioactifs formés réagit avec C_2H_2 avant d'avoir été échangés avec ceux de BrH. On étudie la façon dont varie la proportion de particules Br* actives fixées par C_2H_2, suivant la température, la pression partielle de BrH, la présence de BrD, CO_2 ou H_2. La réaction $C_2H_2 + Br^*$ est 100 fois plus rapide que la réaction d'échange $BrH + Br^*$. La réaction $H_2 + Br^* = Br^*H + H$ ne se produit pas de façon notable.

STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES MOLÉCULES

Sur les spectres d'absorption de substances organiques dans l'acide phosphorique et l'acide sulfurique de concentrations diverses ; Bandow F. (*Z. phys. Chem. B*, 1940, **45**, 156-164). — Les spectres d'absorption d'un grand nombre de substances organiques en solution dans SO_4H_2 de diverses concentrations se déplacent vers les grandes longueurs d'onde quand la concentration de SO_4H_2 augmente, le changement se faisant assez brusquement, dans un intervalle de concentration de l'acide allant de 70 à 90 0/0. PO_4H_3 a comme solvant une influence analogue, à des concentrations plus fortes que celles de SO_4H_2 qui exercent le même effet. On attribue le déplacement des longueurs d'onde absorbées au déplacement d'un équilibre entre deux états moléculaires, ce déplacement d'équilibre étant probablement lié à la variation du pouvoir déshydratant des acides avec leur concentration.

Anisotropie de l'absorption lumineuse dans un champ électrique par des molécules dissoutes ; Kuhn W., Dührkop H. et Martin H. (*Z. phys. Chem. B.* 1940, **45**, 121-155). — Des molécules dissoutes, ayant un fort moment dipolaire, s'orientent dans un champ électrique. Si une bande d'absorption donnée correspond à une vibration ayant une orientation particulière par rapport à l'axe dipolaire, et par suite, par rapport au champ électrique orientant, l'intensité d'absorption, pour cette bande, doit être différente suivant que la lumière absorbée a son vecteur électrique vibrant parallèlement ou perpendiculairement au champ électrique. et par conséquent à l'axe dipolaire des molécules orientées. En fait, avec une solution de *p*-nitrosodiméthylaniline dans l'hexane, la lumière de longueur d'onde 4359 Å n'est absorbée que si son vecteur électrique vibre perpendiculairement à l'axe dipolaire. Par contre, pour les longueurs d'onde 4017 et 3655 Å, l'absorption de la lumière dont le vecteur électrique vibre parallèlement à l'axe dipolaire est double de l'absorption de la lumière vibrant perpendiculairement. Comme ces 3 longueurs d'onde appartiennent à une même bande d'absorption, cette bande doit résulter de la superposition d'au moins 2 bandes correspondant à des vibrateurs différents, vibrant dans des directions différentes. A cette anisotropie de l'absorption des molécules dissoutes, doit correspondre une anisotropie de l'absorption des cristaux, sur laquelle on donne les résultats de recherches préliminaires.

Recherches sur les « ponts hydrogène » au moyen de mesures d'absorption dans l'infrarouge ; Hoyer H. (*Z. phys. Chem. B*, 1940, **45**, 389-410). — Les mesures ont porté sur un domaine de radiations non photographiables (longueurs d'onde 1 à 3 μ), l'absorption étant mesurée par la différence des énergies transmises, pour chaque longueur d'onde, avec ou sans interposition de la substance absorbante. Les substances étudiées sont : l'*o*-nitrophénol, le salicylate de méthyle et le salicylate d'éthyle, ainsi que les composés « lourds » correspondants, résultant de l'échange des OH phénoliques avec OD_2. On peut ainsi déterminer la position du 1er harmonique de la vibration de valence des groupes OH qui participent à la formation des ponts hydrogène (1,65 μ). Les différences d'extinction entre les composés « légers » et les composés « lourds » correspondants, en fonction de la longueur d'onde permettent des conclusions sur la nature des liaisons de H dans OH.

L'absorption de solutions de sels colorés inorganiques dans le proche infra-rouge ; Dreisch Th. et Kallscheuer O. (*Z. phys. Chem. B*, 1940, **45**, 19-41). — On a observé, sur des solutions aqueuses, les bandes d'absorption suivantes : sels de Fe^{2+}, bande de 0,680 à 1,4 μ avec maximum principal à 0,96 μ ; sels de Fe^{3+}, 0,7 à 1,2 μ avec maximum principal de 0,77 à 0,84 μ ; sels de Cr^{2+}, maximum à 0,792 ou 0,77 μ ; sels de VO^{2+}, maximum à 0,803 ou 0.784 μ ; sels de V^{2+}, maximum à 0.84 ou 0,862 μ ; sels de Ti^{3+}, bande faible à 0,744 ou 0.738 μ ; sels de U^{4+}, trois bandes de 0,7 à 0,9 μ — 1 à 1,2 μ et 1,3 à 1,8 μ. Les sels de Mn^{2+} et de V^{3+} n'absorbent pas dans l'infra-rouge. Toutes les bandes observées ont une structure fine plus ou moins nette, sauf

la bande intermédiaire des sels de U^{4+}. Pour un même métal, les bandes d'absorption pour le cathion ayant la valence la plus faible correspondent à des longueurs d'onde plus grandes.

Etudes sur l'effet Raman. CVII. Dérivés méthyléniques; Wagner J. (*Z. phys. Chem. B*, **45**, 69-91). — On compare, d'après les données expérimentales connues, les spectres de vibrations Raman et infrarouge pour les dérivés méthyléniques du type $Y.CH_2.X$, les substituants X et Y étant CH_3, F, Cl, Br, I. En considérant l'état de polarisation des fréquences observées et en appliquant les règles de sélection pour la symétrie C_{2v}, on a pu répartir presque toutes les fréquences entre les 9 modes normaux de vibration et calculer les constantes moléculaires (distances et forces) pour CH_2Cl_2, CH_2Br_2, CH_2I_2.

Etude sur l'effet Raman. CVIII. Modifications spectrales lors du passage $XY_4 \rightarrow XZ_4$, Rectification ; Kohlrausch K. W. F et Wagner J. (*Z. phys. Chem. B*, 1940, **45**, 93-100). — Révision, d'après des points de vue nouveaux, des interprétations précédemment exposées (Kohlrausch K. W. F., *Z.phys. Chem. B*, 1935, **28**, 340 et Wagner J., *Z. phys. Chem. B*, 1938, **40**, 36), relativement aux spectres de vibrations moléculaires dans la série des dérivés du méthane, spécialement sur les exemples $CH_4 \rightarrow CCl_4$ et $CH_4 \rightarrow CBr_4$, en passant éventuellement par des intermédiaires mixtes et par des dérivés contenant les atomes F ou D.

Etudes sur l'effet Raman. CIX. Pentaérythrite et formes moléculaires analogues; Ballaus O. et Wagner J. (*Z. phys. Chem. B*, 1940, **45**, 165-174). — On a étudié les spectres Raman des poudres cristallines des substances de la forme $C(CH_2X)_4$, avec X = OH, Cl, Br, I ainsi que ceux de $C(CH_2Cl)_4$ fondu et de $C(CH_2OCH_3)_4$, liquide, En partant de la forme moléculaire de symétrie V_d, établie, pour $C(CH_2Br)_4$ et $C(CH_2I)_4$ à l'état gazeux, par l'étude de la diffraction électronique, on a envisagé une interprétation générale des spectres et une attribution des fréquences aux modes de vibration moléculaire. Pour $C(CH_2Cl)_4$, le passage de l'état cristallin à l'état fondu entraîne des modifications qui indiquent l'existence d'une 2e forme moléculaire.

Etudes sur l'effet Raman. CX, Substances azotées XVII (Thioacétamide et thiourée); Kohlrausch K. W. F. et Wagner J. (*Z. phys. Chem. B*, 1940, **45**, 229-236). — On a comparé les spectres Raman de la thioacétamide, de la thiourée et de 6 dérivés méthylés de cette dernière, toutes les substances étant étudiées à l'état cristallisé. Dans aucun des spectres on n'observe la fréquence 2570 caractéristique des liaisons S–H ; on en conclut l'absence des formes « iso » du type $HN{=}C(R){-}S.H$. Une fréquence 1612 attribuable à une liaison C=N normale n'est observée qu'avec la NNN'S-tétraméthylisothiourée. Il est vraisemblable que la thioacétamide cristallisée à la structure d'une amide, et la thiourée cristallisée celle d'un ion hybride :

$$H_2N{-}C(S^{(-)}){=}N^{(+)}H_2$$

Etudes sur l'effet Raman. CXI. Composés hétérocycliques saturés; Kohlrausch K. W. F. et Reitz A. W. (*Z. phys. Chem. B*, 1940, **45**, 249-271). — On a déterminé les spectres Raman des corps suivants : trithioformaldéhyde, N-méthyl-, N-éthyl-, N-phényl-pyrrolidines, éthylène-imine, oxyde de triméthylène, tétraméthylène-imine, oxyde de tétraméthylène. Pour les 4 derniers, on a effectué en outre des mesures de l'état de polarisation. On considère les états de symétrie correspondants, les variations des vibrations de chaîne et des vibrations CH par passage d'un cycle à un cycle plus étroit, d'après les modèles possibles de vibrations, ainsi que l'influence du couplage des vibrations de chaîne et des vibrations CH. Dans le cas des cycles triangulaires, on a pu établir une attribution complète des fréquences.

Etudes sur l'effet Raman. CXII. Possibilité de rotation libre. V. (Dérivés isobutyliques et dérivés de l'oxyde de propylène); Ballaus O. et Wagner J. (*Z. phys. Chem. B*, 1940, **45**, 272-284). — On a obtenu et comparé les spectres Raman de dérivés isobutyliques (chlorure et bromure d'isobutyle, isobutylamine) et des dérivés de l'oxyde de propylène :

$$O\langle {}^{CH_2}_{CH.CH_2X} \quad \text{où X est H, OH, Cl, Br, I, CN, COOH.}$$

L'analogie de structure des 2 séries de corps, en particulier la ramification de la chaîne sur le carbone en β, permet de voir l'influence de la fermeture du cycle triangulaire, ainsi que celle de la ramification, sur les vibrations de chaîne et les vibrations CH. Pour tous les dérivés halogénés des 2 séries, presque toutes les fréquences de chaîne sont doublées, ce qui confirme des conclusions précédentes, d'après lesquelles la possibilité de rotation libre résultant de la structure permet la coexistence de deux formes spatiales différentes (peut-être de trois pour les dérivés de l'oxyde de propylène).

Etudes sur l'effet Raman. CXIII. Possibilité de rotation libre. VI. Dérivés n-propyliques et isopropyliques; Radinger G. et Wittek H. (*Z. phys. Chem. B*, 1940, **45**, 329-340). — Par des observations nouvelles et l'utilisation des mesures déjà faites, on a établi aussi complètement que possible les spectres Raman des dérivés *n*- et iso-propyliques C_3H_7X, avec X = NH_2, OH, CH_3, SH, Cl, Br, I. Pour un certain nombre de ces corps, l'état de polarisation des fréquences a été déterminé. On a pu ainsi effectuer une attribution provisoire des fréquences aux vibrations de chaîne. Dès maintenant il est établi que dans les dérivés *n*-propyliques, la mobilité de la chaîne permet l'existence de plus d'une forme spatiale à l'état liquide.

Etudes sur l'effet Raman. CXIV. Possibilité de rotation libre. VII. Dérivés méthylés du méthane à chaîne rigide ; Wagner J. (*Z. phys. Chem. B*, 1940. **45**, 341-360). — On a complété la connaissance des spectres Raman des dérivés du méthane par des mesures de polarisation pour les corps des types $X_2C(CH_3)_2$, avec X = Cl ou Br; $XC(CH_3)_3$, avec X = OH, Cl, Br, et pour $Cl_3.C.CH_3$. Pour les trihalogénométhanes et les dérivés des radicaux isopropyle, tert-butyle, éthylidène et isopropylidène, on a calculé les fréquences d'après les modèles de symétrie et on les a comparées aux spectres observés des molécules correspondantes, en discutant l'interprétation des anomalies constatées. Il en est de même pour les molécules et les modèles réalisant le passage graduel de $C(CH_3)_4$ à CCl_4.

Vibrations normales et configuration de l'hydrazine. III. Le spectre Raman de l'hydrazine ; Goubeau J. (*Z. phys. Chem. B*, 1940, **45**, 237-248). — L'étude du spectre Raman de $(NH_2)_2$ liquide à diverses températures et pour diverses fréquences excitatrices a permis d'observer une série de raies nouvelles dont une partie correspondent à des bandes du spectre infrarouge, tandis que d'autres sont attribuables à l'association de deux molécules $(NH_2)_2$. On a recherché l'influence de cette association sur la façon dont les fréquences varient avec la température et sur la position des raies dans le cas de l'hydrate d'hydrazine et de ses solutions aqueuses.

PHYSIQUE CRISTALLINE

La structure fine de corps solides dont les éléments sont de dimensions colloïdales; leurs propriétés physiques et chimiques; FRICKE R. (*Kolloïd Z.*, 1941, **96**, 211-227). — Conférence dans laquelle l'auteur définit l'élément de structure et la surface limite de corps solides réels dans le sens de la chimie colloïdale et expose comment la chaleur interne augmente par accroissement de la surface. Rapports entre le système cristallin et l'énergie superficielle du corps considéré (énergie superficielle des faces, arrêtes, angles et points actifs de solides). Emploi des rayons X pour l'étude des microcristaux et des variations dans le réseau. Discussion de la structure secondaire, c'est-à-dire de la structure des agrégats de cristallites primaires.

Structure cristalline des combinaisons du graphite avec les acides; RÜDORFF W. (*Z. phys. Chem. B*, 1940, **45**, 42-68). — Les recherches röntgénographiques ont montré que le processus réversible de formation de combinaisons du graphite avec les acides minéraux forts, SO_4H_2, SeO_4H_2, NO_3H, ClO_4H, procède par étapes discontinues. A partir des intensités des interférences (001), on a calculé, pour les divers degrés de fixation d'acide de 1 à 5 (1 correspondant au maximum d'acide), les distances des couches de C et des couches d'acide, parallèlement à l'axe *c*, et dans certains cas parallèlement aux axes *a* et *b*. Pour le degré 1 avec SO_4H_2, les anions acides forment, dans des couches perpendiculaires à l'axe *c*, un réseau de triangles équilatéraux.

Le comportement de l'hydroxyde ferrique, étudié par la méthode à l'émanation. II. Sur l'influence de faible quantités de silice; GÖTTE H. (*Z. phys. Chem. B*, 1940, **45**, 216-228). — Certains changements de structure de l'hydrate ferrique décelés par la méthode à l'émanation, lors de l'échauffement du produit, sont influencés par la présence de petites quantités de SiO_2, qui ont le même effet si elles sont précipitées en même temps que l'hydrate ou si elles sont ajoutées après coup. De son côté, le comportement de la silice est modifié par la présence de l'hydrate ferrique. L'apparition d'une irrégularité de la courbe de dégagement d'émanation en fonction de la température, avec un hydrate ferrique exempt de silice, traité à haute température par la vapeur d'eau ne peut avoir la même cause que l'irrégularité observée sur un hydrate contenant SiO_2, malgré l'analogie des courbes représentatives.

Recherches sur la structure fine des substances à grand poids moléculaire, au moyen du microscope électronique universel. I. La structure des cristaux de β-polyoxyméthylène; VON ARDENNE M. et BEISCHER D. (*Z. phys. Chem. B*, 1940, **45**, 465-473). — Au moyen du microscope électronique universel, on a étudié la désagrégation, par pression et par des lessives alcalines, de cristaux de β-polyoxyméthylène, les observations étant faites sur champ clair et sur champ obscur. On peut ainsi observer des faisceaux de molécules filiformes de 5 à 10 *m*μ de diamètre ainsi qu'une structure transversale périodique des fibres que le microscope ordinaire ne peut déceler.

Orientation des cristallites dans les fibres de cellulose; PLÖTZE E. et PERSON H. (*Z. phys. Chem. B*, 1940, **45**, 193-200). — On étudie les diagrammes Roentgen de séries de polymères homologues obtenus par la dégradation de fibres de cellulose naturelle. On estime le degré d'orientation par la demi-largeur (exprimée en degrés d'arcs) des maxima, opposés à 180°, de la courbe de noircissement le long des anneaux d'interférence. Pour chaque série de produits de même origine, cette largeur est une constante (environ $\alpha/2 = 15°$ pour la ramie dégradée et $\alpha/2 = 32°$ pour la fibre de coton dégradée). On recherche les relations entre le degré d'orientation (degré de texture) ainsi estimé et les propriétés mécaniques des fibres.

Ordre dans les structures feutrées ou en réseau, obtenu par déformation mécanique, en particulier dans le cas des polystyrols; MÜLLER F. H. (*Kolloïd Z.*, 1941, **96**, 326-332). — On constate une relation entre l'ordre moléculaire de la structure feutrée ou en réseau obtenu par déformation mécanique dans une direction déterminée, les différentes propriétés physiques et les paramètres moléculaires. Discussion de la formule de Kuhn donnant la déformation élastique en fonction de l'isomérie de constellation. Modèles concernant les polystyrols.

La structure du caoutchouc; HOUWINK R. (*Kolloïd Z.*, 1941, **95**, 303-306). — Discussion de l'état actuel des travaux sur la structure du caoutchouc naturel et du caoutchouc vulcanisé. On attribue à l'exposant *n* de la formule : $\eta_{sp} = K_1 C M_{réel}^{n}$ (η : viscosité spécifique, *c* : concentration, K_1 : constante, $M_{réel}$: poids moléculaire réel déterminé par la méthode osmotique) le rôle de facteur de mesure de la compacité des glomérules de caoutchouc en solution; il est également lié au degré de ramification. On relève que vraisemblablement dans le caoutchouc brut les chaînes ou glomérules sont déjà partiellement disposées en pont (par suite d'une cyclisation semble-t-il). On propose une image de la structure du caoutchouc vulcanisé avec formation de ponts de soufre.

Sur le « passage à l'état vitreux » (einfrieren) de liquides normaux et de liquides à structure « fixée » comme le caoutchouc et les résines artificielles; UEBERREITER K. (*Z. phys. Chem. B*, 1940, **45**, 364-373). — Lorsqu'on peut refroidir des liquides au-dessous de leur point de solidification en évitant toute cristallisation, le temps de relaxation augmente de telle sorte que l'établissement de la structure thermodynamiquement la plus stable nécessite un temps pratiquement infini et qu'un changement dans l'arrangement des molécules est empêché, ou rendu très lent. L'état liquide est remplacé par un état vitreux. La mobilité moléculaire et aussi le coefficient de dilatation prennent la valeur qu'ils ont dans le cristal, de sorte que le point de passage correspond à un angle de la courbe volume/température obtenue avec un refroidissement progressif à vitesse constante. Ce point anguleux s'observe non seulement avec les liquides « normaux » mais aussi avec des corps à haut poids moléculaire, comme le caoutchouc et certaines résines artificielles. Dans ces « liquides à structure fixée », la condensation ou la polymérisation ont provoqué des liaisons moléculaires en chaînes ou réseaux qui ont pour conséquence l'abaissement de la mobilité. Le « point de passage à l'état vitreux » des polyisobutylènes s'élève d'abord rapidement avec le degré de polymérisation, puis reste constant. Celui du caoutchouc (— 65° avant vulcanisation) s'élève avec la durée de vulcanisation et avec la proportion de S employée.

CINÉTIQUE ET ÉQUILIBRES CHIMIQUES. THERMOCHIMIE

Sur la réaction primaire de la polymérisation thermique du styrène (Remarque sur le travail de G. V. Schulz, A. Dinglinger et H. Husemann : La polymérisation thermique du styrène dans divers solvants) ; Breitenbach J. W. (*Z. phys. Chem. B*, 1940. **45**, 101-104). — Les résultats des mesures de Schulz, Dinglinger et Husemann (*Z. phys. Chem. B*, 1939, **43**, 485) ne permettent aucune conclusion sur le mécanisme de la réaction primaire.

Sur la réaction primaire de la polymérisation thermique du styrène. Réponse à la remarque précédente de Breitenbach ; Schulz G. V., Dinglinger A. et Husemann E. (*Z. phys. Chem. B*, 1940, **45**, 105-109). — Les auteurs conservent leur précédente manière de voir.

Sur la diffusion dans les cristaux formés d'ions ; Wietig E. (*Z. phys. Chem. B.*, 1940, **45**, 374-388). — On comprime un mélange d'un sel soluble et un sel insoluble de Ba, l'un d'eux contenant un isomorphe radioactif. Après diffusion, on sépare les 2 sels par dissolution. Le déplacement de l'indicateur radioactif donne la mesure de la diffusion. Un échange d'ions se manifeste déjà à la température ordinaire, en phase solide. La diffusion devient mesurable vers 400° pour les systèmes :

$SO_4Ba \rightarrow Cl_2Ba$, $Cl_2Ba \rightarrow SO_4Ba$ et $(NO_3)_2Ba \rightarrow SO_4Ba$

Elle croît avec la température suivant la formule : $D = Ae^{-Q/RT}$. A la même température, la vitesse de diffusion pour le système $SO_4Ba \rightarrow Cl_2Ba$ est plus grande que pour le système $Cl_2Ba \rightarrow SO_4Ba$. La variation de la vitesse de diffusion en fonction du temps suit la loi des réactions en phase solide :

$$Kt = \left(1 - \sqrt[3]{\frac{100 - x}{100}}\right)^2$$

où t est le temps, x le pourcentage transformé. A température constante, la vitesse de diffusion dépend de la compression du mélange et des changements des surfaces de contact réalisés par des recompressions répétées.

Sur l'oxydation catalytique de l'ammoniac aux basses pressions, sur platine et sur alliages du platine avec le rhodium et le ruthénium ; Krauss W. et Schuleit A. (*Z. phys. Chem. B.*, 1940, **45**, 1-18). — Parmi les réactions qui, d'après les travaux antérieurs, ont lieu dans les conditions des expériences : température 1250° C, pression totale 0,03 mm Hg, rapport $NH_3 : O_2 = 1 : 1$, la réaction $NH_2OH + O_2 = NO_2H + OH_2$ se produit, non dans le mélange gazeux, mais sur le catalyseur. La production de N_2 est attribuée, non à la réaction $NH_2OH + NH_3 = N_2 + OH_2 + 2H_2$, mais, en particulier à la réaction $NO_2H + NH_3 = N_2 + 2OH_2$ (1). En catalyse sur Pt, il existe une période d'induction, pendant laquelle le rendement en NH_2OH et en NO_3H tend vers sa valeur finale constante. Il en est de même sur alliage Pt + 1 0/0 Rh + 2 0/0 Ru, mais la direction des courbes de rendement en fonction du temps est inverse. Sur alliages Pt + Rh en proportions diverses, il n'y a pas de période d'induction. Environ 50 0/0 de NH_3 entrant en réaction sont transformés en NH_2OH et NO_2H, en y comprenant NO_2H et NH_3 participant à la réaction (1).

Les différences de propriétés thermiques et calorifiques entre l'ortho- et le parahydrogène (avec réponse à une remarque de Cohen et Urey sur un travail précédent de l'auteur relativement au même sujet) ; Schäfer K. (*Z. phys. Chem. B*, 1940, **45**, 451-464). — L'ensemble des différences thermiques et calorifiques (chaleur de vaporisation, chaleur spécifique) entre *o*-H_2 et *p*-H_2, ainsi qu'entre *o*-D_2, et *p*-D_2 est attribuable, en confirmation de l'explication donnée précédemment (Schäfer K. (*Z. phys. Chem. B*, 1939, **42**, 380) à l'influence d'un champ interne. Elles sont dues à un état d'orientation différent dans l'*o*- et dans *p*-hydrogène. Le calcul de l'influence de la température sur le champ interne explique les particularités expérimentales constatées. Une différence entre les forces moléculaires (forces de van der Waals), supposée par Cohen et Urey (*J. Chem. Physics*, 1939, **7**, 157) n'est pas la cause déterminante des différences observées.

PHOTOCHIMIE

Nouvelle détermination du rendement quantique de l'hydrolyse de l'acide monochloracétique ; Küchler L. et Pick H. (*Z. phys. Chem. B.*, 1940, **45**, 116-120). — Par de nouvelles mesures de l'énergie absorbée et de la quantité d'ions Cl^- produits, on a calculé le rendement quantique de l'hydrolyse photochimique suivant la réaction :

$$CH_2Cl.COOH \xrightarrow[+ OH_2]{h\nu} CH_2OH.COOH + Cl^- + H^+$$

avec la radiation de longueur d'onde $\lambda = 254\ m\mu$. Valeur trouvée : $\varphi = 0{,}62 \pm 0{,}04$ alors que les valeurs précédemment indiquées étaient en général voisines de $\varphi = 1{,}0$.

SOLUTIONS. MÉLANGES LIQUIDES

Elaboration d'une théorie des solutions. IV. Fondement et signification de la théorie de la pression osmotique de van t'Hoff (théorie de la « surpression ») et réponse aux objections de Bodenstein, Bonhoeffer et Joos ; Fredenhagen K. et Tramitz E. (*Z. phys. Chem. B.*, 1940, **47**, 291-314). — Rappel du principe de la théorie de van t'Hoff et de ses interprétations ultérieures, et comparaison avec la théorie de la « sous-pression ». Les idées de l'auteur ne constituent pas une contradiction, mais une interprétation de celles de Planck sur les conditions de validité des lois de Raoult.

Sur les moments dipolaires et l'association intramoléculaire de polyols ; Yin Lin Wang (*Z. phys. Chem B*, 1940, **45**, 328-328). — On mesure la densité et la constante diélectrique de solutions, dans le dioxane, de l'eau et de divers polyols : glycol, butanediol-1.4, décanediol-1.10, glycérol, triméthylol-1.1.1-éthane, ainsi que de solutions de mercaptan éthylique dans le benzène. Certains des moments dipolaires déterminés à partir de ces mesures sont inférieurs à ceux qui sont calculés dans l'hypothèse de la liberté de rotation ; ils correspondent à des cas d'association intramoléculaire des groupes OH (glycol, glycérol, triméthyloléthane).

Sur l'association stœchiométrique de molé-

cules dipolaires en solution; Dunken H. (*Z. phys. Chem. B*, 1940, **45**, 201-215). — Par des mesures de pression osmotique, on détermine le degré d'association de molécules dipolaires (acides gras, acides aromatiques, tert-butanol) dans des solvants exempts de dipôles (benzène, cyclohexane). L'association obéit à la loi d'action de masses.

Les variations de concentration dans les solutions d'électrolytes lors de la filtration à travers des membranes de collodion; Hacker W. (*Kolloid Z.*, 1941, **94**, 11-29). — On constate que les membranes de collodion jouent le rôle de « tamis » vis-à-vis des substances cristalloïdes dissoutes. L'auteur a amélioré l'appareil à ultrafiltration de Zsigmondy de manière à pouvoir suivre les variations de concentration de l'électrolyte après ultrafiltration. Utilisation de cet appareillage pour étudier l'action tamisante du collodion sur des solutions de diverses concentrations de ClH, ClLi, ClNa, ClK, ClBr, $ClNH_4$, Cl_2Mg, Cl_2Ba dans l'eau. On n'observe pas de modification de concentration après passage par l'ultrafiltre dans le cas de ClLi, Cl_2Ba et Cl_2Mg. Pour les autres électrolytes, l'effet tamisant augmente avec l'intensité de contact de la solution avec le filtre. On observe une forte augmentation de l'action tamisante lorsque la concentration en ClH diminue.

ÉLECTROCHIMIE

Séparation cathodique de métaux dans les électrolytes solides; Kohlschütter V. et Stocker E. (*Helv. Chim. Acta*, 1939, **22**, 869-894). — Revue des travaux antérieurs sur la séparation des métaux dans les électrolytes solides. Description d'un dispositif permettant d'électrolyser sous observation microscopique les halogénures de Pb et de Ag en faisant varier la température, la forme et la nature des électrodes et la tension appliquée. Dans le domaine des basses tensions, il apparaît dans le chlorure de Pb des dépôts en forme de dentrites dont les branches principales montrent une faible orientation cristallographique suivant le réseau du chlorure de Pb. Pour les tensions élevées de quelques milliers volts, on observe dans le chlorure de Pb des lignes droites de Pb qui ont toujours la même orientation cristallographique quelle que soit la position des électrodes. Leur direction est parallèle à celle des plus grands espacements d'identité du chlorure de Pb (axe *c*) et est perpendiculaire aux plans principaux de clivage. Avec le bromure de Pb, on observe les mêmes phénomènes qu'avec le chlorure. Dans les feuilles minces d'oxyde jaune de Pb (modification rhombique) on obtient à température élevée et avec une forte intensité de champ des dépôts de Pb noirs fortement dispersés qui sont disposés principalement en bandes parallèles à un axe. Dans l'électrolyse du chlorure d'argent aux basses tensions et avec de faibles intensités de courant, il se forme des fines dentrites de Ag à éclat métallique aux tensions élevées et lorsque les courants qui prennent naissance sont relativement grands, il se produit dans ClAg des changements de coloration allant du bleu au rouge d'où se développent un grand nombre de veines et de canaux. Les dépôts de Ag dans ClAg ne présentent aucune orientation cristallographique. Par l'électrolyse de IAg(α) obtenu à haute température, il se forme toujours des dépôts granuleux et assez compacts de Ag qui n'ont pas d'orientation cristallographique. Dans ce cas-là, l'influence du réseau ne se fait plus sentir et les séparations des métaux se rapprochent pour leur forme de celles obtenues dans les solutions aqueuses.

(Allemand.)

MÉTAUX. ALLIAGES. SOLUTIONS SOLIDES

Semi-microradiographie, moyen d'investigation en métallographie; Païc M. (*C. R.*, 1941, **213**, 572-574). — Cette modification de la microradiographie consiste à renoncer aux forts grossissements et à se contenter des agrandissements de quelques dizaines de diamètres obtenus à l'aide d'appareils à grand champ visuel. Les plaquettes d'essai, épaisses de 0,3 à 1 mm, peuvent être préparées au tour ou par tronçonnement. Elles sont mises en contact direct avec des plaques ou pellicules sensibles et l'ensemble est irradié aux rayons X dans les conditions qui permettent une macroradiographie, mais avec un temps de pose environ 15 fois plus long que si l'on opérait sur film spécial. Les renseignements donnés par ce procédé sont intéressants et nouveaux : défauts du métal, répartition des constituants de l'alliage, structure polycristalline des alliages coulés, étude de la corrosion.

Sur la façon dont se comportent les métaux alcalino-terreux entre eux; Klemm W. et Mika G. (*Z. anorg. Chem.*, 1941, **248**, 155-166). — Etude rontgenographique des alliages binaires des métaux alcalino-terreux entre eux. Le calcium et le strontium, tous deux cubiques à faces centrées donnent des cristaux mixtes. Dans le système calcium-baryum, le réseau reste cubique à faces centrées pour 75,4 atomes de calcium 0/0; il est cubique à corps centré pour moins de 54,8 atomes Ca 0/0. Dans le système strontium-baryum, le réseau est cubique à corps centré de 0 à 69.4 atomes de strontium 0/0.

La structure de fils de métaux alcalins; Goria C. (*Kolloid Z.*, 1939, **89**, 325-328). — Lorsque l'on laisse se solidifier les métaux alcalins en les refroidissant brutalement, de manière que la vitesse d'allongement des germes dépasse celle de la formation de nouveaux germes, les spectres de rayons X prouvent que l'on obtient une structure fibreuse. Un refroidissement très lent favorise une structure de fibre dont l'axe est parallèle à la direction [001]. Une déformation des fibres et une pression exercée sur elle amène une structure dont l'axe est parallèle à la direction [111]. On examine le retentissement des résultats sur les propriétés physiques et mécaniques de tous les métaux alcalins. Les spectres de rayons X montrent qu'à la température ordinaire, tous les métaux alcalins ont le même spectre, ce qui avait été trouvé antérieurement pour les basses températures.

Sur les transitions de phases réversibles dans les métaux réfractaires solides: Jaeger F. M. (*Proc. Amsterdam*, 1940, **43**, 762-769). — Etude des métaux réfractaires au point de vue des transitions entre les diverses phases se produisant entre 0° et 1650° C. Les métaux du 8e groupe de la classification périodique, plus particulièrement examinés, révèlent, par leurs courbes de capacité calorifique relative, de dilatation, de résistance électrique et de force thermo-électrique en fonction de la température, l'existence de deux séries de quatre métaux, Fe, Co, Ni, Ru et Pd, Os, Ir, Pt, séparées par Rh. La première série présente le phénomène de transitions de phases énantiotropes à un haut degré, tandis que la dernière ne le présente pas du tout. Rh, qui subit un changement graduel avec l'augmentation de température, consiste en un mélange homogène de deux formes cubiques

différentes en équilibre et par cet équilibre variable, représente le terme de transition naturel entre les deux séries de quatre éléments du 8e groupe. Le 8e groupe forme ainsi réellement une entité avec un caractère d'uniformité systématique.

Conduction électrique et diffusion dans les alliages semimétalliques. IV. Conductibilité électrique et force électromotrice thermique du sulfure d'argent α ; Reinhold H. et Schmitt K. (*Z. phys. Chem. B*, 1939, **44**, 75-97). — On mesure la conductibilité de SAg_2 (α), à diverses températures, dans une atmosphère contenant des quantités variables de S, évaluées, soit par la pression partielle p_s de la vapeur de S, soit par la température T_s d'une masse de S en équilibre avec cette vapeur. Les courbes isothermes : log x (x = conductibilité spécifique) en fonction de $1/T_s$ ou de log p_s sont des segments de droites formant un angle pour la température de fusion de S. Les courbes isobares : log x en fonction de $1/T$ (T = température du sulfure) sont des segments de droite avec angle à 350° C. On mesure la diffusion de S dans SAg_2 en établissant les courbes de variation de la teneur en S en excès dans le sulfure en fonction, d'une part de la pression partielle de S dans l'atmosphère (isothermes d'absorption), d'autre part en fonction de la température du sulfure (isobares d'absorption). Les isobares : log c (c = concentration de S en excès dans le sulfure) en fonction de $1/T$ sont des segments de droite avec angle à 350° C. On a mesuré d'autre part la force électromotrice de la chaîne thermique $Pt/SAg_2(\alpha)$ pour diverses températures et diverses pressions de S dans l'atmosphère et établi une relation entre cette force électromotrice et la conductibilité spécifique, qui montre que la conductibilité est proportionnelle à la concentration en électrons, conclusion confirmée par le fait que la conductibilité, en présence d'une concentration constante de S en excès, a un coefficient de température négatif.

Le coefficient de température de la résistance électrique du ruthénium et ses propriétés thermoélectriques par rapport au platine ; Jaeger F. M. et Rosenbohm E. (*Proc. Amsterdam*, 1941, **44**, 144-152). — On a mesuré, sur une barre de Ru de 60 mm de long sur 13 mm² de section préparée par compression de poudre métallique et frittage à haute température et sous vide poussé, la résistance électrique de Ru en fonction de la température par la méthode du double-galvanomètre couplé optiquement avec enregistrement photographique ; le métal était chauffé électriquement dans un four à vide, et les mesures effectuées à l'aide d'un pont de Thomson de précision. D'autre part, des déterminations des propriétés thermoélectriques du couple Ru-Pt ont été effectuées sur la même barre. Les deux séries de mesures conduisent à la même série de points de transition que l'on a localisés par la courbe différentielle de capacité calorifique de Ru et de Mo pur ; 312° C, 1035° C, 1190° C et 1420° C. Les trois derniers points confirment les résultats obtenus antérieurement (Id., *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1932, **51**, 32-45) pour les points de transition entre les 4 états solides du Ru : α-, β-, γ- et δ-Ru, mais le premier point, à 312° C, n'ayant pas la même allure que les autres, ne permet pas de conclure à l'existence d'une cinquième forme du Ru.

La mesure exacte de la chaleur spécifique des métaux aux hautes températures. XXXI. La chaleur spécifique moyenne du cobalt en relation avec la dimension granulaire de sa structure cristalline ; Jaeger F. M. et Zuithoff A. J. (*Proc. Amsterdam*, 1940, **43**, 815-819). — On a mesuré, par la méthode usuelle au creuset de Pt, la chaleur spécifique moyenne C_p de deux échantillons de Co, l'un formé de gros cristallites et l'autre, déposé électrolytiquement, composé de très fins cristallites, difficilement perceptibles avec un grossissement de 600 à 800. Plus les cristallites composants sont petits, et plus les valeurs trouvées pour C_p s'abaissent, ce qui est en accord avec les résultats obtenus avec Sb, Gl et Zr.

Variations anormales des propriétés physiques d'alliages sursaturés Fe-Ni-Cu lors de leur décomposition hétérogène ; Müller H. G. (*Kolloïd Z.*, 1941, **96**, 11-19). — L'auteur donne les diagramme ternaires de refroidissement et de cristallisation du système ternaire Fe-Ni-Cu. Il expose les variations des propriétés mécaniques et magnétiques des cristaux mixtes Fe-Cu-Ni sursaturés. Le degré de sursaturation joue un rôle important dans la variation des propriétés physiques. On cherche la composition optima des alliages correspondant à leurs propriétés magnétiques optima.

Anomalie d'élasticité corrélative de la transformation magnétique du nickel et des solutions solides riches en nickel ; Chévenard P. (*C. R.*, 1941, **212**, 535-537). — En utilisant le thermoélasticimètre récemment décrit (*Ibid.*, 1940, **211**, 548), l'auteur a réussi à mettre en évidence, dans un alliage nickel-chrome à 2,35 0/0 Cr, une chute rapide du coefficient thermoélastique à la température du point de Curie thermomagnétique. Cette anomalie d'élasticité positive est de faible amplitude par rapport à celle des ferronickels voisins de l'invar, ce qui explique qu'elle ait échappé aux autres procédés d'investigation.

Sur la diffusion de l'hydrogène et du deutérium dans le palladium. II ; Jost W. et Widmann A. (*Z. phys. Chem. B.*, 1940, **45**, 285-296). — On applique la méthode de mesure précédemment décrite (W. Jost et A. Widmann, *Z. phys. Chem. B*, 1935, **29**, 247), modifiée pour éliminer les erreurs systématiques, en particulier l'influence de la réaction de surface : H_2 (gaz) → 2H (dissous dans Pd). Les mesures confirment que le rapport D_H/D_D des coefficients de diffusion de H et D, indépendant de la température, est voisin de 1,3, donc inférieur à $\sqrt{m_{D_2}/m_{H_2}} = \sqrt{2}$. Cette circonstance est attribuable à la différence des énergies de zéro entre H et D dans le réseau cristallin de Pd.

Contribution à la connaissance de la protection contre la corrosion au moyen de pellicules de pigments colorés ; Mühlberg G. (*Kolloïd. Beihefte*, 1941, **52**, 277-402). — L'auteur confirme le fait exposé par Scheiber et Marwedel à savoir qu'une pellicule d'huile de lin contenant un pigment coloré ne suffit pas à constituer une protection contre l'eau ; il montre que l'on n'obtient pas de pellicule anticorrosive pour Fe en utilisant comme base des huiles non saturées, et que l'action combinée d'huile de lin, de pigments tels que le minium, OZn, l'oxyde de chrome, CrO_4Pb, et d'un liant est inopérante. Il a essayé de remplacer le minium seul (associé à l'huile de lin) par un mélange de minium et de sulfate de baryte, OZn seul par un mélange de OZn et de craie. Dans ce dernier cas, on ne peut plus étaler le mélange sur le métal. On a tenté d'employer des produits résineux (caoutchouc chloré, chlorure de polyvinyle, paraffines chlorées) : leur addition améliore le pouvoir couvrant, mais cependant on n'a pas encore une protection suffisante.

PROPRIÉTÉS DES SURFACES — ADSORPTION — COLLOIDES

Recherches calorimétriques sur l'adsorption physique et l'adsorption activée de l'hydrogène par le nickel ; Eucken A. et Hunsmann W. (*Z. phys. Chem. B*, 1939, **44**, 163-184). — Les mesures calorimétriques ont été complétées par des mesures de la désorption par chauffage pour des températures d'adsorption diverses (20 à 273° K). Ces dernières mesures montrent qu'il existe à la surface du métal deux sortes de centres d'activation, correspondant à des chaleurs d'activation différentes : 9 à 10 kcal/Mol pour 14 0/0 des centres, 18 à 22 kcal/Mol pour 86 0/0. La chaleur d'adsorption varie linéairement suivant le nombre des centres entre 4 et 21 kcal/Mol. La chaleur d'adsorption physique varie, en sens inverse de l'épaisseur de la couche d'adsorption, entre 400 et 1800 cal/Mol. L'effet de « tunnel », recherché lors d'essais aux basses températures, n'a pas été observé.

Absorption des solutions concentrées d'acide acétique par le charbon de sang ; Dobine M. (*C. R.*, 1941, **212**, 155-157). — Les isothermes d'absorption relatives au système acétique — eau — charbon de sang sont différentes selon le degré d'humidité du charbon. Mais cette diversité n'est qu'apparente et ne correspond pas à une diversité des pouvoirs adsorbants pour une même concentration d'équilibre : l'eau introduite par l'humidité du charbon dilue seulement la solution initiale et il suffit d'introduire la correction correspondante pour obtenir la coïncidence des courbes. Cette étude explique les divergences constatées entre les résultats des différents auteurs.

Adsorption des solutions aqueuses concentrées d'acide acétique par le charbon de sang. Adsorption vraie du solvant et du corps dissous ; action réciproque de chacun de ces corps sur l'adsorption de l'autre ; Dobine M. (*C. R.*, 1941, **212**, 339-842). — Les courbes obtenues par la méthode de dessiccation et par la méthode des dilutions minima, relativement à l'adsorption vraie de l'acide acétique et de l'eau par le charbon de sang, confirment les résultats d'un travail précédent (*C. R.*, 1937, **205**, 1388). L'adsorption de l'acide acétique croît au début très lentement avec la concentration, puis devient très forte et à 12-13*n* d'acide glacial la courbe est presque verticale. L'eau exerce une action retardatrice sur le pouvoir adsorbant du charbon par rapport à l'acide acétique. D'autre part, l'acide acétique dilué activerait d'abord l'adsorption de l'eau en facilitant le mouillage du charbon hydrophile, tandis que l'acide fortement concentré déplacerait par la grande masse de ses molécules les molécules d'eau de la surface. Les isothermes de l'adsorption vraie rendent compte des isothermes de l'adsorption apparente.

Sur la spécificité chimique de différentes formes et de leurs cristaux. II. $\gamma.(O_3Al_2)$; Fricke R. et Deifel H. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1939, **72**, 1568-1573). — Différentes sortes de $\gamma.O_3Al_2$ à particules primaires de grandeurs différentes adsorbent K et PO_4 (provenant des mêmes solutions de PO_4HK_2) en proportions moléculaires différentes. Les auteurs établissent que la masse de K adsorbée croît par rapport à la masse d'acide phosphorique adsorbée lorsque la grandeur des particules primaires croît et par conséquent que le caractère acide croît en même temps. — **III. OZn et $\alpha.O_3Fe_2$;** Id. (*Ibia.*, p. 1573-1577). — Les auteurs déterminent les quantités relatives de K et de CH_3CO_2H, provenant de solutions d'acétate de K, adsorbées par OZn et $\alpha.O_3Fe$. (Ce dernier préparé à partir de la gœthite.)

Détermination de la polarité de surfaces d'après l'adsorption de polymères ; Thiessen P. A. et Beger E. (*Kolloid Z.* (Jubilé de Liesegang), 1939, **89**, 175-177). — Emploi des acides aliphatiques mono- et dicarboxyliques ; on sait que la partie supérieure émergente de la surface adsorbante a toujours un caractère hydrophobe. On montre ensuite que pour p_H 7, les couches sont toujours disposées en couches γ ; on voit ainsi comment sont placés les groupes polaires les uns par rapport aux autres. On utilise pour étudier le mode d'adsorption des matières colorantes telles que le chlorure de pinocyanol. Application à l'adsorption dans les solutions de savon.

Etude de l'adsorption par des minéraux alumineux et par des colloïdes organiques du sol ; détermination de la portion adsorbante de ces colloïdes ; influence sur l'adsorption du sol ; Schachtschabel P. (*Kolloid. Beihefte*, 1940, **51**. 199-276). — On constate que la montmorillonite (d'ammonium) adsorbe et échange plus fortement les ions bivalents que les ions monovalents (sauf Rb^+ et Cs^+). Le kaolin ammoniacal a les mêmes propriétés, mais la liaison NH_4 est plus forte : sa capacité d'adsorption n'est pas augmentée par broyage. Pour la moscovite et la biotite d'ammonium, on observe des échanges intra et extramicellaires ; pour un grand excès de chlorures, Na^+ s'échange plus rapidement avec NH_4^+ que les ions bivalents et Li^+ que Mg^{++} ou Ca^{++}. Le feldspath ammoniacal se comporte comme que le mica. Etude particulière de la permutite. Influence sur l'adsorption de lavages du minéral par $CH_3CO_2NH_4$ et $(CH_3CO_2)_2Ca$. Mesure de la capacité d'échange des ions H^+ ; la solidité de la liaison correspondante augmente du kaolin à la montmorillonite et à la moscovite ; les p_H des suspensions aqueuses de ces minéraux varient dans le même sens. On a étudié de la même façon les propriétés adsorbantes de l'acide humique, l'influence d'un traitement par $(CH_3CO_2)_2Ba$ ou $(CH_3CO_2)_2Ca$. Détermination de la capacité d'adsorption des substances organiques du sol au moyen de O_2H_2. La capacité d'adsorption n'est pas en rapport avec le degré de dégradation de la substance organique ni avec la teneur en colloïdes du sol. Influence sur l'adsorption des solutions nutritives par le sol.

Propriétés activantes et épurantes de la terre à foulon. VI. Adsorption de particules colorées par la terre à foulon lors de la décoloration des huiles ; Kulkarni B. S. et Jatkar S. K. K. (*Kolloïd Z.*, 1939, **89**, 54-59). — Etude de diverses terres à foulon des Indes utilisées pour la décoloration des huiles végétales. On constate par la méthode des isothermes de Bœdeker malgré une relation exponentielle entre la quantité de matières colorantes enlevée par la terre à foulon et la quantité de matières colorantes restée dans l'huile, les isothermes de Bœdeker ne conviennent pas lorsque la concentration en colorant est très grande ou très faible, ou lorsque la concentration en terre à foulon est très élevée ou très faible et en même temps peu activante. Le phénomène ne consiste probablement pas en une simple adsorption physique ; il est compliqué par la formation d'une substance chimique définie.

Mise en évidence de l'adsorption de métaux colloïdaux par les albuminoïdes. I. La réaction or colloïdal-virus de la mosaïque du tabac ; Kausche G. A. et Ruska H. (*Kolloid Z.*, 1939, **89**, 21-26). — Etude de la réaction de l'or colloïdal sur les virus-protéines au moyen du microscope électronique ; les molécules de virus de la mosaïque du tabac

mesurant environ 15×300 mμ et les particules d'or colloïdal ayant de 25 à 30 mμ de diamètre, on est dans le domaine du pouvoir séparateur du microscope électronique de Siemens. En milieu nettement acide, on constate que la floculation du colloïde provoque l'adsorption d'or colloïdal monodispersé par la molécule de virus-protéine. En milieu légèrement acide ou neutre, il se produit une agrégation de particules primaires rouges donnant des agrégats secondaires colorés en bleu sans participation du virus-protéine.

Nouvelles méthodes d'étude de la structure de systèmes colloïdaux; Beischer D. (*Kolloïd Z.*, 1941, **96**, 127-135). — L'auteur expose la contribution du microscope électronique et des diagrammes électroniques à l'examen des systèmes colloïdaux. Il montre que ce nouvel appareillage permet l'étude cinétique des systèmes colloïdaux.

Structure dispersée des systèmes solides; son fondement thermodynamique. IV; Balarew D. (*Kolloïd Z.*, 1941, **96**, 19-22). — L'auteur montre que les particules colloïdales typiques de sols de SO_4Ba, lavées pendant plusieurs années donnent finalement des prismes anisotropes de SO_4Ba dont la solubilité est la même que celles des grands prismes anisotropes. Lorsqu'on prolonge le lavage, les prismes anisotropes deviennent isotropes. L'action des électrolytes sur la peptisation et la coagulation des suspensions et des solutions colloïdales qui ont été longuement lavées est identique à l'action sur les systèmes colloïdales types. Lors du lavage prolongé, les particules colloïdales de SO_4Ba inférieures à 0,1 μ restent en solution. L'auteur réaffirme que la structure dispersée des systèmes solides a bien un fondement thermodynamique puisque l'équilibre entre SO_4Ba solide et ses solutions aqueuses s'établit en quelques minutes.

La structure de colloïdes à base de carbone finement cristallisé; Hofmann U., Ragoss A. et Sinkel F. (*Kolloïd Z.*, 1941, **96**, 231-237). — Les auteurs ont étudié des suies provenant de la combustion de diverses espèces de charbon et de C_2H_2, produites à diverses températures; ils ont utilisé les spectres de rayons X, la mesure du pouvoir adsorbant, les photographies au moyen du microscope électronique.

Détermination de la grandeur et de la forme, ainsi que de l'anisotropie de particules submicroscopiques (colloïdes et macromolécules) à l'aide de la double réfraction artificielle et du frottement interne; Stuart H. A. et Peterlin A. (*Kolloïd Z.*, 1941, **96**, 161-168). — Calculs théoriques des rapports entre les dimensions de l'ellipsoïde de rotation, la double réfraction et la viscosité dans le cas des 3 espèces de double réfraction (électrique, magnétique et double réfraction due à l'écoulement). On considère plusieurs catégories selon que les particules ont des dimensions comprises entre 10 et 1000 Å et entre 1.000 et 50.000 Å. Cas de la solvatation des colloïdes. Applications au cas des macromolécules de diphényle, de phénanthrène, de benzo-9.10-phénanthrène, de tri-(1.3.5)-naphtylbenzène.

Etude au moyen du microscope électronique de sols de silice; Radczewski O. E. et Richter H. (*Kolloïd Z.*, 1941, **96**, 1-7). — Préparation de sols purs, stables de SiO_2, de p_H 6,8, par hydrolyse de Cl_4Si suivie d'électrodialyse. L'observation des images obtenues au moyen du microscope électronique montre que le vieillissement provoque une augmentation de la polymérisation et de l'agrégation des particules. Ces agrégats à apparence spongieuse peuvent se rassembler en sphères qui atteignent un diamètre de 200 mμ. On peut également distinguer d'après ces images le vieillissement spontané du vieillissement provoqué. Les diagrammes de diffraction électronique des sols présentent seulement l'anneau bien connu de SiO_2 amorphe et ne permettent pas de discerner le début de cristallisation. Ils confirment les considérations de Warren et Carman selon lesquelles déjà à l'état vitreux et dans les sols, existent des groupements tétraédriques des atomes Si et O. Mais les résultats de la diffraction électronique ne coïncident pas complètement avec ceux des spectres de rayons X.

Influence du traitement à l'autoclave sur l'état des hydroxydes de glucinium, de magnésium et d'aluminium; Katsurai T. et Kita T. (*Kolloïd Z.*, 1941, **95**, 41-43). — Le traitement à l'autoclave de $(HO)_2Gl$-$(HO)_2Mg$-$(HO)_3Al$ ne provoque pas la formation de sols. Les diagrammes de rayons X montrent que la structure amorphe des 2 hydroxydes n'est pas changée par traitement à l'autoclave. Dans les mêmes conditions, la solution aqueuse de Cl_2Gl est hydrolysée et on obtient un liquide trouble qui contient en suspension le produit d'hydrolyse, tandis qu'avec $(HO)_3Al$, on obtient un sol très stable appelé « sol d'alumine surchauffée » dont on donne les propriétés.

Relation du refroidissement d'hydrosols d'oxyde de fer avec leur structure et la méthode de refroidissement; Lottermoser A. et Schmole G. (*Kolloïd Z.*, 1939, **89**, 328-340). — La façon dont se comporte d'un sol lors du refroidissement dépend de sa teneur en électrolytes. Les auteurs étudient l'influence de la teneur en chlore dans les sols de $(OH)_3Fe$ sur leur réversibilité ou leur irréversibilité après dialyse. On constate dans tous les cas que les sols qui se « liquéfient » irréversiblement, par addition de ClH donnent des sols qui se « liquéfient » réversiblement. Equilibre du chlore pendant la dialyse entre la partie ultrafiltrée et celle qui reste dans le dialyseur. Le comportement d'un sol lors du refroidissement dépend toujours de la quantité de Cl^- dans les électrolytes présents dans le colloïde. Le problème de la tendance à l'agrégation et à la floculation de sols que l'on concentre, tendance qui ne se présente pas dans le cas des sols non dialysés, reste entier.

Détermination, au moyen du microscope électronique, du nombre de particules d'un sol dans sa phase aérodispersée; Riedel G. et Ruska H. (*Kolloïd Z.*, 1941, **96**, 86-96). — La méthode employée consiste à disperser finement le sol, puis à projeter les gouttes qui en résultent au moyen d'un champ thermique ou électrique sur un support de pellicules. On peut ensuite faire l'examen au moyen du microscope électronique et déterminer le nombre et les dimensions des particules séchées sur le support: il faut ensuite connaître la relation entre le diamètre des gouttes projetées et la dimension des taches obtenues sur le support pour le sol étudié. Application au sol d'or. Une autre méthode consiste à ajouter au sol un sel en cristaux mesurables et à déterminer le retentissement sur la grandeur des gouttes. On peut par l'une ou l'autre méthode déterminer d'après 10 ou 20 taches le nombre de particules de sols et on obtient un bon accord pour un sol connu de concentration donnée.

Le sol d'or. I. Phénomènes d'instabilité observés pour le sol d'or; Kruyt H. R. et Vogel J. G. (*Kolloïd. Beihefte*, 1940, **52**, 87-164). — Préparation de sols d'or concentrés, pauvres en électrolytes, particulièrement en solution chlorhydrique. Description d'un appareil permettant la division du métal et donnant un sol à 0,3 0/0 d'Au dans l'espace de 3 à 6 heures. La concentration du sol dépend de la teneur en ClH du milieu;

lorsque la concentration en ClH est de 0,5 millimol/lit., on obtient des sols stables de concentration 0,8 0/0 ; lorsque la concentration en ClH est de 0,03 millimol., on prépare des sols à 0,2 0/0 de Au. Les sols de concentrations comprises entre 0,8 et 1,5 0/0 peuvent être préparés, mais ne sont pas stables dans ces conditions. La présence d'ions halogénés diminue également la stabilité des sols. La lumière diffusée provoque un grossissement des particules du sol, en présence d'ions halogénés, mais le phénomène diffère d'une floculation ordinaire. Les diagrammes de rayons X montrent que les particules peuvent passer de 5 $m\mu$ à 10 $m\mu$. Il s'agit là d'une dissociation du complexe d'Au et d'halogènes dans la couche double.

Le sol d'or. II. Formation de chaînes dans un champ alternatif; Kruyt H. R. et Vogel J. G. (*Kolloïd Z.*, 1941, **95**, 2-20). — Les auteurs ont étudié le sol d'or au moyen de l'ultramicroscope. Ils ont observé la formation de chaîne de micelles lorsque l'on place le sol dans un champ électrique alternatif et ont étudié la conductibilité électrique de la chaîne. Dans les sols les plus hydrolysables, les particules se mettent sous forme de colliers de perle. L'effet de chaîne résulte de la charge incomplète des particules de sol métallique colloïdal au voisinage des électrodes sous l'influence d'un champ alternatif.

Cellulose hydrocolloïdale et hydrosol de cellulose ; Haller R. (*Kolloïd Z.*, 1941, **94**, 310-312). — L'action d'une solution concentrée de ClONa sur la cellulose native et la cellulose régénérée donne, après une réaction violente et exothermique, une substance qui, après lavage, passe en solution sous forme de colloïde. La solution laiteuse, qui est jaune par transparence, n'a pas de caractère réducteur ; après séchage, le résidu a toutes les réactions caractéristiques de la cellulose ; la solution doit donc être considérée comme un hydrosol de cellulose.

Remarques sur l'élasticité de déformation des suspensions et des sols, en particulier des solutions de fibrinogènes; Grüning W. (*Kolloïd Z.*, 1941, **94**, 164-169). — Etude des phénomènes de déformation élastique à la surface de diverses suspensions (kaolin, charbon animal, talc) ; le kaolin et le charbon présentent un maximum des vibrations élastiques pour une concentration de 30 0/0. On observe qu'en concentrant les sangs de bœuf et de porc, il y a diminution des vibrations élastiques normales ; mais le même phénomène ne se produit pas avec le sang de cheval. Les sols de benzopurpurine et de V_2O_5 présentent une grande élasticité de surface. L'élasticité superficielle de V_2O_5 n'augmente pas pour une concentration élevée en urée, alors que celle de la benzopurpurine croît. Dans certains cas, des solutions d'albumine pure élèvent l'élasticité superficielle du fibrinogène. Le phénomène d'élasticité superficielle est encore perceptible sur des solutions de fibrinogène diluées (jusqu'à 1/1000 et dans certains cas 1/10000). La variation de la teneur en ClNa de la solution de fibrogène est sans influence notable sur l'élasticité superficielle. Par chauffage ou par addition de thrombine ou d'alcool, l'élasticité superficielle du fibrinogène diminue ; un tel effet ne se manifeste pas par vieillissement spontané des solutions. L'addition de trypsine aux solutions diluées de fibrinogène augmente l'élasticité superficielle qui ne change pas notablement quand la concentration en ions H^+ varie. Les solutions de fibrines alcalines présentent également une élasticité superficielle.

Les espèces de micelles contenues dans les solutions de savon ; Stauff J. (*Kolloïd Z.*, 1939, **89**, 224-233). — L'auteur montre, d'après des diagrammes de rayons X de différentes solutions de savon qu'il apparaît dans le tétradécylsulfate de Na 0,1 *n* et le laurate de Na (0,2 à 0,25 *n*). de grandes particules colloïdales qui ne sont pas des agrégats colloïdaux, mais bien de grandes micelles. On montre que ces grandes micelles ont la structure de cristaux colloïdaux et qu'elles sont constituées par de l'eau et du savon. Selon Hartley (théorie de la charge des micelles), il ne faudrait distinguer qu'une espèce de micelle, alors que selon Zsigmondy (théorie tenant compte de la dimension et du volume), il y aurait 2 espèces de micelles. L'existence de ces grosses micelles permet d'expliquer le minimum des courbes de conductibilité des solutions de savon et leurs propriétés osmotiques.

Structure de sols de savons ; Stauff J. (*Kolloïd Z.*, 1941, **96**, 244-251). — La structure des solutions de savons dépend de la forme de la molécule de savon et de l'équilibre thermodynamique d'échange de celle-ci avec ce qui l'entoure. D'après les spectres de rayons X, la molécule de savon est une chaîne carbonée en forme de zig-zag terminée par des groupes polaires. L'étude des sols a été faite par une méthode thermodynamique. Ces sols sont constitués par des micelles pouvant se réunir en agrégats de grandeur limitée ; il se produit un équilibre entre la tendance à l'agrégation des chaînes carbonées et la tendance à la dissolution des groupes polaires ou ionisés. L'apparition de différentes sortes de micelles, leur grandeur et leur forme dépend des propriétés de la molécule.

Contribution à l'étude de la chimie colloïdale du système savon-crésol-eau. IV. La viscosité de solutions de stéarate de sodium crésolées en présence d'acides gras libres; Angelescu E. et Ciortan V. (*Kolloïd. Z.*, 1939, **89**, 47-54). — En l'absence de crésol, l'addition à une solution de stéarate d'acide libre dans le rapport de 1 molécule d'acide pour 10 molécules de stéarate n'exerce aucune action sur la viscosité ; la viscosité du mélange est approximativement la même pour les divers acides étudiés (stéarique, palmitique, oléique) et correspond à la viscosité d'une solution de stéarate dont la concentration est égale à la somme de la teneur en sel et en acide ; l'influence de la nature de l'acide ou de la température ne se fait sentir qu'aux concentrations élevées. Lorsqu'on ajoute du crésol, il y a une grande différence de viscosité selon l'acide ajouté ; un excès d'acide stéarique provoque une forte augmentation du maximum de viscosité alors qu'un excès d'acide palmitique agit faiblement dans le même sens et qu'un excès d'acide oléique a l'effet contraire. Ces différences peuvent s'expliquer soit par une différence de longueur de chaîne, soit par la formation de savons abaissant ou augmentant la viscosité. Elles ne s'observent que lorsqu'on rapporte les mesures au maximum et non pour les teneurs correspondant à une variation linéaire de la viscosité. La différence entre l'action des 3 isomères du crésol est identique à ce que l'on a précédemment observé. **VI. La viscosité de solutions de stéarate de Na et de K en présence de quelques phénols ;** Angelescu E. et Manolescu T. (*Ibid.*, 1941, **94**, 319-327). — Etude de solutions 0,2 *n* de stéarate de Na et K en présence de quelques phénols pour saisir le mécanisme de l'apparition d'un maximum de viscosité. Les phénols ont été choisis de manière à ce qu'ils se partagent différemment entre la phase continue et la phase dispersée et qu'ils aient des moments dipolaires et des constantes de dissociation différents. Au phénol ordinaire correspond un maximum de viscosité inférieur à celui du crésol. L'existence d'une 2e fonction phénol dans la molécule de phénol provoque la disparition complète du maximum. L'introduction d'une autre fonction dans la molécule de phénol (nitro,

amino) amène une diminution, quand ce n'est pas une disparition complète, de maximum de viscosité. Aux naphtols correspond un maximum très marqué, celui de l'isomère β étant le plus accentué. La constante de dissociation du phénol n'a aucune influence sur l'importance du maximum. On n'observe pas de relation entre le moment dipolaire du phénol et le maximum de viscosité. Si l'on compare entre eux les isomères (α, β du naphtol, *o*, *m*, *p* du crésol), on observe un parallélisme entre les valeurs du moment dipolaire et l'amplitude du maximum, ce qui prouve que pour un phénol de constitution donnée, le moment dipolaire des différents isomères joue un rôle dans la détermination quantitative du maximum de viscosité. Tous ces cas peuvent s'expliquer en admettant 2 modes différents de solvatation, une solvatation externe et une solvatation interne, comparable à un gonflement de la molécule.— **VII. La viscosité de solutions de savon en présence d'électrolytes et de phénol;** Id. (*Ibid.*, 1941, **96**, 75-85). — Les auteurs ont étudié l'action sur la viscosité de solutions de stéarate et de palmitate de sodium et de potassium, de l'addition de phénol ordinaire et de sels d'un même cathion (Cl^-, Br^-, I^-, NO_3^-). Le phénol a une influence moins grande sur la viscosité que les crésols; mais on observe de même un maximum de viscosité et le même comportement général avec C_6H_5OH. Il apparaît, en présence de ClNa et de phénol dans une solution de palmitate de Na à 50-60°, un maximum de viscosité très accusé; le palmitate se comporte de manière analogue au stéarate; on suppose qu'en présence d'un électrolyte, il se forme un savon qui se comporte comme s'il dérivait d'un acide à plus longue chaîne carbonée. ClNa, BrNa, INa et NO_3Na modifient le maximum de viscosité; ces sels agissent dans l'ordre $NO_3^- < Cl^- < Br^- < I^-$. Dans les solutions fortement phénoliques, l'action spécifique des sels disparaît; la viscosité diminue légèrement, ce qui prouve que l'électrolyte a une action inhibitrice sur la solvatation externe de la phase dispersée. Le coefficient de partage du phénol entre OH_2 et C_6H_6 est, aussi bien en présence qu'en l'absence de chlorures alcalins de même normalité, le même que celui qu'on trouve au moyen des mesures de viscosité. Les auteurs supposent que la présence d'électrolyte amène l'augmentation ou même l'apparition de particules colloïdales qui peuvent subir une forte solvatation; par suite de la déshydratation de ces particules, il y a augmentation de la solvatation interne.

Mesure de la dialyse de savons en solution aqueuse; Lamm O. (*Kolloïd Z.*, 1940, **91**, 275-279). — La méthode de dialyse habituelle ne s'applique pas sans modification à des solutions de savon. Le dispositif nouveau proposé est constitué par 2 flacons, de dimensions très différentes placés horizontalement entre les goulots desquels on interpose la membrane semi-perméable (qui se trouve être verticale); dans le grand on met le savon, dans le petit l'eau; on soumet l'ensemble à une agitation mécanique qui favorise la dialyse. On évite ainsi les inconvénients de l'hydrolyse et on a obtenu des résultats normaux pour le laurate de sodium.

Propriétés mécaniques de solutions de savon en rapport avec leur structure; Philippoff W. (*Kolloïd Z.*, 1941, **96**, 255-261). — L'auteur donne les résultats de mesure de viscosité en fonction de la concentration pour des solutions de laurate de K et d'oléate de Na. Etude de l'influence de l'addition d'électrolytes, de crésols. Il conclut à l'existence de micelles ne présentant ni viscosité de structure, ni double réfraction par écoulement, ni spectres de rayons X, de micelles ayant un spectre de rayons X d'autant plus net que la concentration est plus élevée et d'agrégats désordonnés. de grande viscosité, ayant un spectre de rayons X et présentant le phénomène de double réfraction par écoulement. Dimensions de ces micelles et schéma de leur disposition les unes par rapport aux autres.

Etude au moyen des rayons X de la structure des solutions de savon; Kiessig H. (*Kolloïd Z.*, 1941, **96**, 252-255). — Les diagrammes de rayons X de solutions micellaires de savon présentent 2 anneaux d'interférence comme le diagramme du savon correspondant à l'état solide; mais dans ce 2e cas, les distances des plans réticulaires sont plus faibles que dans le premier: on explique cette différence par l'emplacement successif des couches polaires et non polaires des micelles par rapport à l'eau. La distance des plans réticulaires dans la direction de la chaîne pour les solutions d'oléate de Na varie linéairement avec la concentration. On explique, grâce aux diagrammes de rayons X, comment C_6H_6, insoluble dans OH_2 est soluble dans les solutions aqueuses d'oléate de sodium; les couches de micelles emprisonnent successivement une couche d'eau, une couche de C_6H_6, une couche d'eau, etc... Etude des spectres de rayons X de chlorure de laurylepyridine et de dérivés des oxydes de polyéthylène.

Le problème du comportement diélectrique de systèmes colloïdaux; Schaefer H. et Stachowiak (*Kolloïd Z.* 1939, **89**, 311-316). — Appareillage permettant de faire varier la fréquence; on étudie divers colloïdes et en particulier des systèmes colloïdaux à base de tissu de foie.

La composition d'ultrafiltrats de solutions d'électrolytes et de sols sous l'action de l'effet tamisant de membranes de collodion; Hacker W. (*Kolloïd Z.*, 1941, **95**, 194-206). — On indique des relations permettant de calculer la conductibilité d'échantillons de filtrat provenant de la filtration de solutions d'électrolytes dilués à travers un filtre en collodion. L'écart entre les valeurs calculées et les valeurs trouvées expérimentalement pour des solutions de ClH et de ClNa varie de 0,5 à 1 0/0.

Systématique des gels; Manegold E. (*Kolloïd Z.*, 1941, **96**, 186-210). — Conférence sur la classification des gels d'après leur degré de dispersion et la dimension des particules. Exemples.

Phénomènes superficiels concernant des gels de silice (adsorption, catalyse et décoloration); Köppen R. (*Kolloïd Z.*, 1939, **89**, 219-223). — La disparition des ions hydroxyles d'une solution faiblement alcaline, contenant du gel de SiO_2, par addition de sels neutres et leur réapparition lorsqu'on lave le gel, s'explique par une couche double formée à la surface du gel et contenant OH^-. Cette couche est déplacée par addition d'électrolytes à la solution. La variation de la concentration en ions H^+ avec la quantité d'alcalis ajoutée dans la solution entourant le gel correspond à une chimisorption des ions alcalins par la surface de SiO_2. On n'a pas besoin d'invoquer une influence spécifique de la surface pour expliquer l'action du gel de SiO_2 comme catalyseur de saponification; il suffit d'admettre un enrichissement du système capillaire en ions H^+ ou OH^-. Si l'on remplace les ions OH^-, même en faible proportion, par des anions d'acides minéraux forts, les propriétés superficielles du gel varient. Pour expliquer l'adsorption des colorants contenus dans une solution par le gel de SiO_2, il est inutile de faire intervenir une affinité particulière du gel pour le colorant;

la présence d'une couche double d'ions suffit à expliquer le phénomène.

Le mécanisme de la déformation et du gonflement pour les gels de cellulose; Hermans P. H. (*Kolloïd Z.*, 1941, **96**, 311-326). — L'auteur considère que les gels de cellulose sont constitués par une suite de « chaînes de Kratky » imbriquées les unes dans les autres ; par gonflement, il y a diminution du rayon de courbure de ces chaînes. On explique, en admettant que la structure en réseau de certains gels se conserve après dégonflement, que certains gels perdent les propriétés élastiques, comme le gel de SiO_2 ; au contraire, le volume d'autres gels dimine par dégonflement à cause d'un processus de resserrement des chaînes (pliage des parois du réseau). C'est ainsi que lorsque l'on remplace l'eau des gels de cellulose par des liquides organiques (C_6H_6), les propriétés du gel peuvent être changées et on peut même obtenir des gels non élastiques ; c'est seulement en présence d'eau que les gels présentent une certaine « souplesse » interne. Discussion de la déformation de fils de cellulose isotropes et de ses analogies avec la déformation du polystyrol et de dérivés du polyvinyle.

Les variations de structure par refroidissement de gels; Ullrich H. (*Kolloïd Z.*, 1941, **96**, 348-353). — Influence du refroidissement sur les gels contenus à l'intérieur des plantes et influence de la formation de cristaux de glace. Etude du refroidissement sur des solutions de gélatine, d'agar-agar, de pectine de p_H variable ; dans le cas de la gélatine, on observe tantôt l'apparition d'une structure en rayons, tantôt d'une structure fibreuse. Dans le cas de l'agar-agar, on observe une structure en fibre ou un ramollissement du gel suivant le p_H. Les gels de pectine se liquéfient par refroidissement. Analogies des gels d'agar-agar et de la gélatine avec le proto-plasma.

Obtention de la structure fondamentale des gels au moyen de la double réfraction; Schmidt W. J. (*Kolloïd Z.*, 1941, **96**, 135-149). — L'auteur montre les diverses possibilités de structure de gels composés de molécules disposées en feutrage, en fibres, en feuilles et comment ces structures sont compatibles avec la double réfraction artificielle et avec le dichroïsme.

Diffusion par couches et sédimentation d'un gel d'iodogélatine; Buchholcz J. (*Kolloïd Z.*, 1941, **96**, 72-75). — Si l'on ajoute quelques gouttes de lugol à une solution acide de gélatine (3/4 à 1 0/0), il se forme une floculation brune qui tombe au fond et de laquelle provient de l'iodogélatine qui passe dans la solution surnageante. A partir de la couche où a lieu la diffusion, des particules brunes en forme d'herbe prennent naissance. Si l'on ajoute une petite quantité de lugol à une solution chaude de gélatine, l'iodogélatine se forme de telle manière que l'on peut facilement étudier la sédimentation ; dans ce cas apparaît également une sédimentation en couches ; on en a observé jusqu'à 8 que l'on pouvait séparer l'une de l'autre. Une trop grande chaleur et la lumière empêche la formation de ces couches.

Développement et état actuel de la théorie de la filtration de suspensions; Brieghel-Müller A. (*Kolloïd Z.*, 1940, **92**, 285-299). — Traitement mathématique de la théorie de la filtration des suspensions qui n'a pas un très grand intérêt pour l'application pratique. Etude critique de la littérature concernant la filtration industrielle ; deux différentes hypothèses ont été faites à ce sujet : l'une consiste à considérer la vitesse de filtration comme une fonction de la pression de filtration et du volume du filtrat, l'autre à admettre que le volume du filtrat et l'augmentatiou de résistance à la filtration varient parallèlement ; cette dernière hypothèse ne semble pas corroborée par les résultats pratiques.

Electrolyse et électroosmose dans la gélatine; Swyngedauw J. (*Kolloïd Z.*, 1939, **88**, 318-328). — Etude systématique de l'électrolyse de gels de gélatine. Description d'une méthode permettant d'obtenir de la gélatine isoélectrique. L'auteur montre que la formule de Helmholtz relative à l'électroosmose dans la gélatine n'est pas justifiée et les résultats s'expliquent par les mesures de transport de l'eau d'hydratation : les quantités d'eau transportées par chaque ion augmentent lorsqu'on dilue le gel de gélatine.

La théorie du tannage minéral; Elöd E. et Schachowskoy T. (*Kolloïd. Beihefte*, 1939, **51**, 1-122). — Les auteurs ont mis au point une méthode d'étude des propriétés tannantes de sels minéraux d'après leur action, dans des conditions reproductibles et connues, sur la gélatine. Celle-ci est sous forme de pellicules et on étudie l'action des sels sur sa solubilité dans l'eau à 42° C. Un grand nombre de combinaisons dites tannantes sont sans action sur la solubilité de la gélatine. Pour chaque sel agissant sur la solubilité de la gélatine, il y a un p_H caractérisant l'action maxima. Il existe une relation entre ce p_H et celui de floculation de l'hydroxyde correspondant du sel employé. $(SO_4)_3Cr_2$ est plus actif que $(NO_3)_3Cr$ et Cl_2Cr pour les concentrations équivalentes en Cr^{+++}. La quantité de Cr^{+++} nécessaire pour un effet de tannage donné augmente avec la basicité d'abord lentement pour une basicité d'environ 60 à 70 0/0, puis rapidement au delà. Mesures de l'absorption lumineuse de solutions aqueuses de complexes de Cr^{+++} et Co^{+++} en présence de gélatine ; elles ne révèlent pas la présence de réactions chimiques entre la gélatine et les sels minéraux, ni une adsorption du complexe resté intact par la gélatine. Il se forme probablement des combinaisons moléculaires entre les sels métalliques et les protéines. La liaison entre un complexe chromique et la gélatine et celle qui se forme entre le même complexe et le glycocolle ne sont pas identiques. On n'a encore aucune donnée précise concernant le mode de répartition des groupements protéiniques, et une structure régulière, semblable à un réseau des combinaisons chromiques dans les micelles de collagène est invraisemblable. Les auteurs étudient le phénomène de plissement du cuir lorsqu'on le fait bouillir et l'influence des différents agents tannants sur ce phénomène. L'effet de tannage ne se limite pas aux protéines, mais il est applicable aussi à d'autres colloïdes lyophiles.

Mesures diélectriques concernant des suspensions de pigments dans l'huile de lin. Détermination et calcul de la constante diélectrique de mélanges de corps. I et II; Wachholtz F. et Franceson A. (*Kolloïd Z.*, 1940, **92**, 75-93 et 158-169). — Mesure de la constante diélectrique de pigments colorés (minium, lithopone, oxyde de zinc, sulfate de baryum, etc..) en suspension dans l'huile de lin ; les grandeurs obtenues sont très variables et, pour une même composition chimique, elles sont très différentes selon la forme du grain de la poudre en suspension et non selon sa grosseur. Cependant, d'une façon générale, le calcul de la constante diélectrique d'un mélange se fait de la même façon que le calcul de sa conductibilité. Les modèles géométriques simples pour les mélanges conviennent également aux résultats obtenus pour les constantes diélectriques. La valeur de celle-ci varie pour 2 corps donnés selon que les 2 corps ont le même rôle l'un par rapport à l'autre ou que l'un est dispersé dans l'autre. On peut déduire de la valeur de la cons-

tante diélectrique la forme des particules en suspension et, principalement, voir si celles-ci sont symétriques ou non. Les auteurs proposent des modèles rendant compte du comportement des mélanges de $Cr_2O_7K_2$ et d'huile de lin. Discussion des théories proposées pour rendre compte de la valeur de la constante diélectrique de suspensions, en faisant des hypothèses variables quant à la forme des particules en suspension.

Nouveau procédé de détermination de la viscosité pour des tensions de cisaillement élevées et des vitesses de coupage définies. II; Wachholtz F. et Asbeck W. K. (*Kolloïd Z.*, 1941, **94**, 66-81). — Les auteurs ont fait des mesures de viscosité sur des suspensions de pigment de TiO_2 dans l'huile de lin; elles ont montré que pour des tensions de cisaillement élevées, ces suspensions sont anormales. Mesures analogues sur des suspensions à 45° de TiO_2 dans de l'huile minérale; elles suivent la relation de Bingham. On ne peut pas connaître la viscosité apparente η^* en fonction de la tension de cisaillement à cause des anomalies observées dans certains cas (huile de lin). D'autre part la courbe donnant log η^*_∞ en fonction du volume 0/0 de pigment est indépendante de la viscosité de l'huile dans laquelle le pigment est en suspension, tant qu'il ne se produit pas de réaction chimique; pour TiO_2, le passage de l'huile végétale à une huile minérale n'affecte pas la forme de la courbe. Celle-ci est caractéristique de la forme des particules en suspension. En portant η^*_∞ de la suspension en fonction de η^*_∞ de l'huile, on obtient des lignes droites; s'il y a réaction chimique (acide α-crotonique dans une suspension de blanc de zinc), on obtient d'autres valeurs de η_∞, mais la relation demeure linéaire. Le coefficient angulaire des droites dépend de la nature du pigment et du volume des particules en suspension.

Influence des électrolytes forts sur la viscosité des suspensions de quartz; Buzagh A. von et Erényi E. (*Kolloïd Z.*, 1940, **91**, 279-287). — Etude de la viscosité de suspensions de quartz de différents degrés de dispersion et de concentration variable dans l'eau pure et dans des solutions d'électrolytes à 25° C au moyen du viscosimètre d'Ostwald. Pour les suspensions dans l'eau pure, la viscosité augmente quand la teneur en quartz augmente et elle est exprimée en fonction de celle-ci par la relation :

$$\eta = \eta_0 (1 + k_1 \varphi + k_2 \varphi_2)$$

En présence d'électrolytes ayant une action coagulante prononcée, la viscosité varie linéairement avec la concentration :

$$\eta = \eta_0 (1 + k\varphi)$$

où k est $> 2{,}5$ et varie avec le degré de dispersion du quartz. La viscosité diminue aussi bien dans l'eau que dans des solutions d'électrolytes lorsque la grandeur des particules augmente. L'action des électrolytes se manifeste sur la viscosité par une augmentation ou une diminution de l'agglutination des particules; l'action des sels neutres suit les règles de la série lyotrope; les sels qui agissent sur la charge des particules de quartz font varier la viscosité suivant une courbe à maximum. Au point isoélectrique, la viscosité passe par un maximum. Les acides minéraux ont, dans les mêmes conditions, une action plus accentuée que les sels neutres, à cause de l'ion H^+; les hydroxydes alcalins n'ont, aux concentrations moyennes, aucune influence sur la viscosité des suspensions de quartz. Les auteurs montrent le rapport qu'il y a entre les coefficients d'activité des solutions salines et la variation de viscosité.

Suite des remarques sur la théorie des coefficients d'activité de la coagulation par les électrolytes d'hydrosols faiblement solvatés; Ostwald W. (*Kolloïd Z.*, 1941, **94**, 169-184). — Discussion de l'exactitude de la loi selon laquelle le coefficient d'activité de la molarité qui correspond à la coagulation est constant; outre la valence et la concentration de l'électrolyte ajouté, il faut tenir compte de 2 variables : la concentration du sol et l'écart des ions. Pour les produits secondaires de la coagulation la grandeur, la densité et la solvatation des portions floculées varient fortement avec la valence de l'électrolyte, sa concentration et la concentration du sol. Discussion de nouveaux travaux de Weiser et Milligan sur l'application de la loi de Burton. Application de la théorie des coefficients d'activité à la mesure de la cohésion des sédiments, de la vitesse de sédimentation et de filtration, du volume du sédiment, de la viscosité de suspensions de quartz et discussion des travaux de Ricci et Davies. L'auteur conclut à la grande portée de la théorie des coefficients d'activité.

Action des ondes ultra-sonores sur les phénomènes colloïdaux. V° : influence sur la thixotropie. 2° Recherches sur les systèmes thixotropes d'hydroxydes ferriques; Sata N. et Naruse N. (*Kolloïd Z.*, 1939, **89**, 341-344). — L'irradiation par les ondes ultrasonores de sols thixotropes de $(OH)_3Fe$ a une influence prononcée sur le temps de solidification correspondant à la transformation thixotrope. L'action des ultrasons sur le temps de solidification n'est pas simple; elle varie avec la concentration et la nature des sels contenus dans le sol : il y a, pour les faibles concentrations salines, augmentation du temps de solidification, pour les grandes cencentrations, diminution de ce temps. L'augmentation provient d'une destruction des particules fortement hydrolysées de la couche d'hydratation, la diminution provient d'une orientation des particules non sphériques faiblement hydratées. On doit remarquer que l'action des ultrasons sur les facteurs qui ont une influence sur la thixotropie (agrégation ou hydratation des particules) est modifiée par la forme des particules qui sont pour la plupart non sphériques dans les systèmes thixotropes et qui peuvent donc s'orienter.

Thixotropie des suspensions dans les liquides apolaires. Note préliminaire; Kruyt H. R. et van Selms F. G. (*Proc. Amsterdam*, 1940, **43**, 1171). — La thixotropie de la farine de riz et de la poudre de quartz dans Cl_4C ou dans le cyclohexane ne se produit pas lorsque la farine est séchée dans un dessiccateur à vide, sur Cl_2Ca, ou lorsque le quartz est desséché pendant 1 h. 1/2 à 360° C. Ce phénomène conduit à penser que la présence de OH_2 dans la phase liée joue un rôle très important, et que ce ne serait pas l'apolarité du liquide qui causerait la thixotropie, mais sa non-miscibilité avec l'eau.

Sur la nature de l'écume. VII. Formation d'écume dans une solution aqueuse mixte de saponine et d'éthanol; Sasaki T. (*Bull. Chem. Soc. Japan*, 1940, **15**, 449-454). — Etude de la formation d'écume dans une solution aqueuse renfermant de la saponine en quantité constante et C_2H_5OH à diverses concentrations. La durée d'existence de l'écume produite dans des solutions aqueuses de saponine (leur concentration étant de 0,009085 g et 0,001820 g par litre) augmente considérablement par l'addition d'alcool à des concentrations comprises entre 0,0026 mol et 0.77 mol par litre. L'addition d'alcool à une concentration dépassant 0,77 mol par litre rend de nouveau l'écume instable. Discussion des résultats obtenus.

(Anglais).

CHIMIE PHYSIQUE

STRUCTURE DES ATOMES. RADIOACTIVITÉ

La chimie nucléaire; Fleischmann R. (*Z. Elektrochemie*, 1941, **47**, 8-16). — 45e Congrès de la Deutsche Bunsen-Gesellschaft e. V., Leipzig, 25-26 octobre 1940. — Exposé de l'état actuel de la question.

Diffusion des particules α par l'azote; Gordon Brubaker (*Phys. Rev.*, 1940, **56**, 1181-1183). — L'étude de la diffusion des particules α par l'azote dans quatre directions d'angles moyens 53°, 66°, 88° et 104° permet de constater des anomalies lorsque les énergies ne dépassent pas 3,5 MeV. Les courbes donnant les diffusions observées en fonction de l'énergie présentent plusieurs maxima et minima. La forme des courbes varie beaucoup avec l'angle de diffusion.

Structure du spectre énergétique du noyau N_{11}; Comparat P. (*J. Physique*, 1941, (8), **2**; 36-40). — Étude de la desintégration de l'azote par les neutrons rapides.

$$N^{14} + n \rightarrow N^{15} \rightarrow B^{11} + \alpha$$

L'auteur met en évidence de nouveaux groupes discrets de particules de désintégration de grandes énergies : en tenant compte des mesures antérieures on obtient un total de 32 groupes entre 0,6 et 0,7 MeV.

Sur une propriété remarquable des mésons lents; Solomon J. (*C. R.*, 1941, **212**, 1144-1145). — Les mésons négatifs peuvent être « captés » par un proton pour former avec celui-ci, grâce à l'interaction coulombienne, un atome en tous points analogue à l'atome H, dont les dimensions sont fortement supérieures au rayon d'action des forces mésiques proprement dites. La section efficace de capture d'un méson sur l'orbite est très forte et la capture s'accompagne de l'émission d'un photon d'énergie. D'où un rôle essentiel de l'effet de capture dans la dynamique des mésons lents.

Une démonstration directe de la désintégration spontanée du méson; Auger P., Maze R. et Chaminade R. (*C. R.*, 1941, **213**, 381-383). — Les auteurs utilisent la méthode des coïncidences entre compteurs. Elle a comporté six séries d'essais poursuivis sur plus de 2.000 heures. Les six séries ont toutes donné un résultat positif, à savoir que le nombre de chocs enregistrés sans masse d'arrêt de Pb a toujours été nettement inférieur au nombre de chocs avec masse ($0,216 \pm 0,05$ et $0,69 \pm 0,01$ chocs en moyenne pour 10 heures). Ce résultat démontre directement la désintégration du méson.

Les caractères systématiques des sommes d'intervalles consécutifs entre désintégrations radioactives; Thibaud J. (*C. R.*, 1941, **212**, 860-862). — L'étude des anomalies que présente le classement par ordre de grandeur des intervalles de temps entre désintégrations successives α du polonium montre que les longueurs des intervalles, ou des groupes d'intervalles successifs, s'expriment fréquemment par une relation paramétrique d'un élément d'intervalle de temps, qui est lui-même lié à l'intervalle moyen X.

Sur la projection d'atomes par les rayons de recul des désintégrations α; Berthelot A. et Yuasa T. (*C. R.*, 1941, **212**, 895-897). — Un millier de photographies ont été prises des trajectoires tracées, dans la chambre de Wilson à basse pression, par les atomes de recul projetés lors des désintégrations α d'actinon ou d'actinium A. Les clichés font ressortir une grande probabilité de projection dans le voisinage immédiat de l'origine du rayon de recul, aussi bien pour AcA que pour AcB. En mesurant l'angle de projection et le parcours d'un atome de masse connue (H, O ou N) projeté à l'origine, on a établi la relation vitesse-parcours dans l'atmosphère de la chambre, connaissant la vitesse du rayon de recul. L'étude et la discussion des résultats conduisent à admettre qu'il s'agit, au moins en grande partie, de particules se heurtant à des atomes plus lourds qu'elles, donc de protons.

Formation d'hélium à partir de corps émettant des rayons X. II. Détermination de la constante de désintégration de l'uranium et du radium; Gunther P. (*Z. Phys. Chim. A*, 1939, **185**, 367-374). — La constante de désintégration de l'uranium, calculée d'après la quantité d'hélium formée est $1,74.10^{-10} a^{-1}$, valeur supérieure de 10,8 0/0 à celle qui est actuellement acceptée, probablement à cause de la présence d'impuretés radioactives, telles que de l'ionium ou du radiothorium. La constante de désintégration du radium, calculée de la même manière est $4,35.10^{-4} a^{-1}$, et le nombre de particules α émises par seconde par 1 g de radium est $3,67.10^{10}$, valeurs en accord avec celles que donnent les plus récentes méthodes physiques.

Sur les isotopes radioactifs du brome formés dans la rupture nucléaire de l'uranium; Moussa A. et Goldstein L. (*C. R.*, 1941, **212**, 986-988). — La rupture nucléaire de U provoquée par les neutrons donne naissance à quatre isotopes radioactifs de caractère chimique halogène, dont deux sont des isotopes de Br. Par deux méthodes de séparation chimique différentes, on a obtenu des précipités de BrAg dont l'activité évolue d'une manière absolument identique et montre l'existence de deux isotopes dont les périodes sont respectivement pour BrI 40 ± 5 minutes et pour BrH 2,3 h. $\pm$ 15 minutes. Les mêmes corps se forment aussi bien par neutrons rapides (rupture des isotopes 238 et 235 de l'U) que par neutrons thermiques (rupture de l'isotope 235 seul). Le calcul des sections efficaces associées à la production de ces éléments montre que leur proportion est très faible par rapport à l'ensemble des produits de rupture nucléaire de l'U provoquée par neutrons.

Sur la diffusion et la nature du recul radioactif; Chamié Mlle C. et Tsien San-Tsiang (*J. Physique*, 1941, (8), **2**, 46-48). — Les mesures au compteur ont permis de prolonger la courbe de diffusion du recul radioactif dans l'air à des distances dix fois plus grandes que celles explorées dans les travaux antérieurs. Cette courbe confirme le caractère spécial de la diffusion de recul. Les atomes de recul qui diffusent dans l'air à partir du dépôt actif du thorium Th sont des atomes de thorium *C''*. Le thorium $B + C$ est extrait dans les champs élevés dans une proportion très faible :

$$\text{Th } (B + C)/\text{Th } C'' = 1/10^4$$

Les plaques exposées au-dessus d'une source de Rd Th ne présentent après la décroissance du dépôt actif de Th qu'une activité très faible qui ne dépasse pas 10^{-4} de l'activité de Th ($B + C$).

Sur la rupture des liaisons homopolaires sous l'influence des émissions particulaires dans les composés du sélénium; Daudel R. (*C. R.*, 1941, **213**, 479-481). — Par diverses méthodes correspondant au procédé de Szilard, et qui constituent en même temps des procédés très efficaces de concentration du radiosélénium, l'auteur a pu mettre en évidence des ruptures de liaisons homopolaires dans les molécules de sélénite de Na. Il semble d'après ces recherches que dans la solution aqueuse de ce sel, les fragments de molécules détruites comprennent des atomes de Se libres, responsables de l'activité, qui précipiteraient s'ils étaient en nombre suffisant, et qui, dans les conditions des expériences se rassemblent par une sorte de floculation sur l'entraîneur, trace de sel insoluble ou gommelaque.

Sur le rayonnement γ de l'actinium et de l'actinium K; Perey M. et Lecoin M. (*C. R.*, 1941, **212**, 893-895). — Des expériences faites sur une préparation d'Ac privé de ses dérivés et disposée en tube scellé à l'intérieur d'un bloc de Pb montrent que l'Ac privé de ses dérivés n'émet pas, dans les limites de précision de ces mesures, de rayonnement γ. Les courbes d'accroissement du rayonnement γ de AcK dans Ac partent toutes de l'origine, quel que soit l'écran utilisé.

Sur le rayonnement γ du radiothorium; Surugue J. et Tsien-san-Tsiang (*C. R.*, 1941, **213**, 172-174). — L'étude a été faite par la spectographie des rayons β de conversion interne sur des préparations de nitrate de radiothorium dans un solvant éthanol-acétone. On a trouvé deux rayonnements γ, d'énergies 86,8 ekV et 83,3 ekV, nettement différentes de celles qu'on admet actuellement pour les rayonnements $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ de l'atome 88. Il ne peut donc plus être question d'assimiler comme on l'avait fait les rayonnements γ du radiothorium aux rayons X du thorium X et l'on doit simplement les considérer comme des rayonnements γ habituels, possédant des coefficients de conversion interne normaux.

Sur la coloration et la luminescence produites par le rayonnement du radium dans les diverses variétés de quartz; Choong Shin-Piaw (*J. Physique*, 1941, (8), **2**, 41-45). — Mise en évidence des régularités et des anomalies concernant les phénomènes de coloration et de luminescence produits par le rayonnement du radium dans les différentes variétés de quartz à l'état cristallin et à l'état vitreux.

Un appareil à émanation complètement automatique; Zimens K. E. (*Z. phys. Chem. A*, 1940, **186**, 94-104). — Cet appareil permet l'enregistrement automatique de courbes : faculté d'émanation/température, pour l'application de la méthode d'études de Hahn (*Z. phys. Chem. B*, 1939, **42**, 159).

Un dispositif pour l'étude au compteur de Geiger des faibles radioactivités; Berthelot A. (*C. R.*, 1941, **212**, 1087-

1090). — L'auteur a abaissé la limite inférieure de la radioactivité décelable au compteur de Geiger en réalisant un montage qui fait disparaître les impulsions provenant, dans ce compteur, du rayonnement cosmique. Le principe consiste à utiliser un compteur auxiliaire entourant le compteur effectif et à bloquer celui-ci pendant chaque choc du premier de manière à n'enregistrer que les impulsions propres au compteur intérieur. L'introduction de ce dispositif permet de déceler soit une radioactivité donnée dans un temps cinq fois plus faible, soit dans un temps donné, une radioactivité $\sqrt{5}$ fois plus faible.

PROPRIÉTÉ DES ATOMES — POIDS ATOMIQUES

Spectre L et niveaux caractéristiques du bismuth; Cauchois Mlle Y. (*C. R.*, 1941, **212**, 1136-1138). — Une révision d'ensemble du spectre L du bismuth ordinaire a permis de calculer les fréquences caractéristiques de l'atome 83 avec une précision et une cohérence non encore atteintes jusqu'ici, les déterminations de longueurs d'onde étant faites en premier, deuxième et, pour certaines raies, troisième ordre par rapport aux valeurs connues des émissions $K\alpha_1$, α_2 et parfois β_1 des éléments suivants: Ba, Te, Sb, Sn, Ag, Pd, Ph, Ru, Mo, Nb, Zr, Sr, As, Cu, Fe, Ni.

Un nouveau type d'émission dans le groupe Lα des éléments lourds; Cauchois Mlle Y. (*C. R.*, 1941, **213**, 121-124). — Les spectres des satellites L des éléments 62 à 92 laissent apparaître de nouvelles raies α_s, relativement intenses et bien définies pour Th, Bi, Hg, Au et Pt, plus faibles pour les éléments plus légers. Ces raies s'expliquent peut-être par des mécanismes atomiques faisant intervenir, entre les deux niveaux internes, encore deux niveaux extérieurs. Il pourrait aussi s'agir d'une sorte d'effet Raman interne dans l'atome émissif lui-même: une autre suite d'émissions α_d de longueurs d'onde inférieures à α_1, encore plus faibles que α_s, trouvées dans les spectres et qui constitueraient les raies antistokes correspondant à α_s, semblent corroborer cette hypothèse.

Le tube séparateur III. Obtention de 2,5 l de chacun des isotopes purs ^{21}Ne et ^{22}Ne; Dickel G. et Clusius K. (*Z. phys. Chem. B.*, 1940, **48**, 50-62). — A l'appareillage décrit précédemment (*Z. phys. Chem.* B, 1939, **44**, 397 et 451), on ajoute des tubes terminaux qui permettent la séparation des impuretés. A partir de néon contenant 1 0/0 N_2 et 1 0/0 He, on obtient dans un appareillage tubulaire de 29 mètres de longueur 2,5 l. de ^{22}Ne, et dans un appareillage tubulaire de 15 m. la même quantité de ^{21}Ne, les degrés de pureté respectifs étant 99,7 0/0 pour le premier et 99,8 0/0 pour le second. On prépare par ailleurs 2 l. de gaz dans lequel la teneur en isotope rare ^{21}Ne est augmentée de 0,27 à 2,5 0/0.

La diffusion propre du xénon et du krypton; Groth W. et Harteck P. (*Z. Elektrochemie*, 1941, **47**, 167-172). — 45e Congrès de la Deutsche Bunsen-Gesellschaft, Leipzig, 25-26 octobre. 1940. — Au moyen de tubes séparateurs du genre décrit par Clusius et Dickel (*Z. phys. Chem. B*, 1939, **44**, 397), on peut obtenir des mélanges enrichis en isotopes légers et en isotopes lourds de xénon et de krypton. Ces mélanges correspondent à des différences de poids atomique de 2,95 dans le cas du xénon et de 1,74 dans le cas du krypton. A partir des mélanges enrichis en isotopes respectivement lourds et légers, on peut mesurer les coefficients de diffusion propre, pour le xénon $0{,}044_4 \pm 0{,}002_8$ cm²/sec; pour le krypton $0{,}093 \pm 0{,}004_4$ cm²/sec. Les mélanges enrichis lourds et légers de xénon ne présentent pas de différence mesurable de tension de vapeur dans les conditions d'expérience, aux températures — 196°, — 183°, — 161°,5 C. Les mélanges enrichis légers de krypton ont, dans ces conditions, une tension de vapeur plus élevée que les mélanges enrichis lourds; différence 0,3 0/0 de la pression absolue.

La « précision du point de fusion » est-elle influencée par l'isotopie? Pression au point triple des gaz CO, A, N_2O, ClH et BrH; Clusius K. (*Z. phys. Chem. B*, 1941, **49**, 1-12). — La « précision du point de fusion » est définie par l'expression $\frac{T_e}{\Delta T}$ où T_e est la température de fusion, et ΔT l'abaissement du point de fusion dans le cas de la formation d'un eutectique avec une impureté, ou l'intervalle de fusion dans le cas de la formation de cristaux mixtes. On peut déterminer ΔT d'après le déplacement du point triple au cours de la fusion, c'est-à-dire d'après des mesures de pression au point triple. Contrairement à ce qu'on attendait, on n'a pas observé de différence dans le processus de fusion entre les éléments ou composés pratiquement exempts d'isotopes (CO, A, N_2O) et ceux qui sont formés de mélanges d'isotopes (ClH, BrH), le point triple restant, dans la mesure de la précision des expériences, indépendant de la proportion des phases liquide et solide pendant la fusion. Les intervalles de fusion des isotopes et de leurs composés sont très petits (sauf pour le néon et les mélanges H-D). Une séparation d'isotopes par un procédé de fusion ne semble pas réalisable.

Propriétés thermiques et constitution. XIV. Sur les points de fusion et d'ébullition des éléments; Fischer W. (*J. prakt. Chem.*, 1941, **158**, 200-210). — Pour chacune des périodes de la classification de Mendeleeff, on construit les graphiques des points de fusion et d'ébullition des éléments, en fonction de leur numéro d'ordre. Les courbes des points de fusion et d'ébullition sont à peu près parallèles. On remarque des analogies frappantes, d'une part dans l'allure des courbes des deux petites périodes (Li à Ne, Na à Ar), d'autre part, dans celle des courbes des trois longues périodes (K à Kr, Rb à Xe, Cs à Rn). On donne une interprétation de ces courbes basée sur les forces de liaison chimique: à une branche ascendante correspond une augmentation de ces forces. On cherche à expliquer les anomalies constatées.

Rayons ioniques et système périodique; Kordes E. (*Z. Elektrochemie*, 1941, **47**, 152-155). — 45e Congrès de la Deutsche Bunsen-Gesellschaft, Leipzig, 25-26 octobre 1940). — Partant de la formule de Pauling: $r_u = r_z \cdot z^{2/(\nu-1)} = \frac{C}{Z-S}$ dans laquelle r_u est le rayon ionique univalent, z la valence de l'ion, Z le nombre atomique, S la constante d'écran, C une constante pour chaque configuration de gaz noble, et ν l'exposant de répulsion de Born: on peut, en apportant à la valeur de S certaines corrections tirées de la structure des couches électroniques successives, calculer la valeur de $C = 0{,}531 \left[\frac{\Sigma(s+p)+4}{n+2}\right]^2$ Å, et celle de $\nu = C/2 + 4$, $\Sigma(s+p)$ étant la somme des électrons s et p de l'ion et n le nombre quantique principal du gaz noble correspondant.

Rayons ioniques et système périodique. II. Calcul des rayons ioniques à l'aide de grandeurs physiques atomiques Kordes E. (*Z. phys. Chem. B.*, 1940, **48**, 91-107). — Sur la base du modèle atomique de Bohr pour les éléments hydrogénoïdes et à l'aide de formules empiriques établies dans la précédente communication (*Z. phys. Chem. B.*, 1939, **43**, 213), on calcule les rayons ioniques des éléments à partir de grandeurs caractérisant la structure de l'atome, par la formule $r = \frac{h^2}{4\pi^2 . m . e^2} \cdot \frac{1}{Z-S} \cdot \left[\frac{\Sigma(s+p)+4}{n+2}\right]^2$ (h = constante de Planck, m = masse électronique; e = charge électronique; Z = numéro atomique; S = constante d'effet d'écran; s et p = nombres d'électrons s et p du gaz noble correspondant; n = nombre quantique principal du gaz noble).

STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES MOLÉCULES

Détermination de poids moléculaires et de poids ioniques de corps dissous par les méthodes de dialyse et de diffusion libre; Jander G. et Spandau H. (*Z. phys. Chem. A*, 1939, **185**, 325-366). — Les résultats obtenus par la méthode de dialyse de Brintzinger et par la méthode de diffusion libre sont souvent différents, spécialement pour les corps contenant les ions des polyacides molybdiques, tungstiques et autres isopolyacides. La raison en est que les diamètres des pores des membranes de « cellophane » ou « cuprophane » employées pour la dialyse sont trop faibles pour le passage des molécules de grosse dimension. Avec des membranes « cella-filtre » dont les pores sont en moyenne 25 fois plus larges, les résultats de la méthode de dialyse correspondent à ceux de la méthode de diffusion libre.

Ordre moléculaire et quelques propriétés qui en dépendent dans les substances macromoléculaires. Remarques sur un travail de F. H. Müller ayant même titre; Meyer K. H. (*Koll. Z.*, 1941, **97**, 105). — Discussion de la relation trouvée par Müller entre le module d'élasticité et le P. M. des substances macromoléculaires. Intérêt de la théorie dynamique-statistique. — Id. **Sur la remarque précédente de K. H. Meyer;** Wöhlich E. (*Ibid.*, p. 105-106). — Priorité pour la théorie dynamique-statistique.

Études sur les structures des molécules de chlorure et de bromure de bismuth à l'aide de la diffraction des électrons; Skinner H. A. et Sutton L. E. (*Trans. Faraday Soc.*, 1940, **36**, 681-685). — Structures pyramidales dont les dimensions sont les suivantes:

Br_3Bi	Bi-Br	$= 2{,}63 \pm 0{,}02$ Å
	Br-Bi-Br	$= 100° \pm 4°$
Cl_3Bi	Bi-Cl	$= 2{,}48 \pm 0{,}02$ Å
	Cl-Bi-Cl	$= 100° \pm 6°$

Études des structures de quelques molécules de pentahalogénures inorganiques en phase gazeuse, à l'aide de la diffraction des électrons; Skinner H. A. et Sutton L. E. (*Trans. Faraday Soc.* 1940, **36**, 668-680). — Étude des structures de Br_5Nb et Cl_5Nb et de Br_5Ta et Cl_5Ta. Ces composés ont une structure en bipyramide triangulaire avec les liaisons suivantes :

$Nb-Br = 2,46 \pm 0,03$ Å $\quad Nb-Cl = 2,27 \mp 0,03$

$Ta-Br = 2,45 \mp 0,03 \quad Ta-Cl = 2,30 \mp 0,02$

Discussion de ces résultats.

Détermination de la structure de molécules libres au moyen d'interférences électroniques. Isomerie sur l'atome d'azote; Rogowski F. (*Z. Elektrochemie*, 1941, **47**, 152). — 45e Congrès de la Deutsche Bunsen-Gesellschaft, Leipzig, 25-26 octobre 1940. — Les rayons des anneaux d'interférences produits par la rencontre d'un faisceau homogène d'électrons avec un courant de vapeur du corps à étudier permettent de choisir entre divers modèles possibles de constitution. Les mesures conduisent pour le nitrométhane à un modèle $CH_3-N\langle^{O}_{O}$; distance C–N = 1,47 $\mp$ 0,02 Å; distance N–O = 1,22 + 0,02 Å; angle O–N–O compris entre 130 et 140°. Pour le nitrite de méthyle, isomère du précédent, on est conduit à admettre une molécule en chaîne $CH_3\quad O'$ avec les distances C–O = 1,44 $\pm$ 0,02 Å; O–N = 1,37 $\pm$ 0,02; N–O' = 1,22 $\pm$ 0,02. Les résultats ne permettent pas de fixer les angles, ni d'exclure la possibilité de molécules rectilignes ou de molécules trans ou d'un mélange de molécules cis et trans. La rotation libre autour de l'axe N–O semble exclue.

Application à des molécules intéressantes de l'analyse nouvelle des spectres moléculaires. Relations simples entre les fréquences d'une même molécule dans les états gazeux, liquide et solide; Deslandres H. (*C. R.*, 1941, **212**, 832, 836). — L'auteur analyse les spectres des trois molécules C_6H_6, C_6H_5Cl et C_6H_{12}, étudiées à —180° par Sirkar et Gupta. Le tableau d'analyse montre que les petites fréquences, qui sont un caractère de l'état solide, semblent devoir être rapportées à la maille cristalline ou à l'élément primordial dont la répétition forme le cristal.

Application à des molécules intéressantes de l'analyse nouvelle des spectres moléculaires. Etude des carbures saturés aliphatiques; Deslandres H. (*C. R.*, 1941, **213**, 98-102). — L'auteur présente l'analyse du spectre entier du dodécane-*n*. $C_{12}H_{26}$ et, pour comparaison, l'analyse partielle des deux premiers carbures de la série, CH_4 et C_2H_6. Le dodécane offre trois arrangements principaux : l'arrangement $C_6H_{13}-H_{12}C_6$, un arrangement correspondant à la forme générale $M-pH-H_p$, dans lequel un ou plusieurs atomes de H sont déplacés et opposés aux autres atomes de la molécule, et enfin un arrangement dû à la forme linéaire de la chaîne et à la résonance des groupes CH_2 et CH_3. Toutes les fréquences de la molécule du dodécane peuvent être émises par l'arrangement CH_3-CH_2 et se retrouvent dans de nombreuses molécules dérivées par substitution de l'hydrocarbure normal.

Nouveau moyen pour démontrer l'orientation des molécules polaires; Pierron P (*C. R.*, 1941, **212**, 991-993). — Les liquides organiques à étudier sont mis en très fine émulsion dans une solution alcaline de xanthate de cellulose, qu'on file avec un certain étirage à travers une filière en platine dans un bain coagulant légèrement chauffé contenant SO_4H_2, SO_4Na_2 et SO_4Zn. L'examen microscopique sur fond noir de la coupe des fils obtenus révèle, dans le cas de molécules non polaires, une conservation de l'homogénéité initiale, et, dans le cas de molécules polaires, une répartition du liquide à l'extérieur de la masse du fil. La méthode a été essayée sur les carbures aliphatiques, de l'octane aux huiles de graissage. Elle est très sensible puisqu'elle donne la répartition externe avec des corps faiblement polaires comme le toluène et le xylène, et permet la discrimination entre la décaline, non polaire, et la tétraline, polaire.

Sur les fréquences fondamentales du radical NO_2; Mathieu J. P. et Massignon D. (*C. R.*, 1941, **212**, 1084-1087). — L'étude du moment électrique et l'action diffusante sur les rayons X des nitrates organiques $RONO_2$, des dérivés nitrés RNO_2 et $ArNO_2$ conduit à penser que le groupe NO_2 possède une configuration angulaire symétrique, avec trois modes d'oscillation ν_1, ν_2, ν_3 actifs en absorption infrarouge et en diffusion Raman où ils doivent donner deux bandes polarisées et une bande dépolarisée. Celle-ci, ν_1, se situe vers 1560 (RNO_2), 1525 ($ArNO_2$) ou 1640 ($RONO_2$), et la bande polarisée ν_1 vers 1380 (RNO_2), 1345 ($ArNO_2$) ou 1280 ($RONO_2$). Les auteurs attribuent à la fréquence ν_1, non précisée jusqu'ici, une bande intense, fine, fortement polarisée, d'aspect invariable qu'on trouve dans les spectres Raman et infrarouge de toutes les molécules nitrées au voisinage de 860 cm^{-1}. La structure angulaire symétrique du groupe NO_2 se trouve ainsi confirmée.

Polarisation d'orientation et association moléculaire; Dunken H., Judenberg F. et Wolf K. L. (*Z. phys. Chem. B.*, 1941, **49**, 43-63). — En appliquant la loi d'action de masse, on calcule la variation de la polarisation d'orientation en fonction de la concentration d'une substance en solution, dans tout le domaine des concentrations. On trouve, entre la polarisation d'orientation et la concentration, des relations simples, qui donnent la signification des formules empiriquement établies (par exemple par van Arkel A. E. et Snoek T. L.; *Phys. Z.* 1932, **33**, 662; 1934, **35**, 187). En ce qui concerne les solutions très diluées, des déterminations de constantes d'équilibre, faites indépendamment de mesures diélectriques précises, sont encore nécessaires.

Sur le paramagnétisme des solutions aqueuses de nitrate cuivrique; Amiel J. (*C. R.*, 1941, **213**, 240-242). — Les mesures ont été faites par la méthode du cylindre, avec l'eau comme étalon. La susceptibilité magnéto-atomique du Cu^{++}, χ_{Cu}, à 20° C, décroît légèrement quand la dilution augmente. La comparaison avec les mesures faites sur les solutions de SO_4Cu et Cl_2Cu montrent que la nature de l'anion intervient. Il est certain que dans les solutions de nitrate cuivrique une dissimulation magnétique a lieu qui provient de l'hydratation des ions Cu^{++} et ne permet pas d'atteindre le moment magnétique de ces ions libres.

Paramagnétisme des ferrites de calcium hydratés; Foret J. (*C. R.*, 1941, **213**, 525-526). — Les ferrites $F_2O_3.0,5$ OCa, F_2O_3. OCa, $F_2O_3.1,5$ OCa, $F_2O_3.2,5$ OCa, $F_2O_3.3$ OCa, $F_2O_3.3,5$ OCa, $F_2O_3.4$ OCa ont été préparés en précipitant par HONa les mélanges des chlorures en quantités calculées. Le précipité était prélevé à la pipette après un temps fixé, son magnétisme mesuré à la balance Curie-Chénevaud à l'abri de CO_2 et sa composition déterminée par l'analyse. Les mesures, forcément imprécises à cause de l'humidité du produit, montrent cependant que l'oxyde de fer à l'état de ferrite de Ca hydraté ne présente pas de dissimulation magnétique et ne subit pas de variation magnétique sensible sous l'influence de HONa à diverses concentrations.

Les susceptibilités diamagnétiques des alcools butyliques; Cabrera B. et Colson H. (*C. R.*, 1941, **213**, 108-111). — Les susceptibilités diamagnétiques des quatre isomères ont été mesurées entre — 79° et + 150° C de manière à s'assurer de la constance de λ pour chaque alcool à 1/1000 près. Puis on a comparé chaque jour les différents alcools à l'eau distillée et déterminé les valeurs de la susceptibilité moléculaire et les écarts des valeurs individuelles avec la valeur moyenne correspondant à chaque alcool. Les écarts journaliers sont sensiblement parallèles pour les différents alcools et les résultats permettent de conclure à des différences petites mais appréciables entre les isomères, différences dues probablement à une déformation du C lors de la substitution d'un groupe CH_3 à un atome H.

Sur la réfraction atomique du soufre dans les composés inorganiques (Déterminations réfractométriques); Spacu G. et Popper E. (*Z. phys. Chem. A*, 1939, **184**, 367-372). — Les mesures d'indice de réfraction de solutions aqueuses de divers sels donnent les réfractions atomiques suivantes : S^{VI} de SO_4Na_2 : 1,115; S^{IV} de SO_3Na_2 : 2,188; S^{II} de SHK : 9,857; S^{II} lié à S^{VI} et à Na dans $S_2O_3Na_2$: 4,106; S^{II} lié par 2 valences à S^{VI} dans $S_4O_6Na_2$: 10,56.

Sur les indices de réfraction du trifluorure de phosphore et de l'oxyde d'osmium et les constantes diélectriques de l'oxyde d'osmium et des fluorures de soufre, de sélénium et de tellure; Linke R. (*Z. phys. Chem. B*, 1940, **48**, 193-196). — On a mesuré les indices de réfraction indiqués sur les substances à l'état gazeux, par interférométrie. L'égalité des valeurs de la constante diélectrique de O_4Os à 2 températures différentes (429°,2 et 561°,2 K) démontre l'absence du moment électrique, comme pour F_4S, F_4Se, F_4Te. Ces données permettent de calculer la polarisation atomique, par différence entre la polarisation totale et la polarisation électronique.

La double réfraction d'écoulement dans les solutions absorbantes actives. I. Méthodes de mesure; Björnstahl Y. (*Koll. Z.*, 1941, **97**, 46-53). — Méthodes de calcul pour la détermination de constantes caractérisant le phénomène de double réfraction d'écoulement d'un milieu actif absorbant. Cas de solutions de haut P.M. et rôle de la symétrie de la molécule.

Sur l'attribution de bandes électroniques dans les spectres de solutions. IV. Absorption lumineuse d'acides oxygénés simples dérivés de l'azote et de leurs sels; Kortüm G. et Finck B. (*Z. phys. Chem. B.*, 1940, **48**, 32-49). — L'attribution des bandes électroniques observées à des chromophores déterminés peut être étendue aux systèmes mésomères simples. Dans les spectres des solutions aqueuses des ions peroxynitreux et hyponitreux, de l'acide hyponitreux et de son isomère la nitramide, des mono- et diméthylnitramides, des anions de la nitrohydroxylamine et de la méthyl-nitrosohydroxylamine

par comparaison avec ceux de l'azométhane et de l'ester diazoacétique, on essaie d'attribuer les bandes électroniques observées aux chromophores $-NO_2$, $>C=N-$, $-N=N-$, $-N=O$ et $-O-O-$ et de répartir les structures limites électromères entre les états stationnaires des molécules. Dans plusieurs cas, on peut conclure des spectres la position de l'équilibre tautomérique.

Sur les propriétés physico-chimiques des groupes chromophores azométhine (−CH=N−) et azométhine-vinylène (−CH=CH−CH=N−). (Analyse complète des spectres d'absorption. IV); HERTEL E. et SCHINZEL M. (*Z. phys. Chem. B.*, 1940, 48, 289-308). — La capacité de l'atome N doublement lié du groupe azométhine à accepter une addition est considérablement moins influencée que celle de l'atome N simplement lié des amines par les substitutions plus ou moins éloignées.

La transmission par un système de doubles liaisons conjuguées de l'influence des substituants sur le groupe azométhine est très faible. Les substituants agissent sur les propriétés chromophores du groupe azométhine d'une façon différente suivant qu'ils sont en para ou en para'. Le noyau benzénique et le groupe azométhine se comportent comme chromophores séparés. Les groupes azométhine et vinylène forment un ensemble chromophore unique très voisin du groupe divinylène. Le moment dipolaire du groupe azométhine est modifié par les substituants en *p* et *p'*. Le changement du domaine d'absorption et celui de la répartition des charges électriques ne sont pas parallèles.

Conjugaison des chromophores et constitution des composés organiques; PESTEMER M. (*Z. Elektrochemie*, 1941, 47, 20-28). — 45e Congrès de la Deutsche Bunsen-Gesellschaft, Leipzig, 25-26 octobre 1940. — Par des exemples tirés des travaux antérieurs sur des mesures d'absorption dans l'ultra-violet, on montre que des groupes de chromophores conjugués séparés par des groupes CH_2 ont un effet d'ensemble qui permet de reconnaître l'existence de tels groupes, et d'en tirer des conclusions sur la structure moléculaire, en particulier sur l'isomérie cis-trans, la tautomérie, la conjugaison en chaînes de chromophores identiques et, dans ce cas, sur la détermination de poids moléculaires, la présence de noyaux aromatiques condensés dans des carbures polycycliques, ou de certains aminoacides dans les protéines.

Propriétés physico-chimiques des groupes chromophores; HERTEL E. Analyse complète des spectres d'absorption (*Z. Elektrochemie*, 1941, 47, 28-34). — 45e Congrès de la Deutsche Bunsen-Gesellschaft, Leipzig, 25-26 octobre 1940. — Des groupements de plusieurs atomes peuvent se comporter comme un chromophore unique, bien que formés eux-mêmes de groupes susceptibles d'être des chromophores lorsqu'ils sont isolés. C'est le cas pour les groupes divinylène ou vinylazométhine entre deux noyaux aromatiques. L'individualité des 2 groupes vinylènes ou du groupe vinylène et du groupe azométhine y disparaît, comme le montre l'analogie des spectres de ces composés lorsque les 2 noyaux portent des substituants très différents tels que NO_2 dans l'un et $N(CH_3)_2$ dans l'autre. Il n'y a pas de correspondance fonctionnelle simple entre la position de la bande d'absorption de plus grande longueur d'onde et la polarité des chromophores ni la réactivité de la molécule. Le passage à un état ionoïde par séparation d'un ion H d'un hydroxyle phénolique correspond à un déplacement vers le rouge de la bande d'absorption de plus grande longueur d'onde, voisin de celui qui résulte du remplacement de l'hydroxyle par NH_2. Dans les dérivés polynitrés de la diphénylamine, la possibilité d'ionisation s'accompagne également d'un déplacement vers le rouge de la première bande d'absorption.

Sur l'influence de substituants acidifiants sur les systèmes chromophores; EISTERT B. (*Z. Elektrochemie*, 1941, 47, 35-40). — 45e Congrès de la Deutsche Bunsen-Gesellschaft, Leipzig, 25-26 octobre 1940. — Les substituants acidifiants $-NO_2$, -COR, -CN, $-SO_2R$ se partagent en 2 catégories. D'une part, les 3 premiers contiennent des liaisons multiples qui peuvent s'ouvrir et conduire, dans le cas de substitution double en β, à des cas de mésomérie, comme celui des formes cétonique et énolique des β-dicétones, en solution alcaline. Le cathion de leurs sels, au lieu d'occuper une position déterminée, liée par exemple à un certain atome de l'anion, a seulement une liaison ionique avec l'ensemble de l'anion. Ces anions mésomères absorbent dans l'U. V. proche ou dans le visible. En particulier les dérivés du triphénylméthane substitués par $-NO_2$, -COR ou -CN donnent des solutions alcalines très colorées. D'autre part, le groupe $-SO_2R$ confère aux molécules une acidité d'une autre sorte. Les liaisons entre S et O n'y sont pas susceptibles d'ouverture. Les disulfonylméthanes ne sont pas des « pseudo-acides » analogues à des énols mais des acides proprement dits. La mobilité de l'hydrogène y est due seulement à un effet inductif de $-SO_2R$; ils ne contiennent pas d'électrons facilement excitables comme les formes mésomères; leurs sels n'absorbent que dans l'U.V lointain.

Par contre, sur les cathions des dérivés triaminés du triphénylméthane, l'influence est la même pour $-SO_2R$ et les autres groupes considérés; c'est un effet purement inductif de bloquage des auxochromes NR_2.

Constantes d'acidité, énergies de résonance et absorption lumineuse de colorants simples; SCHWARZENBACH G. (*Z. Elektrochemie*, 1941, 47, 40-52). — 45e Congrès de la Deutsche Bunsen-Gesellschaft. Leipzig, 25-26 octobre 1940. — On peut considérer l'échelle des p_H comme indéfiniment prolongeable dans les deux sens. Pratiquement, on peut, au moyen d'indicateurs, explorer quantitativement le domaine allant de $p_H = -10$ à $p_H = +17$. Pour les colorants ayant deux groupes auxochromes, on observe, en parcourant l'échelle des p_H, deux virages, un effet hypsochrome suivant souvent un effet bathochrome ou inversement. La périodicité des virages est plus compliquée si le colorant contient plusieurs groupes auxochromes. Ces constatations, ainsi que de nombreuses observations connues s'expliquent par une nouvelle théorie de la coloration, d'après laquelle la position de la bande d'absorption de plus grande longueur d'onde dépend essentiellement de la symétrie de l'ion colorant, de la différence des énergies de résonance des diverses formes limites possibles, de la longueur de la chaîne de résonance entre les groupes auxochromes et d'une influence spécifique de la constitution et des groupes auxochromes. Les énergies de résonance des ions colorants sont généralement calculables à partir des constantes d'acidité.

Sur le classement des bandes d'absorption dans les systèmes chromophores conjugués; KORTUM G. (*Z. Elektrochemie*, 1941, 47, 55-59). 45e Congrès de la Deutsche Bunsen-Gesellschaft, Leipzig, 25-26 octobre 1940. — On sait qu'en général les systèmes mésomères constitués par des chromophores conjugués se comportent au point de vue de l'absorption comme un groupe unitaire où la localisation de l'excitation n'est plus possible (bandes « fondamentales ») et que cependant il existe d'autres systèmes de chromophores conjugués pour lesquels chaque chromophore conserve, en partie au moins, son absorption spécifique (bandes « localisées »). On suppose que, dans ces derniers cas, certaines structures électroniques limites ont dans la répartition statistique de l'état moléculaire une part exclusive ou prépondérante, tandis que dans les autres cas, les structures limites possibles sont réparties à peu près également. Des considérations analogues peuvent expliquer l'influence normalement grande exercée, par la distribution des électrons libres de l'atome N dans le système d'électrons-*p* de la molécule, sur la diminution de l'énergie d'activation, dans le cas de certains dérivés nitrés (nitrométhane, nitrite de méthyle, diméthylnitramide).

Changement de couleur et activité catalytique comme conséquences de la polarisation produite par l'adsorption sur des substances superficiellement actives. IVe communication sur la polarisation des substances adsorbées; WEITZ E., SCHMIDT F. et SINGER J. (*Z. Elektrochemie*, 1941, 47, 65-73). 45e Congrès de la Deutsche Bunsen-Gesellschaft, Leipzig, 25-26 octobre 1940. — Les exemples donnés dans les communications précédentes (WEITZ E. et SCHMIDT F., *Ber.*, 1939, 72, 1740 et 2099; WEITZ E., SCHMIDT F. et SINGER J., *Z. Elek.*, 1940, 46, 222), complétés par d'autres portant en particulier sur les quinhydrones des paraphénylènediamines et des chloroquinones, expliquent les changements de couleur dus à l'adsorption, par une polarisation produisant suivant les cas : ionisation d'un pseudosel par formation d'une partie anionique et d'une partie cathionique, formation d'« ions hybrides » susceptibles d'oscillation mésomérique entre 2 ou plusieurs formes limites, catalyse d'oxydation-réduction dans les quinhydrones, aboutissant à la séparation des constituants ou à la formation de sels mériquinoïdes.

Absorption lumineuse et transport d'énergie dans des complexes instables de colorants organiques; SCHEIBE G. (*Z. Elektrochemie*, 1941, 47, 73-80). — 45e Congrès de la Deutsche Bunsen-Gesellschaft, Leipzig, 25-26 octobre 1940. — Rappel et essais d'explication des particularités présentées par l'absorption lumineuse des pseudoisocyanines et de colorants de constitution analogue, en particulier des différences entre l'absorption des molécules monomères et celle de polymères réversibles formés, soit par augmentation de concentration des solutions, soit par refroidissement, soit par addition de sels; cette formation de polymères réversibles s'accompagne, en particulier, de l'apparition d'une bande nouvelle, généralement étroite (bande de fluorescence) et (dans des conditions amenant une orientation commune des chaînes polymères), d'une différence d'absorption en lumière polarisée suivant que le secteur électrique est parallèle ou perpendiculaire aux plans moléculaires. Les explications envisagées résultent principalement de considérations sur l'encombrement stérique et la rotation qui peut en résulter d'une moitié de la molécule par rapport à l'autre.

Calculs de mécanique quantique relatifs à la théorie des colorants organiques. II.; FORSTER Th. (*Z. phys. Chem. B.*, 1940, 48, 12-31). — Généralisation des résultats

exposés dans la partie I (*Z. phys. Chim. B*, 1940, **47**, 245) concernant deux modèles simples, l'un linéaire, l'autre ramifié, d'ions colorants. Une règle de substitution permet, dans le cas d'ions colorants à symétrie ternaire, de prévoir le déplacement des domaines d'absorption par introduction progressive de groupes auxochromes de même espèce dans les trois branches de l'ion, les relations entre les changements d'absorption et la place des auxochromes substituants, les changements d'absorption par fermeture de cycles, ou par introduction d'atomes d'azote dans la chaîne carbonée.

L'absorption lumineuse des molécules et des ions organiques d'après la mécanique quantique; Forster Th. (*Z. Elektrochemie*, 1941, **47**, 52-54). 45e Congrès de la Deutsche Bunsen-Gesellschaft, Leipzig, 25-26 octobre 1940.

Absorption des solutions aqueuses d'ammoniac dans l'ultra-violet; Delivre G., Tintant M., Guenin P. et Vodar B. (*C. R.*, 1941, **213**, 566-568). — Par photométrie et photographie, on a déterminé à 20°C les coefficients d'extinction moléculaire de solutions aqueuses de NH_3 pour une dizaine de concentrations comprises entre 16 et 0,02 mol.-litre. Pour les courtes longueurs d'onde (2.000 Å), l'absorption s'écarte assez peu de la loi de Beer. Pour les plus fortes au contraire, elle ne suit pas du tout cette loi et le coefficient moléculaire passe par un minimum vers la concentration de 4 mol.-litre. Les auteurs expliquent ce phénomène par l'apparition aux fortes concentrations de groupements NH_3, nOH_2, alors que les ions $(NH_4)^+$ plus ou moins solvatés interviendraient vraisemblablement aux faibles concentrations. L'absorption au voisinage de 4 mol.-litre serait ainsi due à deux sortes de particules dont les proportions varieraient avec la concentration.

Absorption ultra-violette et constitution chimique des urées et thiourées substituées; Clow A. et Helmrich N. L. (*Trans. Faraday Soc.*, 1940, **36**, 685-696). — Mesures de coefficients d'extinction de trente-cinq dérivés de l'urée et de la thiourée dans le domaine 4000-2000 Å., et comparaison des résultats avec la structure des molécules telle qu'elle a été déterminée à l'aide de la susceptibilité diamagnétique (Clow A., *Trans. Faraday Soc.*, 1937, **33**, 38; 1938, **34**, 457).

Absorption dans l'ultra-violet de quelques résines artificielles du type phénol formaldéhyde; Mayer-Pitsch E. et Troger H. (*Z. Elektrochemie*, 1941, **47**, 60-65). 45e Congrès de la Deutsche Bunsen-Gesellschaft, Leipzig, 25-26 octobre 1940. — On étudie l'absorption dans l'U-V. de résitols obtenus par chauffage modéré du *p*-cyclohexylphénoldialcool, produit de condensation alcaline du *p*-cyclohexylphénol et du formaldéhyde. Ces résitols, en solution dans le cyclohexane, ont un spectre résultant de l'addition des absorptions du *p*-cyclohexylphénoldialcool et de la *p*-cyclohexylphénoldialdéhyde, déjà signalée par Zinke et ses collaborateurs (*J. prakt. chem.*, 1939, **152**, 126 et **153**, 327) parmi les produits de durcissement thermique du dialcool correspondant. La bande correspondant à celle du dialdéhyde correspond à un coefficient d'absorption qui permet le calcul du pourcentage de dialdéhyde dans le résitol (1,03 à 4,6 suivant les conditions de chauffage).

Absorption lumineuse de quelques dérivés de la chlorophylle des bactéries; Stern A. et Pruckner F. (*Z. phys. Chem. A*, 1939, **185**, 140-151). — Les spectres d'absorption dans l'ultra-violet de certains dérivés de la chlorophylle bactérienne sont très analogues à ceux des dérivés correspondants de la chlorophylle. Par contre, dans le visible, des différences importantes sont à signaler, en particulier dans le groupe des dérivés de la phorbine et de la chlorine et de ceux des bactériophorbines et bactériochlorine.

Sur l'absorption lumineuse par les solutions de sulfocyanure de cobalt; v. Kiss A. et Csokan P. (*Z. phys. Chem. A*, 1940, **186**, 239-247). — On a établi les courbes d'extinction de solutions aqueuses de SCNK, $(SCN)_2Co$ et SO_4Co, ainsi que des solutions de $(SCN)_2Co$ dans des solutions diversement concentrées de SCNK, dans des solutions de SO_4Co 2 *N*, de ClO_4Na 5 *N*, NO_3Na 5 *N*, $(NO_3)_2Ca$ 2,7 *N*, SO_4Mg 3 *N*, à la température ordinaire, pour les radiations de 200 à 700 mμ, en utilisant comme courbes de référence celle de $(ClO_4)_2Co$, indépendante de la concentration. Si les ions Co sont en grand excès sur les ions (SCN), il se forme des complexes de (SCNCo); dans le cas inverse, des complexes coordinativement saturés de $[Co(SCN)_4]$. Dans les solutions saturées de $(SCN)_2Co$, il se forme le complexe $[(SCN)_2Co]$. Les courbes d'extinction des complexes (SCNCo) et $[Co(SCN)_4]$ ont seules été établies pour le moment, d'après celles des diverses solutions étudiées.

La symétrie et les modes de vibration des oxalates métalliques, étudiés au moyen des spectres d'absorption infra-rouges; Douvillé F., Duval C. et Lecomte J. (*C. R.*, 1941, **212**, 697-700). — Les auteurs ont déterminé les spectres d'absorption à l'état de poudres de 26 oxalates simples, de 18 oxalates complexes et de l'oxalate acide de Na, entre 6 et 18 μ environ. Les oxalates simples possèdent en commun cinq régions principales d'absorption qui se déplacent plus ou moins selon le poids du métal; dans les oxalates complexes apparaissent d'autres maxima en plus des précédents, d'où un moyen simple de les différencier. La note donne le tableau des fréquences et leur interprétation.

Les modes de vibration du groupement carboxylé dans les spectres d'absorption infra-rouge de sels métalliques de mono et de diacides acycliques ou cycliques; Douvillé F., Duval C. et Lecomte J. (*C. R.*, 1941, **212**, 953-956). — Une centaine de sels métalliques, possédant de 1 à 18 atomes de C, ont été étudiés à l'état de poudres au moyen de spectres enregistreurs. Les résultats confirment le fait déjà indiqué (*Ibid.*, 1941, **212**, 697) : il y a résonance entre les valences des deux atomes O fixés sur le même atome C. Le groupement carboxylé peut être considéré comme un modèle angulaire, symétrique, à trois masses vibrantes, possédant deux vibrations de valence entre 1280 et 1550 cm^{-1} et une vibration de déformation entre 800 et 950 cm^{-1}. Dans aucun cas on ne trouve la bande d'absorption entre 1700 et 1800 cm^{-1}, caractéristique du groupement C = O. A mesure qu'on s'élève dans la série grasse, les deux vibrations de valence se rapprochent, jusqu'à se confondre pour les termes élevés. Le calcul des forces f et f' qui s'exercent entre C et chacun des deux O et entre les deux O, donne pour f 7 à $7{,}7.10^5$ dynes/cm et pour f'/f 0,8 à 1. D'autre part, l'analogie qui existe, au point de vue des spectres de vibration entre les groupements NO_2 et COO se trouve confirmée : les bandes les plus caractéristiques des benzoates, salicylates et phtalates se retrouvent dans les spectres du nitrobenzène, de l'*o*-nitrophénol et de l'*o*-dinitrobenzène.

La bande OH dans les spectres d'absorption infra-rouge de quelques molécules organiques; Vergnoux A. M. et Dadillon R. (*C. R.*, 1941, **213**, 166-169). — Les spectres d'adsorption infra-rouge du benzène, du phénol, des aldéhydes salicylique, propionique et benzoïque et de l'*o*-chlorophénol ont été comparés à l'aide d'un spectromètre à miroirs et à prisme de sel gemme associé à un radiomicromètre sensible. On a observé : 1° bandes du noyau benzénique à 3439, 3390 et 3312 cm^{-1}; 2° bande OH : *a*) pour le phénol à 3638 cm^{-1}, en solution diluée dans CCl_4 et à 3390 cm^{-1} en solution concentrée; *b*) pour l'aldéhyde salicylique, bande de 3638 cm^{-1} disparue, bande fine non signalée à 3358 cm^{-1} en solution diluée; *c*) pour l'*o*-chlorophénol, bande de 3638 cm^{-1} disparue, deux bandes à 3600 et 3530 cm^{-1} en solution diluée et une seule bande large à 3150 cm^{-1} en solution concentrée; 3° la bande C = O, deuxième harmonique d'une bande lointaine, pour l'aldéhyde salicylique à 3414 cm^{-1}, propionique à 3426 cm^{-1}, benzoïque à 3333 cm^{-1} et pour l'acétone à 3420 cm^{-1}. Les observations faites sur l'intensité des bandes conduisent à séparer nettement les résultats obtenus en solution diluée et en solution concentrée : en solution diluée dans un solvant neutre doit se produire un phénomène de chélation se traduisant par le déplacement de la bande fine OH et s'expliquant par une déformation de la molécule; en solution concentrée doivent se superposer au phénomène de chélation pure des liaisons intermoléculaires avec déformation de la molécule sous l'influence des groupements voisins, et la largeur de la bande s'expliquerait par une vibration des molécules autour d'une position définie.

Spectres dans l'infra-rouge de molécules avec ponts hydrogène internes; Hoyer H. (*Z. Elektrochemie*, 1941, **47**, 451-461). — On compare les spectres entre 1 et 2 μ de la salicylaldéhyde-aniline $C_6H_4(OH)$-CH = N.C_6H_5 et de son analogue obtenu par substitution de D à H dans OH phénolique. A partir de 1,6 μ, le produit léger absorbe beaucoup plus que le lourd. Il est probable que l'absorption représente la contribution du premier harmonique de la vibration de valence de OH à l'absorption d'ensemble de la molécule. Une bande OH faible dans le domaine du premier harmonique de la vibration de valence de OH, à 1,4 μ, indique une tautomérie de la salicylaldéhyde-aniline.

Les spectres de l'aldéhyde salicylique, du salicylate d'isoamyle et de leurs analogues substitués par D dans OH phénolique, ainsi que du benzoate d'éthyle, entre 1 et 2 μ, à des températures entre 180° et 240°, montrent qu'entre 1,4 et 1,55 μ, les substances contenant OH absorbent plus qu'à température ordinaire. Au voisinage de 2 μ, toutes les substances étudiées présentent, à haute température, une absorption faible. L'éther benzoïque et les dérivés salicyliques substitués par D ne présentent pas l'augmentation d'absorption par chauffage vers 1,5 μ, qui est ainsi attribuable à l'absorption par OH, par association à chaud des substances à pont hydrogène interne.

Action de liquides absorbés par des solides sur leurs pouvoirs réflecteurs dans l'infrarouge proche; Dériéné M. (*C. R.*, 1941, **213**, 379-380). — La présence d'un liquide dans un solide conduit à un comportement différent de ce solide dans l'infrarouge. Les mesures de réflexions à la lampe Mazda sous un angle aussi faible que

possible (25°) et comparativement avec un étalon à l'oxyde de Zn ont montré que les poudres minérales mouillées ont un pouvoir réfléchissant de l'infrarouge proche et de séchage nettement diminué. L'influence de la phase liquide varie avec la nature de ce liquide et en particulier avec son pouvoir mouillant : la diminution du pouvoir réflecteur à quantité égale de liquide inclus est d'autant plus grande que la poudre est moins mouillée. Le rôle des liquides est tout aussi important vis-à-vis des pouvoirs réfléchissant et absorbant des substances solides massives, cuir, cartons et papiers chargés.

Effet de résonance et effet d'isotopie dans le spectre Raman du sulfure de carbone ; GIULOTTO L. et CALDIROLA P. (*Z. phys. Chem. B.*, 1941, **49**, 34-42). — Le spectre Raman de S_2C liquide comprend deux bandes, dont l'une a 2 composantes principales, de fréquences 653,5 et 645,2 cm^{-1} et l'autre 2 composantes principales, de fréquences 794,5 et 802,5 cm^{-1}. Les fréquences et les intensités relatives sont en bon accord avec la théorie de Fermi ($\omega_1 \sim 2\omega_2$). Chacune des 2 bandes comporte une 3e composante (fréquences 642 et 783 cm^{-1}) explicable par l'effet d'isotopie de ^{34}S. On observe en outre une bande faible vers 393 cm^{-1}, attribuable à la vibration interdite ω_3.

Étude au moyen de l'effet Raman de la constitution des solutions contenant du bromure stanneux en présence d'un excès d'ions Br^-. Mise en évidence et structure de l'ion stannotribromure ; DELWAULLE M. L. et FRANÇOIS F. (*C. R.*, 1941, **212**, 761-762). — On a déterminé le spectre Raman des solutions aqueuses contenant soit Br_2Sn et BrH, soit Br_2Sn et Br_2Ca, et étudié l'état de dépolarisation des raies. La raie 215 cm^{-1} manque dans les solutions Br_2Sn–Br_2Ca; très faible dans les solutions fraîches Br_2Sn-BrH, elle s'intensifie au cours de leur oxydation à laquelle elle est liée, car il existe une raie très forte 218 cm^{-1} dans les solutions Br_2Sn–BrK. A part cela, les spectres de l'acide stannobromhydrique et de son sel de Ca sont identiques, ce qui implique pour cet acide une dissociation très avancée. L'état de dépolarisation des raies exclut le type bromofrome AX_2Y et conduit à admettre le type AX_3^- avec un ion complexe $(SnBr_3)^-$ possédant comme $(SnCl_3)^-$ une structure tétraédrique dont l'un des sommets est occupé par Sn et les autres par les Br.

Études de l'effet Raman. CXXI : Butadiène, homogène et en solution ; BRADACS K. et KAHOVEC L. (*Z. phys. Chem. B.*, 1940, **48**, 63-69). — Nouvelles déterminations de spectres Raman de butadiène et des conditions de polarisation. Toutes les particularités observées s'expliquent par l'hypothèse d'une structure rigide cis-trans. Les essais de modification de cette forme par dissolution dans divers milieux ont eu un résultat négatif.

Études sur l'effet Raman. CXX : Isomérie de rotation. X : Butanes halogénés ; KAHOVEC L. et KOHLRAUSCH K.W.F. (*Z. phys. Chem. B.*, 1940, **48**, 7-11). — Pour compléter les comparaisons des spectres des homologues des dihalogéno-1.2 éthanes $X.H_2C.CH_2.X$, où les atomes H sont en partie remplacés par des groupes CH_3 et confirmer les isoméries cis-trans dans ce type de corps, on a déterminé le spectre Raman des dichloro- et dibromo-1.2 *n*-butanes, des dichloro- et dibromo-2.2 *n*-butanes, du dichloro-2.3' *n*-butane, du dichloro-1,3 isobutane et des dichloro- et dibromo-1.2 isobutanes.

Études sur l'effet Raman. CXXIV : Cyclohexane et chlorure d'oxalyle ; KOHLRAUSCH K. W. F. et WITTEK H. (*Z. phys. Chem. B.*, 1940, **48**, 177-187). — A l'encontre des conclusions de Langseth et Bok (*J. chem. Physics*, 1940, **8**, 403), suivant lesquelles le cyclohexane a une molécule plane (symétrie $D_{3}h$), les conditions de polarisation dans le spectre Raman montrent une structure non plane, forme chaise ou escalier (symétrie D_3d). Le chlorure d'oxalyle n'a pas non plus une molécule plane et est plus vraisemblablement un mélange d'isomères de rotation.

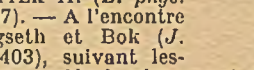
Études sur l'effet Raman. CXXV : Trifluorochlorométhane ; KAHOVEC L. et WAGNER J. (*Z. phys. Chem. B.*, 1940, **48**, 188-192). — Spectre Raman de ClF_3C. Détermination de l'état de polarisation des raies par voie indirecte, par l'étude du passage progressif de F_4C à Cl_4C.

Études sur l'effet Raman. CXIX. Tétrachloréthylène ; WITTEK H. (*Z. phys. Chem. B.*, 1940, **48**, 1-6). — Étude du spectre Raman de $Cl_2.C{=}C.Cl_2$, avec mesures de la dépolarisation des principales raies. A l'aide de calculs sur la base du modèle de structure, on répartit les 6 formes de vibration actives relativement à l'effet Raman entre les fréquences observées.

Études sur l'effet Raman. CXXVI. Oxysulfure de carbone et chlorure de cyanogène ; WAGNER J. (*Z. phys. Chem. B.*, 1940, **48**, 309-315). — L'état de polarisation du spectre Raman de $O{=}C{=}S$ et de $Cl{-}C{\equiv}N$ correspond, pour le premier corps à une molécule non linéaire, pour le second à une molécule linéaire. La même conclusion dérive de l'examen des dédoublements de raies dus à la présence d'isotopes ^{34}S, ou ^{37}Cl, à côté de ^{32}S et ^{35}Cl.

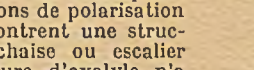
Études sur l'effet Raman. CXXII : contribution à la question de l'association de la formamide ; KAHOVEC L. et WASSMUTH H. (*Z. phys. Chem. B.*, 1940, **48**, 80-81). — Détermination des conditions de polarisation de la formamide liquide, de solutions de sels dans la formamide et de cristaux de sels ($BrNa$, PO_4HNa_2 et $ClLi$) contenant de la formamide. On essaie de déterminer les changements de spectres qui correspondent au passage d'un état à un autre par variation de l'association.

Études sur l'effet Raman. CXXVII. Corps azotés XIX. Quinuclidine ; WAGNER J. (*Z. phys. Chem. B.*, 1940, **48**, 316-320). — On a observé les spectres Raman (à l'état solide) de la quinuclidine (I)



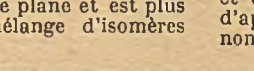
(I)

et du bicyclo(1.2.2)-aza-1 heptane (II)



(II)

et essayé de calculer les fréquences de (I) d'après les fréquences théoriques du corps non connu III : bicyclo (2.2.2) octane (III)



(III)

qui aurait une symétrie D_{3h}. On n'a pas obtenu une représentation satisfaisante des observations.

Viscosité et poids moléculaire ; UMSTATER H. (*Koll. Z.*, 1941, **97**, 53-61).

Considérations sur le comportement des huiles de graissage ; LINKE R. (*Koll. Z.*, 1941, **97**, 189-192). — Variations de la viscosité avec la température pour diverses huiles de graissage. On conclut à la formation d'associations qui se dissocient thermiquement et ont une grande influence sur le processus de graissage.

PHYSIQUE CRISTALLINE

Sur les processus élémentaires de dépôt et de départ de substance à la surface de cristaux et sur les conditions d'équilibre de cristaux infinis ; KAISCHEW R. (*Z. phys. Chem. B.*, 1940, **48**, 82-90). — Exposé théorique et mathématique.

Position des « défauts de régularité » dans le domaine des phénomènes de complexité ; SMITS A. (*Z. phys. Chem. B.*, 1941, **49**, 21-26). — Les « défauts de régularité » (des réseaux cristallins) représentent un domaine frontière des phénomènes de complexité, à l'intérieur duquel ces phénomènes ne peuvent être éclairés que par l'étude thermodynamique au sens le plus large, combinée avec celle du spectre Raman et de l'absorption infra-rouge.

Démonstration des courants de cristallisation ; VON TSCHERMAK-SEYSENEGG A. (*Mikrochemie-Mikrochimica Acta*, 1941, **29**, 160-165). — Pour examiner les phénomènes se rapportant à des solutions sursaturées, en particulier à la fusion de sels hydratés, l'auteur recommande de les étudier dans de petits tubes à fusion. Pour dévier les courants de cristallisation, on fixe latéralement dans les tubes des électrodes de Pt. On peut réaliser « l'infection » (*Infizierung*) par « inoculation » (*Impfung*) à travers la paroi de verre, tandis qu'on engendre un germe de cristallisation par refroidissement local ou par élimination d'eau de solution (mais non d'eau de cristallisation ou d'hydratation). Il est facile de redissoudre le sel en chauffant le petit tube.

La structure dispersée des systèmes solides. III ; BALAREW D. (*Kolloïd Beih.*, 1941, **53**, 377-384). — L'auteur a étudié sur des poudres cristallines fines de gypse, de calcite, de spathfluor, de SO_4Sr préparé au laboratoire, la croissance de gros cristaux. Le microscope polarisant montre comment se placent les zones de croissance autour de chaque germe. Les gros cristaux prennent naissance à partir d'une multitude de très petits individus cristallins.

La structure dispersée des systèmes solides et son fondement thermodynamique. V ; BALAREW D. (*Koll. Z.*, 1941, **97**, 300-304). — Cette étude concerne SO_4Ba. L'auteur constate que le processus de peptisation de prismes anisotropes de SO_4Ba par lavage à l'eau dure plusieurs semaines après qu'on a changé l'eau ; que dans des conditions déterminées de lavage, le trouble qui se produit dans les solutions de lavage peut varier périodiquement, parfois augmenter, parfois diminuer; il n'y a pas de rapport entre la quantité de SO_4Ba lavée et le trouble de la solution colloïdale après lavage. L'ordre de grandeu des particules est différent selon le sel d Ba ou le sulfate qui peut souiller SO_4B mais il est de 0,1 μ environ. Les dimensi o

des cristallites de SO_4Ba en équilibre sont environ 10 fois plus petites que les cristallites en équilibre de ClK. L'auteur base ses hypothèses concernant le fondement thermodynamique de la structure dispersée des systèmes cristallins sur les résultats de six méthodes différentes : la variation irréversible de la température de dissociation; la courbe du pouvoir émanent, la chaleur de dissolution, la capacité d'adsorption des systèmes cristallins chauffés, la peptisation des prismes anisotropes de SO_4Ba par lavage à l'eau, le minimum de la courbe tension de vapeur-grandeur des particules.

La croissance orientée de somatoïdes; Willems J. (*Koll. Z.*, 1940, **90**, 298-301). — Étude de la croissance orientée de cristallites de *p.p'*-dioxy-diphényle sur la calcite, obtenus par évaporation d'une solution de *p.p'*-dioxydiphényle sur une surface fraîche de calcite; en faisant varier la concentration du solvant et sa nature, on observe des modifications dans la forme des somatoïdes. L'orientation des somatoïdes sur le support cristallin et expliquée par l'hypothèse d'une analogie de structure entre les réseaux cristallins du *p.p'*-dioxydiphényle et de la calcite. On admet aussi la possibilité de la présence d'une impureté dans le *p'p'*-dioxydiphényle, impureté qui amène l'orientation de ce corps sur la calcite.

Les phénomènes de frittage à l'intérieur des poudres constituées par un seul composant. Contribution à l'explication des processus de la céramique des métaux et de la céramique des oxydes. III. Communication récapitulative sur le cours des processus chimiques dans lesquels des substances solides sont mises en jeu; Huttig G. F. (*Kolloïd Z.*, 1941, **97**, 281-300). — Définition historique et bibliographie des phénomènes de frittage. L'auteur expose les différentes méthodes donnant l'énergie totale et l'énergie libre des processus de frittage et il discute des relations entre ces phénomènes et ceux de cristallisation d'une phase dispersée donnée. Il semble qu'à chaque température corresponde un degré de dispersion définie, c'est-à-dire une structure secondaire donnée pour l'état final obtenu à l'équilibre.

Sur les coefficients de vaporisation de cristaux polaires; Neumann K. et Costeanu V. (*Z. phys. Chem. A*, 1939, **185**, 65-80). — Au moyen d'un appareil nouveau, on mesure, suivant la méthode de Knudsen, le poids de matière perdu dans le vide à une température connue, en un temps donné. On calcule alors la tension de vapeur à cette température, puis les chaleurs de vaporisation et de fusion. Les mesures portaient sur des cristaux de perrhénate de K, pour lequel on détermine ainsi le « coefficient de vaporisation » de Hertz. La valeur élevée obtenue (environ 0,8) tient à ce que le nombre des centres de croissance et par suite la vitesse d'évaporation sont augmentés par l'attaque des angles et des arêtes et la formation de germes d'érosion sur les faces. Le calcul des énergies d'activation nécessaires à ces migrations montre qu'il doit se produire par endroits de vifs déplacements de la surface facilitant également la vaporisation.

Sur la morphologie des sublimés d'oxyde de plomb les plus fins. Première communication; Meldau R. et Teichmuller M. (*Z. Elektrochemie*, 1941, **47**, 95-97). — Application du microscope électronique à l'examen de 3 variétés commerciales de minium obtenues par volatilisation de plomb dans l'arc électrique en présence d'oxygène et refroidissement rapide des gaz. On observe des particules dont le contour projeté est sensiblement un octogone régulier, surtout pour les plus petites, ayant de 1 à 0,1 μ de diamètre. La nature cristalline des particules primaires est ainsi établie. Étant donné que le minium présente, d'après des observations antérieures, une anisotropie optique, du type uniaxe, le système cristallin est vraisemblablement le système quadratique. — Id. (*Ibid.*, **47**, 191-196). — Dans l'oxyde OPb sublimé, formé à haute température, la forme primitive est exclusivement la forme pseudohexagonale comme le montrent l'examen au microscope électronique et la röntgenographie. Avec le temps, et plus facilement sous l'influence des rayonnements lumineux, cette forme primitive rhombique se transforme en la modification quadratique, ou en un oxyde à plus haute teneur en oxygène.

L'eau d'interposition dans les systèmes salins cristallisés et leur décomposition hydrolytique par chauffage; Kolarow N. (*Kolloïd Z.*, 1940, **90**, 28-32). — On étudie l'eau d'interposition dans les systèmes salins cristallisés tels que ClNa et ClK et la variation de la quantité de cette eau par vieillissement, frottement et chauffage; on observe une hydrolyse interne et externe qui est elle-même en rapport avec le vieillissement, le frottement et la température de chauffage.

Géométrie de la filtration de systèmes sphériques; Hrubisek J. (*Koll. Beih.*, 1941, **53**, 385-452). — Étude de la porosité et du volume d'un précipité du point de vue de la géométrie. L'auteur examine selon le système cristallin auquel appartient le corps filtré, les différents modes de superposition des particules dans les précipités et il établit les rapports entre la porosité et la disposition des couches; étude particulière dans le cas le plus simple : système cubique.

Photodichroïsme du chlorure de sodium coloré; Nikitine S. (*C. R.*, 1941, **213**, 32-34). — Des cristaux de ClNa, préparés par fusion et polis optiquement, ont été soumis aux rayons β et γ du radium et ont acquis une coloration brune. L'insolation durant quelques minutes par la lumière d'une lampe à haute pression de Hg polarisée rectilignement, fait pâlir ces cristaux et les rend dichroïques. Ce photodichroïsme est certainement la différence de deux effets de signe contraire dont l'un prédomine dans le bleu, l'autre dans l'orangé.

Sur les propriétés optiques des cristaux de chlorhydrate de conicine; Jaffray J. (*C. R.*, 1941, **213**, 132-133). — L'auteur a déterminé par la méthode des spectres cannelés la dispersion des axes optiques et la dispersion de la biréfringence des cristaux de $C_8H_{17}N$, ClH orthorhombiques, pour différentes longueurs d'onde de l'ultra-violet, de la région visible et du très proche infra-rouge. Les phénomènes observés ressemblent tout à fait à ceux que présentent la gœthite et la saccharine de Péligot, sauf en ce qui concerne la valeur de la radiation d'uniaxie, les cristaux de chlorhydrate de conicine étant uniaxes pour $\lambda_0 = 0\mu,616$ à la température ordinaire.

Diffusion moléculaire de la lumière dans les cristaux; structure fine et interprétation des raies Raman de faible fréquence du naphtalène cristallisé; Kastler A. et Rousset A. (*C. R.*, 1941, **212**, 645-648). — Les six raies Raman du naphtalène cristallisé se classent en trois paires, 109 et 127 cm^{-1}, 76 et 74 cm^{-1}, 54 et 46 cm^{-1}. Chaque paire est due aux pivotements des molécules autour d'un même axe. Les deux fréquences d'une même paire se rapportent l'une à une vibration antisymétrique, l'autre à une vibration symétrique de l'ensemble des deux molécules de la maille par rapport à l'axe binaire. Les données expérimentales suggéraient déjà cette possibilité pour la paire des raies 109 et 127 cm^{-1}, mais il n'en était pas de même pour les raies 45 et 75 cm^{-1} regardées jusqu'à présent comme homogènes. L'hypothèse de la cohérence a conduit les auteurs à les envisager comme étant en réalité des doublets et les spectres obtenus avec une grande dispersion ont mis en effet en évidence leur structure fine avec les composantes 46 et 54 cm^{-1} d'une part, 74 et 76 cm^{-1} d'autre part.

Sur l'utilisation graphique des diagrammes Debye-Scherrer; Fehér F. (*Z. Elektrochemie*, 1941, **47**, 369-374). — Exposé d'une nouvelle méthode graphique qui permet de tirer directement de la lecture de l'abscisse le volume de la cellule élémentaire.

La transformation rétrograde de $BrND_4$. II. Étude piézoélectrique; Smits A. et Meerman P. G. (*Z. phys. Chem. B.*, 1941, **49**, 13-20). — Les deux états cubiques de $BrND_4$, stables, l'un au-dessus de —58°C, l'autre au-dessous de —114°C, sont rœntgénographiquement identiques. La différence entre ces deux états n'est pas de nature piézoélectrique. Des mesures effectuées avec un appareillage nouveau, entre la température ordinaire et celle de l'air liquide, montrent l'absence de tout effet piézoélectrique. Les deux modifications cubiques sont donc identiques dans une mesure telle qu'on doit les considérer comme appartenant au même domaine de cristaux mixtes. Le retour à une forme cubique, au-dessous de —114°C, après une interruption entre —58° et —114°, doit être considéré comme une transformation rétrograde.

La structure cristalline du pentoxyde de phosphore volatil métastable; de Decker H. C. J. et Mac Gillavry C. H. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1941, **60**, 153-175). — Les auteurs ont pu, à l'aide d'un appareil spécial, obtenir des diagrammes de rayons X de cristaux isolés de la modification volatile métastable S_1 de P_4O_{10}. Des diagrammes du cristal tournant, de Weissenberg et de Laue ont été effectués. La cellule élémentaire est rhomboédrique avec $a = 7,43$ A.E. et $\alpha = 87°$; elle renferme 4 molécules P_4O_{10}. La densité déterminée par les rayons X est égale à 2,30. Le groupement spatial est *R3c*. La structure est un réseau de molécules P_4O_{10} qui ont la forme et les dimensions de la molécule de vapeur. La position de ces molécules dans le réseau est donnée dans un tableau et des figures La modification volatile métastable S_1 s'obtient par sublimation dans un courant de O_2 sec; il peut se former deux espèces de cristaux. A la température ordinaire, on obtient des fines aiguilles et à des températures voisines de 100°, il se sépare des gros cristaux. Par conséquent deux habitus ont la même structure cristalline. Les petites aiguilles ont toujours les arêtes du rhomboèdre comme axe de l'aiguille; elles fournissent seulement un diagramme tournant autour de [001]. Les gros cristaux au contraire, sont moins allongés et peuvent avoir différents axes comme direction privilégiée de croissance; ils donnent des diagrammes tournants autour de [001], [111] et [111]. (Allemand.)

Étude au moyen d'interférences d'électrons et du microscope électronique, de

couches d'alumine obtenues électrolytiquement et refroidies; Hass G. et Kehler H. (*Koll. Z.* 1941, **97**, 27-35). — Étude de la structure des couches de O_3Al_2 obtenues à diverses températures et servant de support en général pour les examens au moyen du microscope électronique; le refroidissement jusqu'à 650° C n'amène pas de changements essentiels dans l'aspect des couches. Un grillage de 1 heure à 700°, 800° et 900° C amène une cristallisation complète de la couche; les diagrammes de rayons X correspondent toujours au réseau cubique à faces centrées de O_3Al_2. Les photos au microscope électronique présentent beaucoup de petits cristaux séparés qui grandissent quand on chauffe. On trouve la valeur 8,06 Å pour la constante du réseau, tandis que pour O_3Al_2 γ, cette constante est 7,90 Å; on n'a cependant pas observé de transformation en O_3Al_2 α même en chauffant à 900° C; il se peut que sous l'influence de l'irradiation intense de l'appareil par les électrons rapides, il y ait dès 700° transformation de O_3Al_2 γ en O_3Al_2 α.

Un oxyde double de cadmium et de bismuth avec réseau oxygéné incomplet; Sillén L. G. et Sillén B. (*Z. phys. Chem. B.*, 1941, **49**, 27-33). — En refroidissant rapidement un mélange fondu de OCd et O_3Bi_2, on obtient une phase cubique centrée dont la cellule contient 8 unités $O_{3-x}Cd_{2x}Bi_{2-2x}$. Cette phase est stable pour les valeurs de x comprises entre 0,16 et 0,27. Les mesures de densité et les déterminations rœntgénographiques montrent que le réseau métallique est complet, et que des vides existent dans le réseau des atomes d'oxygène.

Étude par diffraction électronique de la réaction superficielle entre l'oxyde de nickel et le corindon; Thirsk M. R. et Whitmore E. J. (*Trans. Faraday Soc.*, 1940, **36**, 565-574). — On a fait l'étude de la structure, de l'orientation et de la formation des spinelles de l'oxyde de nickel cristallin condensé en couches très minces sur un cristal unique de corindon. L'oxyde de nickel prend des orientations privilégiées variables avec l'orientation de la surface du corindon, et qui s'expliquent par des similitudes géométriques entre les deux cristaux. Vers 900° C le corindon et l'oxyde de nickel réagissent lentement l'un sur l'autre, avec formation de spinelle de nickel.

Sur l'existence de plusieurs formes de tartrate de calcium dérivées de l'acide tartrique droit; Pobeguin T. (*C. R.*, 1941, **213**, 203-206). — Ayant rencontré dans certains tissus végétaux, notamment chez une Commélinacée, *Zebrina pendula*, une variété peu connue de tartrate de Ca, l'auteur l'a étudiée *in vitro*. Le précipité obtenu en mélangeant une solution d'acide tartrique droit ou de tartrate soluble avec un sel soluble de Ca est un mélange de cristaux orthorhombiques et d'aiguilles qui sont deux formes de tartrate de Ca différant par leur degré d'hydratation. Les premiers, bien connus, sont des cristaux à 4 OH_2, biaxes positifs, à extinction droite. Les aiguilles, seulement signalées dans la documentation, sont des cristaux à 6 OH_2. Elles sont groupées en touffes d'aiguilles fines, transparentes et soyeuses, très légères; elles sont à extinction droite, probablement orthorhombiques, et de section généralement quadrangulaire. Elles sont instables dans les conditions ordinaires de température et de préparation et se transforment soit en donnant les cristaux orthorhombiques à 4 OH_2, soit en restant sous forme d'aiguilles mais qui ont perdu en général plus de deux molécules d'eau.

Contribution à la signification des clichés de préparations de fibres au moyen du microscope électronique; Franz E., Wallner L. et Schiebold E. (*Koll Z.*, 1941, **97**, 36-37). — On doit examiner l'influence de la façon dont est faite la coupe examinée et l'influence propre du faisceau électronique sur les fibres.

Propriétés mécaniques et double réfraction du polystyrol laminé; Jenckel E. et Nagel F. (*Koll. Z.*, 1941, **97**, 37-46). — A température constante, la double réfraction spécifique de plaques de polystyrol laminées augmente proportionnellement à la déformation. Pour une déformation donnée, la double réfraction spécifique diminue lorsque la température augmente. La vitesse de rétrécissement augmente avec la température et diminue quand la température du laminage s'abaisse. Discussion des résultats obtenus: les auteurs proposent un modèle mécanique rendant compte des propriétés des lames de polystyrol et tenant compte de la structure de ce corps.

Sur la structure fine de la fibre de cellulose; Meyer K. H. et Van der Wyk A. J. A. (*Z. Elektrochemie*, 1941, **47**, 353-360). — La discussion des travaux antérieurs conduit à la conclusion que les chaînes de valences principales sont étroitement assemblées parallèlement à l'axe de la fibre, les plans des cycles de glucose étant orientés dans une certaine mesure comme la paroi cellulaire. La plus grande partie des chaînes constitue un domaine ordonné en réseau, allongé et étroit. Leur assemblage est interrompu par des espaces vides de telle sorte qu'il en résulte une structure fibrillaire.

Étude, au moyen des rayons X et du microscope électronique, des processus intervenant lors de la mouture de la cellulose; Hess K., Kiessig H. et Gundermann J. (*Z. phys. Chem. B.*, 1941, **49**, 64-82). — On désagrège de la cellulose de pin par mouture à sec dans un moulin à vibration. Les interférences rœntgénographiques disparaissent après un temps de monture relativement court. Par traitement à l'eau, une structure en réseau réapparaît, mais c'est celle de l'hydrocellulose et non celle de la cellulose naturelle. L'examen microscopique, spécialement au microscope électronique montre que la cellulose est désagrégée par mouture en fibrilles fondamentales de 100 à 750 Å d'épaisseur. Par prolongation de la mouture, les fibrilles sont crêpelées en amas feutrés, sans subir une dissociation plus avancée. La diminution de viscosité résultant de la mouture est due à des processus intéressant l'intérieur des fibrilles fondamentales. En général, le changement des propriétés par mouture résulte, non seulement de l'augmentation de surface, mais de changements internes dans les fibrilles.

Influence du degré de polymérisation sur les propriétés mécaniques des fibres régénérées; Schwarz H. et Wannow H. A. (*Koll. Z.*, 1941, **97**, 193-198). — Étude de la solidité de fibres d'alcali celluloses après un mûrissement de 20, 45, 67 et 120 heures. Le maximum de solidité correspond à un temps de mûrissement moyen. On discute du rapport entre les mauvaises propriétés textiles des alcali celluloses insuffisamment mûries et le degré de polymérisation élevé de ces fibres régénérées.

Capillaires en acétyl-cellulose pour diagrammes Debye-Scherrer; Fricke R. Lohrmann O. et Schröder W. (*Z. elektrochemie*, 1941, **47**, 374-379). — On peut fabriquer des capillaires en acétylcellulose ayant un diamètre intérieur et une épaisseur de paroi bien définis; ils sont incassables et produisent un voile de noircissement inférieur à celui des capillaires de verre. L'« anneau amorphe » est plus étroit qu'avec le verre et plus nettement limité. L'augmentation de l'épaisseur de paroi diminue moins les intensités observées que dans le cas du verre.

Méthodes quantitatives de détermination du degré d'orientation de fils de cellulose étirés; limites et relations réciproques; Hermans P. H. (*Koll. Z.*, 1941, **97**, 223-228). — Les méthodes pouvant être employées pour l'étude de l'orientation des fibres isotropes de cellulose par étirement sont les suivantes: diagrammes de rayons X, anisotropie de gonflement, anisotropie optique, réfraction, dichroïsme optique. Discussion de la définition du degré d'orientation et de ses limites; comparaison des diverses méthodes. Les diagrammes de rayons X permettent de se rendre compte de l'état de division des particules. Aucune des méthodes ne peut être d'un emploi généralisé.

Étude par polarisation des processus de déformation de fils isotropes d'hydrate de cellulose; Hermans P. H. et Platzek P. **I. La double réfraction à l'état non gonflé** (*Z. phys. Chem. A*, 1939, **185**, 260-268). — On étire des fils d'hydrate de cellulose à divers degrés de gonflement, on sèche à l'air et on examine en lumière polarisée monochromatique un fil coupé en biseau au rasoir. Le nombre des franges observées permet de calculer la double réfraction spécifique (différence des deux indices de réfraction). La double réfraction augmente avec le degré d'étirement et d'autant plus rapidement que le gonflement primitif était plus fort. Mais la double réfraction exprimée en fonction du « degré d'étirement caractéristique » est sensiblement indépendante du degré de gonflement. — **II. La double réfraction à l'état gonflé** (*Z. phys. Chem. A*, 1939, **185**, 269-305). — Pour des fils d'hydrate de cellulose gonflés après des degrés variés d'étirement, on détermine les courbes de double réfraction en fonction de l'indice du liquide d'imbibition et, d'après elles, la partie de la double réfraction due à la forme allongée des particules (« double réfraction de bâtonnets »). Le rapport entre la valeur ainsi trouvée et la valeur théorique pour le cas de parallélisme idéal donne le « facteur d'orientation » f. Le facteur f croît avec le degré d'étirement d'autant plus vite que le degré de gonflement est plus grand. Exprimé en fonction du « degré d'étirement caractéristique » v, f est indépendant du gonflement. Le minimum des courbes de double réfraction donne la « double réfraction propre » qui augmente fortement avec l'étirement, et par suite ne correspond pas à une propriété définie de l'hydrate de cellulose. D'après ce même minimum on peut aussi calculer la double réfraction du fil sec, mais les résultats sont trop faibles pour les degrés de gonflement supérieurs à 2. Ces faits montrent qu'au moins une partie importante de la substance n'est pas à l'état de molécules filiformes à structure en réseau cristallin, orientées suivant l'étirement, mais a une orientation transversale. La « double réfraction de tension » ne peut, dans un tel cas, être distinguée de la double réfraction de forme » et de la « double réfraction propre ». Le rôle particulier du « degré caractéristique d'étirement » est difficilement expli-

cable par les théories émises sur les processus de déformation.

Sur les tensions de vapeur des chlorures de phosphonitrile et l'existence d'un équilibre entre le caoutchouc minéral et sa vapeur; Moureu H. et de Ficquelmont A. M. (*C. R.*, 1941, **213**, 306-308) — Les mesures ont été faites à l'aide d'un manomètre différentiel dans un appareil entièrement en pyrex. Le chlorure de phosphonitrile trimère $(PNCl_2)_3$ a été étudié depuis son point de fusion (114°) jusqu'à son point d'ébullition (257°): la courbe obtenue n'est pas rigoureusement une droite mais la courbure très faible permet de définir une chaleur moyenne de vaporisation moléculaire de 13 kcal. Le chlorure de phosphonitrile tétramère $(PNCl_2)_4$ n'a été étudié qu'entre son point de fusion (123°,5) et 275°, température au-dessus de laquelle il se polymérise trop vite; la courbe donne 325°,5 pour le point d'ébullition extrapolé et 15,5 kcal pour la chaleur moyenne de vaporisation. Le caoutchouc minéral $(PNCl_2)_n$, produit par la polymérisation des composés précédents, polymérisation qui s'accompagne d'un abaissement de tension de vapeur, possède encore une tension de vapeur parfaitement déterminée, quel que soit le terme de départ et le traitement du produit, ce qui prouve que celui-ci est en équilibre avec la phase vapeur en contact avec lui; la courbe donne une chaleur moyenne de vaporisation de 15,5 kcal.

Dégradation des molécules à longue chaîne; Mark H. et Simha R. (*Trans. Faraday Soc.*, 1940, **36**, 611-624). — Étude expérimentale de la dégradation de l'acétate de cellulose sous l'action d'un mélange d'acide et d'anhydride acétiques. L'acétate initial a un degré de polymérisation moyen d'environ 350 et une grande homogénéité; les produits de la réaction ont été fractionnés par la méthode de Rocha et on a construit les courbes donnant la quantité de matière polymérisée en fonction du degré de polymérisation. Cela a été fait à quatre étapes différentes de la réaction ($\overline{P}$ = 158, 100, 54, 31). Comparaison des résultats avec la théorie à l'aide d'une formule statistique obtenue suivant la méthode de Kuhn et Flory. Accord qualitatif.

Dégradation de macromolécules par les ultra-sons; Schmid G. et Rommel O. (*Z. phys. Chem. A*, 1939, **185**, 97-139). — L'action d'ultra-sons puissants, de fréquence 284 *kHz* abaisse fortement la viscosité de solutions diluées de substances macromoléculaires (polystyrènes, acétates polyvinyliques, esters polyacryliques, nitrocellulose, caoutchouc), ce qui correspond à une dépolymérisation dont le degré est calculable d'après les relations établies par Staudinger entre les viscosités et les grandeurs moléculaires. Cette dépolymérisation est due à une action directe des ultrasons, rompant des liaisons C-C dans les molécules filiformes des polymères. Le degré de dégradation varie dans le même sens que la longueur moléculaire; la dégradation s'arrête à une longueur limite, variable avec les conditions opératoires, et augmentant avec la concentration, les solutions pâteuses ou les gels n'étant généralement pas dégradés. L'augmentation de la pression diminue la dégradation. Celle-ci est attribuée aux vibrations du liquide solvant, qui ne sont que peu suivies par es longues chaînes du corps dissous; au-dessus d'une certaine longueur de chaîne, les molécules filiformes dissoutes forment en effet une sorte de réseau lâche peu mobile. Le frottement ainsi produit par le mouvement relatif rapide entre solvant et chaînes du corps dissous entraîne des ruptures de liaisons C-C.

L'action de décharges électriques silencieuses sur des solutions de caoutchouc; Hock L. et Leber H. (*Koll. Z.*, 1940, **90**, 65-77). — Étude des polymères de caoutchouc naturel ou synthétique obtenus par action de décharges électriques silencieuses. Propriétés physiques des polymères obtenus.

Recherche de modèles pour la structure moléculaire des liquides; Stuart H. A. (*Z. Elektrochemie*, 1941, **47**, 110-112). — 45e Congrès de la Deutsche Bunsen-Gesellschaft, Leipzig, 25-26 octobre 1940). — Présentation d'un film représentant des modèles destinés à comprendre les propriétés caractéristiques des liquides. Les modèles comportent des parties métalliques aimantées représentant les champs dipolaires. On peut étudier avec leur aide la tendance à l'ordonnancement des molécules dans l'espace, les possibilités de rotation, etc., en soumettant à une vive agitation un grand nombre de modèles identiques d'une espèce déterminée.

La structure moléculaire de l'éthanol sous-refroidi et de l'alcool vitreux; Kast W. (*Z. Elektrochemie*, 1941, **47**, 112-116). — 45e Congrès de la Deutsche Bunsen-Gesellschaft, Leipzig, 25-26 octobre 1940). — L'étude de la diffraction des rayons X par l'alcool refroidi rapidement à —150° C permet le tracé de courbes de diffraction en fonction de l'angle de diffraction, puis de courbes de répartition de la densité électronique en fonction de la distance à partir des centres de diffraction. On en déduit que l'état sous-refroidi correspond à la formation de chaînes de molécules reliées par des ponts hydrogène entre leurs atomes O, chaque atome O étant ainsi relié à 2 autres. La cristallisation intervient après quelques minutes si l'alcool est anhydre. La présence d'eau élève la viscosité, empêche la cristallisation et maintient ainsi l'alcool à l'état vitreux. Les chaînes de molécules d'alcool sont dans ce cas unies par des liaisons latérales formées par les molécules d'eau, d'où résulte une structure irrégulière en réseau à trois dimensions.

Calcul des constantes de relaxation à partir d'essais d'allongement de verres de silicates de sodium, d'après des mesures de Taylor et Dear; Rotger H. (*Z. phys. Chem. B.*, 1940, **48**, 108-113). — Interprétation des mesures de Taylor et Dear (*J. amer. ceram . Soc.*, 1937, **20**, 296) sur l'allongement de fils de verre, à l'aide de la théorie de Bennewitz et Rötger (*Z. phys. Chem.*, 1939, **40**, 416). Les résultats indiquent l'existence de 2 « mécanismes de cohésion » au sens donné par W. Kuhn (*Z. phys. Chem.*, 1939, **42**, 1), ayant des temps de relaxation très différents.

Sur l'existence de plusieurs stades dans la solidification des verres de silicates; Smekal A. (*Z. phys. Chem. B.*, 1940, **48**, 114-118). — La théorie de la viscosité de Maxwell, élargie par Bennewitz et Rötger et par Holzmuller et Jenckel, appliquée aux résultats des mesures de Taylor et collaborateurs, confirme l'existence de deux étapes dans la solidification des verres. Les temps de relaxation des processus partiels et les viscosités correspondantes sont liés à la température par des formules exponentielles du type des formules de van 'T. Hoff. Le processus partiel le plus lent a la plus grande chaleur d'activation. Celle-ci est, pour les verres de silicate de sodium, indépendante de la teneur en Na. Par ailleurs, l'existence des stades successifs des processus est indiquée par les observations optiques révélant de nombreux îlots de tensions dans des verres optiquement exempts de tensions dans le reste de leur masse.

Signification des régularités observées dans les points d'éclaircissement et de transformation dans des séries homologues de substances liquides-cristallines. II. Contribution à la morphologie chimique des liquides; Weygand C. et Gabler R. (*Z. phys. Chem. B.*, 1940, **48**, 148-153). — Dans chaque série homologue, les points d'éclaircissement des formes nématiques (formes *Pl*) alternent à la manière des points de fusion, mais tandis que ces derniers sont, dans l'ensemble, ascendants, les premiers sont décroissants (en général). Les exceptions ascendantes sont relatives à des points d'éclaircissement inférieurs à 100°C, de sorte que toutes les séries de points semblent converger vers 100°C. Les points d'éclaircissement des formes smectiques (formes *Bz*) ne présentent pas d'alternances. Les séries sont encore les unes ascendantes, les autres descendantes, avec une convergence générale vers 130°.

Sur les verres d'acide acrylique polymérisé; Jenckel E. et Bräucker E. (*Z. phys. Chem. A*, 1939, **185**, 465-468). — Les polymères d'acide acrylique possèdent une « température de transformation », propriété caractéristique de l'état vitreux. Les polymères solubles, en chaînes non reliées en réseau ont cette propriété aussi bien que les polymères insolubles, dont les chaînes sont probablement reliées entre elles. L'existence d'un point de transformation n'avait pas encore été observée sur une substance polymère à structure en réseau. On suppose que les mailles du réseau sont beaucoup plus grosses que les tronçons moléculaires mobiles à leur voisinage.

CINÉTIQUE ET ÉQUILIBRES CHIMIQUES. THERMOCHIMIE

Travaux sur le mélange détonant $H_2 + Cl_2$. II. Rôle de la réaction $H + ClH = H_2 + Cl$; Bodenstein M. (Recherches de von Muffling L., Sommer A. et Khodschaian S.) (*Z. phys. Chem. B.*, 1940, **48**, 239-267). — Contrairement aux résultats publiés par Ritchie et Norrisch (*Proc. roy. soc. London*, A, 1933, **140**, 99, 112, 713), dans les mélanges exempts de O_2, ClH n'inhibe pas la réaction photochimique, dont la vitesse est proportionnelle à l'intensité lumineuse et non à sa racine carrée.

Travaux sur le mélange détonant $H_2 + Cl_2$. III. Les ruptures de chaînes dans les mélanges contenant de l'oxygène; Bodenstein M. et Launer H. F. (*Z. phys. Chem. B.*, 1940, **48**, 268-288). — Dans des mélanges où, pour une pression partielle de 25 mm de O_2, les pressions partielles sont 598 à 8 pour H_2, 495 à 40 pour Cl_2, 10 à 743 pour ClH, additionnés de divers gaz étrangers, le gaz qui a la plus grande influence stabilisante sur la réaction

de rupture de chaînes $H + O_2 + M = O_2H + M^*$ est ClH. Un autre mécanisme de rupture fait intervenir la paroi, sur laquelle se fixe Cl atomique, qui s'y sature, soit par un autre atome Cl, soit par les impuretés. On a aussi vérifié l'existence d'une réaction $Cl + O_2 + ClH = O_2H + Cl_2$. O_2H donne avec H_2, ClH et Cl_2 les corps O_2H_2 et ClO_2 qui, par Cl et H, sont transformés en produits finaux stables. L'influence très variable de la paroi, suivant les conditions, explique les différences considérables entre les réactions observées dans les divers laboratoires.

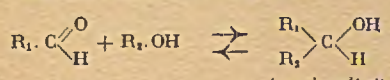
On a mesuré la vitesse de la réaction $H + ClH = H_2 + Cl$, comparativement avec la réaction $H + Cl_2 = ClH + Cl$, par l'emploi de para-hydrogène. Le rapport des 2 réactions est à 30°C 1/249, à 100° 1/114, à 198° 1/57, de sorte qu'à la température ordinaire, la première réaction, qui pourrait avoir pour effet une influence inhibitrice de ClH, est négligeable.

La cinétique de la transformation des isomères cis-trans à l'état gazeux sous l'influence de gaz étrangers. II. Dichloréthylène; Tamamushi B., Akiyama H. et Ishii K. (*Z. Elektrochemie*, 1941, **47**, 340-345). — Pour l'étude de l'équilibre entre les isomères, on compare la constante diélectrique du mélange, mis en solution dans le benzène, avec celles de mélanges connus. La transformation est accélérée par des gaz étrangers : O_2, ON, N_2, C_2H_6, dans cet ordre d'activité décroissante. La concentration U_t au temps t de l'isomère primitif est donnée par $\frac{U_t}{U_0} = e^{-(a+bp_2)t}$, où p_2 est la pression partielle du gaz ajouté, a et b des constantes. La position de l'équilibre (60 à 65 0/0 d'isomère cis) n'est pas modifiée par les gaz étrangers. L'influence de la température sur la vitesse de transformation est donnée par une égalité d'Arrhénius $k_1 = Ae^{-E/RT}$ caractérisée par les valeurs très faibles de la constante $A = 2{,}1.10^5$ et de l'énergie d'activation $E = 16.000$ cal.

Données énergétiques sur la liaison carbone-carbone. I. L'énergie d'activation de la dissociation du tétra-(diméthyl-2.6-phényl)-éthane symétrique; Coops J., Nauta W. Th. et Ernsting M. J. E. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1941, **60**, 245-259). — La dissociation du tétra-(diméthyl-2.6-phényl)-éthane symétrique mesurée par la réaction avec O_2 est une réaction du premier ordre. L'énergie d'activation de cette dissociation dans l'*o*-dichlorobenzène comme solvant est égale à 22,5 ± 0,4 calories. Cette valeur est seulement un peu plus élevée que celle trouvée par Ziegler pour l'hexaphényléthane (19±0,5 cal) et considérablement plus faible que celle déterminée par Bachmann pour le pentaphényl-éthane (27,6 ± 0,5 cal.).

(Allemand.)

Sur l'empêchement stérique; Gauditz I. L. (*Z. phys. Chem. B.*, 1940, **48**, 228-237). — On étudie la réaction réversible



(semi-acétal)

dans l'heptane. Le pourcentage de semi-acétal à l'équilibre montre l'influence de la structure moléculaire des alcools employés (méthanol, éthanol, *n*-propanol, *i*-propanol, *n*-butanol, *t*-butanol, cyclopentanol).

Sur le domaine de validité de l'équation d'Arrhénius pour les réactions en solutions; Huckel W., Schneider I. et Doll W. (*Z. phys. Chem. A.*, 1939, **185**, 313-320). — Dans la saponification du phtalate acide de cyclohexyle par HOK et du phtalate acide cis-ortho de méthylcyclohexyle par HONa, la constante de vitesse ne varie pas exactement suivant la formule $k = a.e^{-\alpha/RT}$, au-dessous de 60°. Par contre, la formule est applicable de 40° à 90° pour la saponification par HONa du phtalate de cyclohexyle et du phtalate trans-ortho de méthylcyclohexyle.

Sur l'échange d'hydrogène de diméthylsulfone et de méthane-sulfonate de sodium en solutions alcalines; Hochberg J. et Bonhoeffer K. F. (*Z. phys. Chem. A.*, 1939, **184**, 419-428). — En solution dans l'eau lourde alcaline, la diméthylsulfone échange ses atomes H avec le solvant dès la température ordinaire. La vitesse d'échange pour la concentration normale en OD est donnée par $\log k_{1(D)} = 13{,}23 - 4035/T$, où k_1 est exprimée en min.$^{-1}$. Dans des conditions analogues avec le méthane-sulfonate de Na, l'échange est plus lent : $\log k_{1(D)} = 12{,}0 - 5630/T$.

Sur la vitesse d'hydrolyse des éthers; Skrabal R. (*Z. phys. Chem. A.*, 1939, **185**, 81-96). — En comparant les constantes d'hydrolyse en milieu acide des éthers diéthylique, di-isopropylique, divinylique, diallylique et des éthers mixtes correspondants, on peut reconnaître que la vitesse d'hydrolyse est déterminée d'après une formule du type $k_{1,2} = \varkappa_1\lambda_1 + \varkappa_2\lambda_2$, dans laquelle $\varkappa_1$ et λ_1 sont deux caractéristiques de l'un des deux radicaux alcoyles, et $\varkappa_2$ et λ_2 deux caractéristiques de l'autre radical alcoyle. On calcule les valeurs des diverses caractéristiques $\varkappa_n$ et λ_n par rapport à celles du radical éthyle pris conventionnellement comme égales à 1.

Contribution à la connaissance des solutions diluées de savons. V. Hydrolyse du caprate de sodium; Ekwall P. (*Koll. Z.*, 1941, **97**, 71-80). — Étude qualitative et quantitative de l'hydrolyse du caprate de Na ; à 25°, lorsqu'il y a excès d'acide caprique, apparaissent 2 espèces de trouble ; pour les grandes dilutions, l'acide caprique se sépare alors qu'aux grandes concentrations, on obtient un caprate acide, en cristaux liquides qu'on prépare également dans les solutions ne contenant pas d'acide caprique. Ce caprate acide a la constitution 2 AcNa 1 AcH, 13 à 20 OH_2 (Ac = radical acide) ; en suspension dans son eau-mère, il se transforme par refroidissement en un caprate acide cristallisé ; cette transformation est réversible et a lieu à 11°-12° C. Le savon acide cristallisé se décompose à 32°-43°,5 C. Mesure des concentrations limites pour l'apparition de ces phases, de l'activité des ions OH^- au moyen de l'électrode de verre. Discussion de la nature des divers paliers d'hydrolyse observés. Dans les limites de concentration correspondant à la formation de l'acide caprique libre, le degré d'hydrolyse diminue lorsque la concentration augmente.

Par hydrolyse, on peut également obtenir un savon acide soluble. Cette hydrolyse est en accord avec les exigences de la nouvelle théorie d'hydrolyse. Au-dessous de la concentration 0,021 *n*, le caprate de sodium se comporte comme un électrolyte monomonovalent. Au-dessus de cette concentration, on observe une association des ions capriques, d'abord ions doubles, puis ions triples entre 0,043 et 0,055 *n*. Vers 0,13-0,15 *n*, on passe par un maximum d'hydrolyse.

Sur la saponification alcaline de l'acétate polyvinylique; Skrabal A. (*Z. phys. Chem. A.*, 1939, **185**, 389-392), Lee et Sakurada (*Z. phys. Chem. A.*, 1939, **184**, 268) ont trouvé pour la saponification alcaline de l'acétate polyvinylique, de l'acétate de vinyle monomère et de l'acétate d'éthyle la même constante de vitesse. La raison en est qu'ils opéraient en milieu méthanol aqueux dans lequel doit se produire un déplacement des alcools par le méthanol avec formation d'acétate de méthyle, c'est celui-ci qui est saponifié ; c'est la vitesse de cette saponification qui a été mesurée, indépendemment de la nature de l'ester primitif.

Sur la cinétique de la dépolymérisation par les ultra-sons; Schmid G. (*Z. phys. Chem. A.*, 1940, **186**, 113-128). — La vitesse de dépolymérisation s'exprime par la relation $\frac{dx}{dt} = k.NI.(P-P_e)$, où x est le nombre de liaisons rompues pendant le temps t dans l'unité de volume de la solution, P le degré moyen de polymérisation au temps t, P_e le degré de polymérisation limite pour un temps très long d'action des ultra-sons, NL le nombre de Loschmidt. k est la constante de vitesse de dépolymérisation. On désigne par l'expression « rendement des sons » la fraction des macromolécules dissociée en moyenne pendant la durée d'une vibration. L'analyse cinétique confirme que la dépolymérisation s'arrête à un stade encore polymoléculaire, résistant à l'action des ultra-sons.

Loi de vitesse de la combustion lente homogène du gaz tonnant aux faibles pressions en présence d'oxyde de carbone; Prettre M. (*C. R.*, 1941, **212**, 1090-1092). — L'oxydation lente du gaz tonnant se réalise à 550° C. à condition d'opérer en présence d'une concentration suffisamment élevée en CO. Des expériences faites en récipient clos isotherme il ressort que : la vitesse initiale est indépendante de la pression partielle de O_2 ; elle est proportionnelle à la concentration en CO ; elle croît d'abord très vite avec la concentration en H_2, atteint un maximum, dès que la pression de H_2 dépasse 30 mm, puis reste constante ou décroît. L'auteur établit une relation représentant correctement ces variations de la vitesse initiale d'oxydation et qui est vérifiée à ± 5 0/0 près par toutes les mesures.

Sur le mécanisme de combustion des mélanges oxhydriques en présence d'oxyde de carbone; Prettre M. (*C. R.*, 1941, **213**, 29-31). — Une intervention hétérogène, s'exerçant sur la réaction initiale des chaînes et régie par le volume de H_2 adsorbé, doit être envisagée dans la réaction en chaînes des mélanges de H_2, CO et O_2. Ce fait est confirmé par la très forte adsorption de H_2 par les parois vitreuses, la dépendance de la combustion du gaz tonnant par rapport à la nature des parois, et l'explosion aisée des mélanges oxhydriques en présence de traces de H atomique. L'auteur propose un mécanisme de propagation des chaînes qui est en bon accord avec la relation cinétique expérimentale correspondant à la combustion.

Concentrations limites d'inflammation et inflammabilité des hydrocarbures; Reutenauer G. (*C. R.*, 1941, **212**, 1148-1150). — L'auteur a déterminé, en fonction des concentrations des trois constituants du mélange gazeux oxygène-azote-combustible, les domaines des concentrations permettant l'inflammation des combustibles mixtes cétène-α-méthylnaphtalène où la fraction molaire en cétène possédait les valeurs 0,90, 0,75, 0,50, 0,25 et 0,10. Pour les mélanges faiblement carburés, seuls importants du point de vue pratique, l'inflammation sous une pression donnée de O_2 exige

une concentration minimum constante en cétène, tant que la teneur en méthylnaphtalène ne dépasse pas 50 0/0. Au-dessus de ce taux, le méthylnaphtalène exerce une action inhibitrice sur l'inflammation et on doit élever la concentration minimum en cétène. L'étude des concentrations limites inférieures d'inflammation permet d'obtenir une valeur approchée assez exacte du nombre de cétène d'un combustible.

Sur les deux domaines d'inflammation des hydrocarbures; Reutenauer G. (*C.R.*, 1941, **213**, 72-74). — En faisant passer un mélange gazeux oxygène-azote-combustible, de composition variable, dans une enceinte dont la température s'élevait lentement, l'auteur a défini les variations des températures limites inférieures qui bornent le domaine de première inflammation des hydrocarbures. Les expériences ont porté sur un carbure aliphatique, l'hexadécène ou cétène, et sur deux carbures cycliques, le méthyl-1-isopropylène-4-cyclohexène-1 ou dipentène et le décahydronaphtalène. De très grandes différences se sont manifestées selon le combustible utilisé. Dans le cas du cétène et du décahydronaphtalène, si la pression de O_2 permet la combustion vive au-dessous de 300° C, le domaine de première inflammation est restreint (250° à 280°) et n'est que très peu influencé par la composition du mélange; la température limite inférieure de deuxième inflammation dépend des concentrations de O_2 et du carbure, mais ne s'abaisse jamais au-dessous de 450°. Dans le cas du dipentène, la concentration en O_2 abaisse rapidement la limite de deuxième inflammation des mélanges faiblement carburés, jusqu'à permettre l'inflammation à toute température supérieure à 280°; les mélanges un peu plus carburés présentent, au contraire, une limite supérieure de première inflammation tant que la pression de O_2 n'est pas trop élevée mais, si celle-ci croît, la séparation disparaît à nouveau entre les deux domaines; ce n'est que pour les mélanges fortement carburés que la démarcation entre les deux domaines d'inflammation devient normale (200°-280° et au-dessus de 500°). Ce comportement du dipentène doit être attribué vraisemblablement à la formation possible, aux faibles concentrations et impossible aux fortes concentrations en combustible, des produits intermédiaires responsables de l'inflammation.

Recherches sur la cinétique réactionnelle dans le processus du cognement. II. L'inflammation spontanée des mélanges d'air et de carbures d'hydrogène et le cognement dans le moteur; Teichmann H. (*Z. Elektrochemie*, 1941, **47**, 297-307). — On comprime adiabatiquement des mélanges d'air et de combustible dans un appareil spécial qui permet soit d'observer le processus détonant par enregistrement photographique de la flamme après inflammation électrique, soit de déterminer la durée de la période d'induction avant l'inflammation spontanée par compression adiabatique. Ces temps d'induction τ peuvent être représentés par $\tau = A\, e^{-E/RT}$. Les énergies d'activation correspondantes varient suivant les combustibles entre 30 et 55 k cal. On constate l'identité de la réaction d'inflammation spontanée avec la réaction de détonation (cognement). — **III. Sur l'influence d'adjuvants sur l'inflammation spontanée de mélanges d'heptane et d'air comprimés adiabatiquement;** Jost W. et Rögener H. (*Z. Elektrochemie*, 1941, **47**, 307-309). — Le peroxyle d'acétone, le nitrite d'amyle, le nitrate d'éthyle accélèrent fortement l'inflammation. L'aniline a une action inhibitrice et le fer carbonyle une influence à peu près égale; le plomb tétraéthyle est à peu près sans action, alors que, dans les moteurs, le fer carbonyle est 50 fois et le plomb tétraéthyle 100 fois plus actif que l'aniline. Ceci peut s'expliquer par le fait que les doses employées ici sont sensiblement plus fortes que dans les moteurs et on suppose qu'aux fortes concentrations ces adjuvants, surtout le plomb tétraéthyle, peuvent favoriser l'inflammation.

Remarques sur la question de savoir si, dans les combustions explosives de gaz, il se produit un excès mesurable d'énergie de translation ou d'énergie interne; Zeise H. (*Z. Elektrochemie*, 1941, **47**, 172-177). — Confrontation et discussion de travaux antérieurs notamment de W.-T. David et A. S. Leah d'une part, B. Lewis et G. v. Elbe d'autre part.

Nouvelle identification dans le spectre solaire de bandes appartenant à la molécule CH; Dufay J. (*C. R.*, 1941, **213**, 224-226). — L'analyse complète de la bande de Raffety et de la bande 3157 Å a conduit à rechercher si elles figurent dans le spectre solaire. La présente étude conclut à l'existence certaine de la première et à l'existence très probable de la seconde.

Sur la lueur accompagnant la décomposition thermique de l'ozone; Barbier D., Chalonge D. et Masriera M. (*C. R.*, 1941, **212**, 984-986). — Le passage d'air ozonisé dans un four chauffé à 300°-400° s'accompagne d'une émission lumineuse qui a pu être photographiée. Le phénomène est observable à partir de 150° et la luminosité croît rapidement avec la température. Elle est aussi intense avec l'azote du commerce qu'avec l'air, mais beaucoup plus faible avec l'oxygène du commerce. L'étude spectographique n'a fourni qu'un seul spectre continu débutant vers 3550 Å et dont l'intensité croît jusqu'à la limite de sensibilité des plaques utilisées (6500 Å). Les propriétés de cette luminosité sont les mêmes que celles de la lumière de l'oxygène actif, dans le spectre apparemment continu duquel certains auteurs ont révélé la présence des bandes extrêmement diffuses de NO_2.

Sur la cristalloluminescence par refroidissement; Racz C. (*C. R.*, 1941, **212**, 900-902). — L'auteur a cherché à voir si la précipitation d'un sel par refroidissement brusque de sa solution saturée s'accompagnait d'une émission de rayonnement. Le résultat a été négatif pour ClNa, à cause de la faible valeur du coefficient de température de sa solubilité. Avec ClK par contre, on observe une forte intensité de rayonnement ultra-violet, en même temps qu'une luminescence visible observable en chambre noire. BrK donne un phénomène analogue mais moins intense. KI produit une forte luminescence visible, mais sans rayonnement décelable au photocompteur à ICu. L'étude détaillée du phénomène montre que l'émission de luminescence est due au processus de précipitation, sans doute par le même mécanisme que déclenche le déplacement de la solubilité par addition d'acide ou d'alcool.

L'adsorption d'une couronne de molécules d'eau autour de chaque molécule d'un sel étendu en lames minces; Devaux H. (*C. R.*, 1941, **212**, 588-590). — Le cercle formé par une trace de solution concentrée de SO_4Cu déposée sur une surface de Hg, s'élargit par adsorption de la vapeur d'eau ambiante. Les mesures démontrent qu'une lame monomoléculaire absorbe l'eau présentée en vapeurs saturantes sous forme d'une couronne simple de molécules. Le calcul donne 9 molécules d'eau absorbées par molécule de SO_4Cu. La rétention de cette eau est d'ailleurs peu solide et cède soit à l'évaporation, soit à la compression mécanique. Cette adsorption périmoléculaire, distincte de l'adsorption par simple apposition, s'étend à un grand nombre d'autres substances pouvant se déposer sur le Hg en lames monomoléculaires et joue certainement un rôle dans la constitution des solutions et des gelées.

Sur une méthode de préparation de sulfures phosphorescents; Streck E. (*Z. phys. Chem. A.*, 1940, **186**, 19-26). — On calcine la matière première (SZn + Cu) dans un tube de quartz scellé de 0,5 à 1 mm. d'épaisseur; on peut opérer à l'abri de l'air (dans le vide ou en présence d'un autre gaz). La pression peut s'élever jusqu'à 200 atm. On peut se dispenser d'ajouter un fondant. On obtient plus facilement qu'au creuset des produits ayant une phosphorescence homogène. L'influence exercée par la durée et la température de calcination sur la phosphorescence immédiate et sur la phosphorescence durable des produits fabriqués au creuset ne se retrouve pas avec la méthode au tube de quartz. Elle paraît due à des pertes par vaporisation.

Sur la catalyse acide et la catalyse basique dans l'eau légère et dans l'eau lourde. III. La bromuration de l'acétone, catalysée par des acides non dissociés et par des ions acétates; Reitz O. et Kopp J. (*Z phys. Chem. A.*, 1939, **184**, 429-445). — La bromuration de l'acétone catalysée par des acides non dissociés (acétique, monochloracétique, glycolique, lactique) est de 20 à 30 0/0 plus lente dans l'eau lourde que dans l'eau légère, alors que la même réaction catalysée par les ions H est deux fois plus rapide dans l'eau lourde que dans l'eau légère. La bromuration de l'acétone lourde $CD_3.CO.CD_3$ est plus lente que celle de l'acétone ordinaire, le rapport étant 7,7, que la réaction soit catalysée par des ions H, par des acides non dissociés ou par des ions acétates. La bromuration de l'acétone catalysée par les ions acétates est de 15 0/0 plus lente dans l'eau lourde que dans l'eau légère.

Échange catalytique des atomes d'hydrogène entre le deutérium moléculaire et le propane et le butane; Farkas A. (*Trans. Faraday Soc.*, 1940, **36**, 522-527). — On a étudié cet échange en présence de platine agissant comme catalyseur à des pressions comprises entre 40 et 50 mm de Mg et des températures allant de 26 à 126° C. Ces hydrocarbures échangent tous leurs atomes d'hydrogène d'une manière reversible. Avec un catalyseur très actif l'échange se fait à température ordinaire, il est 4 à 5 fois plus lent pour le propane que pour le butane, mais encore 36 fois plus rapide que pour l'éthane. L'énergie d'activation de l'échange est de 26 Kcal pour le butane entre 26° et 41° C et de 11 Kcal à 77°-95° C; pour le propane elle varie de 12 à 9 Kcal.

Sur la connaissance de la réaction de formation de l'hydrogène sulfuré comme réaction homogène et réaction catalysée par SAg$_2$; Reinhold H., Appel W. et Frisch P. (*Z. phys. Chem. A.*, 1939, **184**, 273-301). — On étudie entre 350° et 550° C. la réaction homogène de formation de SH_2 à partir de H_2 et de soufre en vapeur entraîné par un courant de N_2. Le soufre libre est dosé par sa réaction sur Ag entre 200° et 250° C., qui est 1.000 fois plus rapide que celle de SH_2. La vitesse de réaction est représentée par :

$$\frac{\Delta[SH_2]}{\Delta t}\ (\text{hom.}) = k\,\frac{[H_2]\sqrt{[S]}}{1+\frac{[SH_2]}{[S]}}$$

Pour la réaction catalysée par SAg_2, la vitesse est :

$$\frac{\Delta SH_2}{\Delta t}\ (\text{cat.}) = k\,\frac{[H_2]}{\sqrt{[S]}}$$

La mesure de la conductibilité électrique de SAg_2 dans la chambre de réaction montre que, pendant la réaction, la concentration du soufre à l'intérieur du catalyseur ne change pas sensiblement.

Réaction catalytique de l'oxyde azoteux avec l'oxyde de carbone sur cuivre et oxyde de cuivre; SCHWAB G. M. et DRIKOS G. (*Z. phys. Chem. A.*, 1940, **186**, 348-358). — On étudie la réaction $N_2O + CO = N_2 + CO_2$ avec un appareil permettant de suivre la variation de poids du catalyseur : Cu-OCu. La réaction se produit entre 200° et 250°. Avec CO en excès, le catalyseur est à l'état métallique. Avec N_2O en excès, il n'est à l'état métallique qu'aux basses températures. Aux températures élevées, la réaction est limitée par le degré d'accès des gaz à la surface catalysante et par suite peu dépendante de la température, et l'excès de N_2O oxyde le catalyseur. Cette oxydation a une chaleur d'activation d'environ 23 k cal.; elle détermine la vitesse de la réaction, car elle est plus lente que la réaction de réduction de OCu par CO.

Sur les phénomènes d'inhibition lors de l'oxydation catalytique de l'ion iode par le chlorate. II : Catalyseur : chlorure de ruthénium); WEBER K. et VALIC R., 1939, **72**, 1488-1495). — La réaction d'oxydation de l'ion iode par le chlorate est la suivante : $6\,I^- + ClO_3^- + 6\,H^+ = 3\,I_2 + Cl^- + 3\,OH_2$. En l'absence de catalyseurs elle n'a lieu qu'en solution fortement acide. En employant le sulfate de vanadyle comme catalyseur, la vitesse de la réaction croît avec la concentration en ce sel. Par contre avec Cl_3Ru la vitesse décroît quand la concentration en sel croît. Cela provient de l'état d'hydrolyse de Cl_3Ru en solution aqueuse :

$$Cl_3Ru = 3\,Cl^- + Ru^{+++}$$

$$Ru^{+++} + OH_2 \rightleftarrows (HO)Ru^{++} + H^+$$

$$(HO)Ru^{++} \rightleftarrows Ru^{+++} + OH^-$$

Recherches sur la catalyse avec des alliages. VII. L'activité hydrogénante des catalyseurs mixtes Ni-Cu; RIENACKER G. et BURMANN R. (*J. prakt. Chem.*, 1941, **158**, 95-108). — On étudie l'hydrogénation catalytique de l'acide cinnamique en solution hydro-alcoolique avec les catalyseurs de métaux pulvérulents suivants : Ni, Cu et mélanges Ni + Cu. Les catalyseurs sont préparés sans support, ou avec addition de Kieselgur comme support (le remplissage du catalyseur est effectué à l'abri de l'air). Dans les catalyseurs mixtes sans support, on constate un renforcement de l'activité catalytique, du fait de l'addition au Ni de Cu inactif par lui-même. L'activité du catalyseur se maintient tant que la teneur en Cu ne devient pas trop élevée. D'autre part, l'activité du catalyseur Ni pur est très renforcée par le mélange avec un support. Mais celle des catalyseurs mixtes Ni + Cu n'est que peu renforcée par le support, ou même fortement affaiblie dans certains cas, ce qui est conforme aux prévisions.

Sur l'action du charbon comme vecteur d'halogènes; SCHWAB G. M. et LOBEU F. (*Z. phys. Chem. A.*, 1940, **186**, 321-347). — Etude de l'action de Br_2 sur $CHCl_3$ et sur H_2 en phase gazeuse, catalysée par le charbon activé. La bromuration de $CHCl_3$ commence à 180°, atteint l'équilibre thermodynamique vers 350° et décroît de sorte que sa vitesse n'est plus mesurable à 500°. Cette décroissance a vraisemblablement une cause d'ordre cinétique. On suppose qu'aux températures élevées la diminution de la densité d'adsorption surpasse l'effet de l'augmentation de vitesse propre de la réaction. La bromuration de H_2 au-dessous de 500° est une réaction homogène en l'absence de catalyseur. Avec catalyseur charbon, sa vitesse, mesurable depuis 120°, croît régulièrement jusqu'à 220°; elle est proportionnelle à la concentration de H_2 et à la quantité de charbon; elle croît avec la concentration de Br_2 jusqu'à une limite constante. La chaleur d'activation est de 15 k cal. et la chaleur d'adsorption de Br_2 est 20 k cal. Les deux partenaires de la réaction semblent adsorbés en des régions différentes du catalyseur. L'activité catalytique est augmentée par des sels de Pt, et diminuée par les sels de Mg, Zn, Al, Fe et par lavage à FH. On peut supposer que les molécules de Br_2 sont adsorbées entre les plans hexagonaux du réseau du graphite et que dans cet état, les atomes Br sont capables de réagir avec les substances adsorbées aux bords des plans du réseau.

Sommes d'état, degrés de dissociation et degré d'ionisation des gaz; RIEWE K. H. (*Z. phys. Chem. A.*, 1939, **184**, 393-398). — Exposé des relations mathématiques entre ces quantités.

L'équilibre des gaz $2\,SO \rightleftarrows 1/2\,S_2^* + SO_2$; ZEISE H. (*Z. phys. Chem. B.*, 1942, **51**, 120-125). — Après correction des valeurs des constantes de vitesse des réactions $2\,SO \rightleftarrows 1/2\,S_2 + SO_2$ et $2\,SO \rightleftarrows 1/2\,S_2^* + SO_2$ (S_2^* représentant un état métastable), on détermine la chaleur de réaction des molécules normales au zéro absolu : $\Delta E_0^\circ = -72{,}80$ k.cal./Mol.gr. et l'énergie de décomposition de SO_2 : $D_0(SO_2) = 254{,}44$ k.cal./Mol.g. Pour la réaction $2\,SO \rightleftarrows 1/2\,S_2^* + SO_2$, on calcule les deux valeurs, $\Delta E_0^* = -107{,}89$ et $-55{,}05$ k.cal./Mol. gr. pour chacune des valeurs respectives de $D_0(SO_2)$. Un équilibre de cette nature paraît insuffisant pour expliquer les écarts entre les résultats chimiques et les résultats spectroscopiques, rappelés par Schenk dans une autre publication.

Détermination des constantes d'estérification en présence d'un solvant neutre; GAULT H. et CHABLAY A. (*C. R.*, 1941, **213**, 177-179). — La détermination de la constante d'estérification $R\text{-}COOH + R'OH \rightleftarrows R\text{-}COOR' + OH_2$, où R est un radical acyclique à chaîne saturée normale, peut être troublée par la séparation de l'eau formée. Les auteurs ont étudié la réaction d'estérification méthylique en phase liquide homogène, en employant comme solvant le dioxane à cause de son pouvoir solvant élevé et de son inertie chimique. Les essais ont porté sur les acides acycliques saturés, de l'acide acétique à l'acide palmitique, en mélange équimoléculaire avec l'alcool et à la température de 175° : les résultats montrent que la constante K est sensiblement la même pour tous ces acides vis-à-vis de CH_3OH.

Etude cinétique des phénomènes d'acidoylse; CHABLAY A. (*C. R.*, 1941, **213**, 242-244). — La détermination de la constante d'équilibre de la réaction réversible $R.COOH + R_1\text{-}COOCH_3 \rightleftarrows R.COOCH_3 + R_1\text{-}COOH$ (*Ibid.*, 1938, **207**, 293) a été étendue aux acides œnanthique et caprylique, qui se comportent comme leurs homologues inférieurs vis-à-vis du palmitate de méthyle. On a vérifié d'autre part que la même loi s'applique aux réactions effectuées dans les deux sens sur le système double

$$CH_3\text{-}COOH + C_{15}H_{31}\text{-}COOCH_3 \underset{(II)}{\overset{(I)}{\rightleftarrows}} CH_3\text{-}COOCH_3 + C_{15}H_{31}\text{-}COOH$$

La constante du système (II) est inférieure à 1 et voisine de l'inverse de la constante du système (I).

Sur l'action exercée sur l'équilibre $Fe\,O_4Fe$, vis-à-vis de OH_2/H_2, par l'état physique des solides participant à la réaction; FRICKE R., WALTER K. et LOHRER W. (*Z. Elektrochemie*, 1941, **47**, 487-500). — On étudie l'équilibre Fe/O_4Fe, en présence de OH_2/H_2 entre 360 et 550°, sous pression constante de OH_2, en partant de divers échantillons de fer dont l'activité diffère suivant la température à laquelle ils ont été obtenus par réduction de l'hydroxyde de Fe^{III} (450° à 665°). Avec un fer actif (réduit à basse température), les constantes d'équilibre (p_{OH_2}/p_{H_2}) sont plus petites et les chaleurs de réaction plus grandes qu'avec un fer inactif (réduit à 665°). L'examen aux rayons X montre que les fers actifs ont une grandeur particulaire faible avec des altérations irrégulières du réseau cristallin, en comparaison des fers inactifs. L'oxyde O_4Fe_3 formé a une grosseur de particules encore plus petite que celle du fer le plus actif. Ces observations röntgenographiques expliquent, en partie seulement, les fortes différences de chaleurs de réaction suivant qu'il s'agit de fer actif ou inactif, mais les résultats donnés par les rayons X donnent des valeurs moyennes, alors que les équilibres sont déterminées par la structure des parties les plus actives. L'influence de la solubilité de H_2 dans Fe sur la chaleur de réaction est de l'ordre de quelques centièmes de *k* cal.

Equilibre entre l'état moléculaire et l'état colloïdal dans les solutions aqueuses de savons. II. La variation de l'équilibre avec la température et la courbe de solubilité des savons; STAUFF J. (*Z. phys. Chem. A.*, 1939, **185**, 45-59). — Les courbes d'hydrolyse du palmitate de Na (activité des ions OH en fonction de *T* (entre 25° et 90°) à concentration constante et en fonction de la concentration à *T* constante) permettent de déterminer la « concentration critique » définie par Davies D. G. et BURY C. R. (*J. Chem. Soc.*, 1930, 2263) ainsi que la température *Tm* à laquelle la solubilité est égale à la « concentration critique ». L'augmentation de température ne déplace que faiblement l'équilibre en faveur de l'état de dispersion moléculaire. Les courbes de solubilité en fonction de *T* jusqu'à la concentration de 1 mol/litre, ont une forme anormale attribuable à l'influence de l'équilibre entre les formes colloïdale et moléculaire. On détermine aussi les valeurs de *Tm* pour le stéarate et le myristate de Na et leur relation avec le nombre d'atomes de C de l'acide gras.

Physique spectrale et thermodynamique. Le calcul des énergies libres, des entropies, des chaleurs spécifiques et des équilibres d'après les données spectroscopiques, et la validité du troi-

sième principe. V_i. Progrès dans la période 1935-1940; ZEISE H. (*Z. Elektrochemie*, 1941, **47**, 380-411). — Revue des travaux publiés sur les questions susindiquées.

Les chaleurs de formation de quelques carbonates minéraux; ROTH W. A. (*J. prakt. Chem.*, 1941, **158**, 117-124). — Les chaleurs de formation de CO_3Ba (Witherite), CO_3Pb (Cérusite) et CO_3Mg (magnésite), à partir des oxydes métalliques et de CO_2, sont déterminées à nouveau par la méthode de dissolution et à l'aide de la bombe calorimétrique. On élabore une nouvelle méthode pour les réactions endothermiques dans la bombe calorimétrique. On s'efforce d'établir les valeurs les plus vraisemblables pour les chaleurs de formation des carbonates divalents.

Chaleurs de formation des quelque carbonates naturels et artificiels; ROTH W. A., BERENDT H. et WIRTHS G. (*Z. Elektrochemie*, 1941, **47**, 185-190). — Détermination des chaleurs de formation de CO_3Ca, CO_3Mn, de la malachite et de l'azurite par dissolution de OCa, OCu, OMn et des carbonates dans ClH de concentration 8,51 0/0 pour les composés de Ca et Cu, et 39,15 0/0 pour les composés de Mn. Pour CO_3Co, on détermine la chaleur de formation par combinaison de CO_2 et OCo dans une bombe calorimétrique (par combustion d'huile de paraffine en présence de OCo).

Note sur les chaleurs de formation des peroxydes d'éthyle et de propyle; STATHIS E. C. et EGERTON A. C. (*Trans. Faraday Soc.*, 1940, **36**, 606). — Note préliminaire donnant les chaleurs de combustion et de formation des composés $(C_2H_5)_2O_2$, $C_2H_4O_3H$ et $C_3H_7O_3H$.

La chaleur de formation du tellurure de magnésium. La chaleur spécifique du tellure et du verre supremax; KUBASCHEWSKI O. et WITTIG F. E. (*Z. Elektrochemie*, 1941, **47**, 433-438). — La chaleur de formation de TeMg, mesurée au moyen du calorimètre à haute température (KUBASCHEWSKI O. et WALTER A., *Z. Elektrochemie*, 1939, **45**, 630), est de 25 Kcal. par atome-gramme, nombre calculé à partir des chaleurs spécifiques de Te et du verre supremax constituant le creuset de réaction, qui ont été mesurées spécialement.

Sur la thermochimie des alliages. VIII. Sur les chaleurs de fusion des alliages et le changement d'entropie par fusion en relation avec le degré d'ordination. Les chaleurs de mélange de quelques alliages liquides; KUBASCHEWSKI O. (*Z. Elektrochemie*, 1941, **47**, 475-484). — On détermine calorimétriquement les quantités de chaleur moléculaires des alliages CdSb, Tl_2Pb_3, Tl_7Pb, Bi_2Tl_3, Bi_4Tl, Cu_2Cd_3, Cu_4Cd_3, Mg_2Pb, entre la température ordinaire et des températures inférieures et supérieures aux températures de fusion. On en déduit les chaleurs de fusion. La chaleur de fusion de Hg_4Tl_3, qui fond à 1°,45 C est mesurée directement par fusion de l'alliage introduit à 0° dans le calorimètre. En divisant les chaleurs de fusion par les températures absolues de fusion, on obtient la variation d'entropie par fusion $\Delta S_{exp.}$ La différence $\Delta S_{exp.} - \Delta S_{add.}$, $\Delta S_{add.}$ étant calculé par addition des ΔS des métaux purs, peut être considérée comme une estimation qualitative du degré d'irrégularité d'arrangement de l'alliage. A partir des contenus caloriflques de CdSb, Cu_2Cd_3 et des alliages de Bi et Tl, entre la température ordinaire et les températures inférieures et supérieures aux points de fusion, on peut déterminer les chaleurs de mélange des constituants de ces alliages à l'état liquide.

L'énergie libre de la formation de la dolomie; HALLA F. (*Z. phys. Chem. A.*, 1939, **184**, 446-447). — Corrections apportées aux données numériques indiquées dans une précédente publication (HALLA F., *Z. phys. Chem. A.*, 1935, **175**, 63).

Calcul des énergies libres de formation des phases à partir de diagrammes d'état ternaires; HALLA F. (*Z. phys. Chem. A.*, 1939, **185**, 426-434). — Les phases intermétalliques se classent en trois groupes : celles dont l'énergie libre de formation peut être calculée comme pour les solutions parfaites, celles pour lesquelles ce mode de calcul a encore une valeur approchée, et celles dont les coefficients d'activité ont une grandeur anormale.

Solubilité et gonflement des hauts polymères dans des mélanges ternaires; BRONSTED J. N. et VOLGVARTZ K. (*Trans. Faraday Soc.*, 1940, **36**, 619-625). — Détermination de l'équilibre des systèmes ternaires contenant un polystyrène (mélanges de polystyrène et de *n*-butyl alcool et *n*-propyl alcool, ou *n*-butyl alcool et de laurate d'éthyle, etc.). Comme dans les mélanges binaires une des phases est gonflée, l'autre est un milieu pur. Les résultats sont compatibles avec l'existence d'un point critique ternaire.

La fluidité de petites particules de cristaux de sels subissant ou non une transformation polymorphe; KOLAROW N. (*Koll. Z.*, 1940, **90**, 294-298). — Les courbes tension de vapeur-grosseur du grain pour ClRb et BrRb ne prouvent pas l'existence de transformation polymorphe, alors que celles de SO_4Rb_2 et SO_4Co mettent une telle transformation en évidence. On montre que la méthode de Balarew et Kolarow pour la détermination du minimum de la courbe tension de vapeur-grosseur du grain donne de bons résultats et que l'hypothèse de Balarew selon laquelle la structure dispersée des systèmes solides a une base thermodynamique est confirmée.

Sur les diagrammes d'état complets relatifs à la pression, à la température, au rapport des constituants de systèmes binaires avec tension de vapeur maximum du mélange liquide III. JANECKE E. (*Z. phys. Chem. A*, 1939, **184**, 373-376). — Contrairement à la manière de voir de R. Vogel (*Z. phys. Chem. A*, 1938, **183**, 340), ces systèmes ne comportent pas d'exceptions véritables à la règle des phases.

PHOTOCHIMIE. PHOTOGRAPHIE

L'oxydation photochimique du chloral sensibilisée par le brome; STAUFF J. et SCHUMACHER H. J. (*Z. phys. Chem. B.*, 1940, **48**, 154-175). — La réaction, étudiée entre 70° et 90°C, est une réaction en chaîne dont le rendement quantique, à 90°, sous des pressions partielles égales de 100 mm de Hg pour le chloral, Br_2 et O_2 est de 8 molécules par quantum $h\nu$ pour une absorption de $3{,}3.10^{13} h\nu/cm^3$ sec. Les produits de la réaction sont OCl_3C, CO, ClH, ClBr, OH_2. La vitesse de formation de OCl_3C au début de la réaction est donnée par la relation

$$\frac{d[OCl_3C]}{dt} = \sqrt{\frac{k'[CCl_3CHO]J_{abs}}{k'' + k'''[O_2] + k''''[Br_2]}}$$

où J abs. est le pourcentage d'énergie lumineuse absorbée. Le coefficient de température est 1,3 par 10°, correspondant à une énergie d'activation de 6,5 Kcal.

Sur la détermination du rendement radiochimique de la réaction photogénique accompagnant l'électrolyse d'une solution d'azoture de sodium; VERDIER E. T. (*C. R.*, 1941, **212**, 755-757). — L'auteur a déterminé au compte-photons le rendement radiochimique de la réaction, c'est-à-dire le rapport du nombre de photons émis au nombre total de molécules décomposées à l'anode. Pour les bandes comprises entre 1900 et 2800 Å, ce rendement serait de l'ordre de 10^{-10} à 10^{-11} photons par molécule, valeur voisine du nombre trouvé pour la décomposition lente des azotures (Audubert, *J. Chim. Phys.*, 1937, **34**, 1905).

Expériences sur l'accroissement de l'activité chimique de l'iodure de cadmium par irradiation; HEDVALL J. A., WALLGREN P. et MANSSON S. (*Trans. Faraday Soc.*, 1940, **36**, 697-706). — Après une courte revue des diverses imperfections des réseaux cristallins et de leur importance au point de vue chimique, on montre que l'accroissement de l'activité chimique n'est pas due uniquement à une perturbation de la symétrie cristalline, mais aussi à des modifications de l'état électrique ou magnétique du réseau (passages par le point de Curie, etc.). Le présent travail porte d'abord sur des expériences de photo-décomposition du cristal de I_2Cd par irradiation avec des longueurs d'onde absorbables; le réseau étant stratifié on pouvait s'attendre à une sensibilité plus grande à la lumière pour les faces prismatiques que pour les faces de base; en effet, celles-ci sont complètement insensibles. Le processus photochimique nécessite la présence d'eau adsorbée, probablement suivant la réaction :

$$(Cd^{++} + 2\,I^-)HOH + h\nu = I^- + I + H + OH^- + Cd^{++}$$

et $$Cd^{++} + H = Cd^+ + H^+$$

Un effet analogue mais plus faible a été observé avec Br_2Cd qui est du même type cristallin; aucune action avec Cl_2Cd et F_2Cd. On a montré, d'autre part, que les faces prismatiques irradiées sont plus solubles dans un mélange de benzène et d'alcool que les faces vierges, ou les faces irradiées par des longueurs d'onde non absorbées.

Photosensibilisation par des substances solides : dioxyde de titane. Oxydation photosensibilisée de l'ammoniaque en solution aqueuse. Partie I; RAO G. G. (*Z. phys. Chem. A.*, 1939, **184**, 377-384). — L'oxydation photochimique de solutions ammoniacales aqueuses contenant de l'air se produit en lumière ultra-violette et conduit au nitrate. TiO_2 catalyse fortement la réaction et la sensibilise également pour le violet, le bleu et le vert. La relation entre la vitesse et la concentration correspond à la formule de l'adsorption isotherme de Langmuir : $x = k_1 c/(1 + k_2 c)$, où x est la quantité de substance adsorbée, c la concentration, k_1 et k_2 des constantes. Comme TiO_2 ni NH_3 n'absorbent de lumière dans ces domaines spectraux, on admet que le siège de l'absorption lumineuse et de la réaction est la couche d'adsorption à la surface des particules de TiO_2.

Recherches sur l'assimilation de l'acide carbonique par les plantes vertes. I. Le problème de l'assimilation; NOD-

DACK W. (*Z. phys. Chem. A.*, 1939, **185**, 207-221). — Exposé de l'état actuel des connaissances sur l'assimilation de CO_2 aux points de vue chimique, cinétique et photoénergétique et des questions dont la solution est à rechercher expérimentalement. — **II. Assimilation et intensité lumineuse**; NODDACK W. et EICHHOFF H. J. (*Z. phys. Chem. A.*, 1939, **185**, 222-237). — Un appareillage spécial comportant des filtres à dispersion permet d'éclairer en lumière sensiblement monochromatique dont la longueur d'onde peut aller de 5150 à 8350 Å, et en lumière blanche, des suspensions d'une algue verte unicellulaire, avec des intensités connues. On trace les courbes des vitesses d'assimilation en fonction de l'éclairement, pour diverses longueurs d'onde et diverses densités de suspension. — **III. Absorption lumineuse de suspensions d'algues**; NODDACK W. et EICHHOFF H. J. (*Z. phys. Chem. A.*, 1939, **185**, 241-259). — On a déterminé l'absorption de suspensions d'algues en lumières monochromatiques diverses par deux méthodes. L'une consiste à mesurer l'intensité de la dispersion sous les divers angles, au moyen d'une cellule photoélectrique. L'absorption est exprimée par

1 — (Intens. diffusée totale/Intens. incidente).

Une autre méthode consiste à placer la suspension diffusante à un foyer d'un ellipsoïde de révolution. L'ensemble du rayonnement diffusé est reçu à l'autre foyer par une pile thermoélectrique. On répète ces déterminations avec des suspensions dont la matière colorante a été détruite par l'eau de brome. Par différence, on obtient l'absorption due à la matière colorante, absorption qui doit être introduite dans les calculs du rendement énergétique de l'assimilation.

L'image photographique latente : additivité des expositions partielles et état microcristallin des grains d'halogénures d'argent; BRENTANO J. C. M. et BAXTER S. (*Trans. Faraday Soc.*, 1940, **36**, 581-597). — Étude expérimentale de quelques propriétés des plaques photographiques. Les expositions partielles sont additives même lorsqu'elles sont séparées par des intervalles de 300 heures, pourvu que leur somme donne lieu à une faible densité; cela indique une certaine stabilité des expositions plus faibles que celle du seuil. Pour les densités plus fortes la somme des expositions interrompues donne une densité inférieure à une exposition continue équivalente; cette « régression » devient mesurable pour une interruption de 1 mn; elle est la plus forte dans la région des plus grands contrastes; elle est supprimée si l'on maintient la plaque pendant les interruptions à une température inférieure à -90° C; elle n'est pas modifiée par l'action des rayons infra-rouges. D'autre part, une étude aux rayons X montre que les grains des émulsions les plus sensibles sont formés, en général, de cristaux plus déformés ou plus divisés. Des expériences sur l'addition d'expositions de longueurs d'onde différentes montrent que la densité finale dépend de l'ordre des expositions, dans le cas des expositions suffisamment fortes. Pour les faibles expositions cet effet n'existe pas. Discussion de ces résultats suivant la théorie de Gurney et Mott.

Les processus qui ont lieu lors de la solarisation et de l'attaque correspondant au mûrissement des grains; LUPPO-CRAMER (*Koll. Z.*, 1941, **97**, 198-207). — Étude de la vitesse de développement de l'image latente en présence d'acide chromique et rôle du sulfure d'argent dans ce processus.

SOLUTIONS. MÉLANGES LIQUIDES

Propriétés physiques du pyrazole, de l'imidazole, du méthyl-4 imidazole et de leurs solutions, en particulier dans le benzène; HUCKEL W., DATOW J et SIMMERSBACH E. (*Z. phys. Chem. A.*, 1940, **186**, 129-179). — On a mesuré, pour les corps indiqués et d'autres composés azotés à cycle pentagonal, les quantités suivantes : densités, densités de vapeur, indice de réfraction et réfraction moléculaire, tension superficielle et énergie superficielle moléculaire, solubilités, moments dipolaires, conductibilités spécifiques, poids moléculaires en solution par cryoscopie et ébullioscopie, chaleurs de dissolution et de dilution, viscosité des solutions, et établi des diagrammes de fusion. L'imidazole et le méthyl-4-imidazole présentent des particularités marquées : point d'ébullition élevé, constante d'Eötvös anormalement faible, moment dipolaire élevé, association en solution benzénique. On étudie les constitutions électroniques qui permettraient d'expliquer ces particularités.

Sur la pression osmotique; FRAHM H. (*Z. phys. Chem. A.*, 1939, **184**, 399-410). — Exposé théorique où l'on établit, à partir de la loi de répartition de l'énergie de Maxwell-Boltzmann, la loi générale de l'abaissement de tension de vapeur et de la pression osmotique des solutions, dont les lois de Raoult et de vant'Hoff sont des cas limites, conditionnés par l'échange d'énergie thermique entre molécules dissoutes et solvantes, tandis que les écarts à ces lois sont déterminés par des forces moléculaires spécifiques.

Sur la pression osmotique II.; FRAHM H. (*Z. phys. Chem., B.*, 1940, **48**, 119-123). — Contrairement aux idées exposées par Fredenhagen et Tramitz (*Z. phys. Chem. B.*, 1940, **46**, 313), des considérations thermodynamiques et cinétiques confirment que l'abaissement relatif de la tension de vapeur est indépendant du volume de la phase liquide et du nombre des molécules liquides dans un cm^3 (loi de Raoult).

L'influence de l'inégalité des volumes moléculaires de deux liquides sur les courbes de tension de vapeur de leurs mélanges binaires. Réponse à une publication récente de H. Frahm; FREDENHAGEN K. (*Z. phys. Chem. B.*, 1940, **48**, 219-227). — Contrairement aux conclusions de Frahm (*Z. phys. Chem. A.*, 1939, **184**, 399; *Z. phys. Chem. B.*, 1940, **48**, 119), la thermodynamique et la cinétique font prévoir que les courbes de tension de vapeur d'un système binaire dépendent des volumes moléculaires des substances. Cette influence ne peut toutefois se manifester complètement que dans des cas exceptionnels.

La signification cinétique de la pression osmotique; METCALF W. V. (*Kolloïd Z.*, 1940, **90**, 11-16). — Discussion préalable des théories employées généralement pour rendre compte de la pression osmotique. L'auteur explique la pression osmotique pour l'équilibrage de la pression de diffusion du corps dissous, de la pression de diffusion du solvant et de la surpression hydrostatique Relation entre la supression hydrostatique. et la pression analogue à la pression d'un gaz, qu'exercent les particules du solvant. Conséquences de cette nouvelle théorie sur l'interprétation du phénomène d'abaissement de la tension de vapeur ou du point de congélation.

La pression osmotique de solutions aqueuses d'acides polyvalents et des sels qu'ils forment avec les bases mono- et divalentes. 218e Communication sur les composés macromoléculaires; KERN W. (*Z. phys. Chem. A.*, 1939, **184**, 302-308). — Les anions à valence élevée des acides polyacryliques abaissent fortement l'activité osmotique de cathions de faible valence (1 ou 2). Cette inactivation dépend dans une large mesure de la grosseur des cathions (cathions dérivant d'amines substituées diverses). Les acides polyvalents macromoléculaires ont sur les propriétés osmotiques des cathions monovalents la même influence que les monoacides sur les propriétés de l'ion H^+. Les courbes osmotiques de dissociation de sels acides ou neutres des acides polyacryliques avec les cathions divalents s'écartent beaucoup de celles qui sont calculées pour les cathions monovalents.

La pression hydrostatique maximum dans l'osmomètre lors de l'emploi d'une membrane de collodion desséchée; LEPESCHKIN W. W. (*Z. phys. Chem. A.*, 1940, **186**, 180-186). — Même en opérant avec une membrane de collodion desséchée, considérée généralement comme imperméable au saccharose, la pression hydrostatique maximum dans l'osmomètre diffère de la pression osmotique théorique. Elle est plus grande pour les concentrations faibles et plus petite pour les concentrations fortes. Le rapport de la pression osmotique à la pression hydrostatique maximum croît avec la concentration. Ces anomalies sont expliquables en admettant une faible perméabilité de la membrane pour le sucre et un amoindrissement de sa perméabilité pour l'eau en présence de sucre.

Mesures de pression osmotique par distillation isotherme. Variation avec la concentration pour quelques substances organiques simples en solution dans l'eau; HESS K. et SURANYI L. A. (*Z. phys. Chem. A.*, 1939, **184**, 321-346). — On emploie la méthode d'Ulmann (*Z. phys. Chem. A.*, 1931, **156**, 419), en plaçant le solvant pur sous la plaque poreuse d'un creuset filtre en verre et la solution autour du creuset jusqu'à la hauteur de la plaque. On peut, par aspiration, faire varier dans une mesure connue la tension de vapeur du solvant sous la plaque et modifier, à température maintenue constante, le sens et la vitesse de distillation du solvant, et déterminer quelle aspiration (dépression) correspond à l'égalité de tension de vapeur entre solvant et solution. Cette dépression est égale à la pression osmotique, au point zéro osmotique.

On étudie l'influence des conditions expérimentales et on applique la méthode au sucre, au raffinose, aux diamides fumarique et maléique, aux dodécylsulfates de Na et Zn.

La tension de vapeur des solutions saturées de NO_3NH_4; DINGEMANS P. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1941, **60**, 317-328). — Détermination de la tension de vapeur de solutions aqueuses saturées de NO_3NH_4 pour des températures comprises entre 10° C et le point de fusion du sel (169° C). Les courbes obtenues présentent deux maxima. Un tel résultat n'avait jamais été obtenu jusqu'alors pour des solutions aqueuses saturées. L'auteur discute du point de vue théorique les conditions pour l'existence de deux maxima. (Allemand.)

Au sujet de la mesure précise des points de congélation de solutions non aqueuses; LANGE J. (*Z. phys. Chem. A.*, 1940, 186, 291-298). — Au moyen d'un appareil permettant d'appliquer une méthode différentielle, les points de congélation peuvent être déterminés avec une précision de ± 0,0001° C, cent fois plus grande que par la méthode usuelle de Beckmann.

Recherches ébullioscopiques sur les solutions d'azothydrates et de cyanures dans l'acide fluorhydrique; KLATT W. (*Z. phys. Chem. A.*, 1939, 185, 306-312). — Les élévations de point d'ébullition produites par la dissolution dans FH anhydre de divers sels (fluorures, azothydrates, cyanures) et les poids moléculaires apparents qui en découlent révèlent des associations des sels dissous avec le solvant, en complexes plus ou moins dissociés en ions, par exemple

$$(N_3AgH)F \rightleftarrows (N_3AgH)^+ + F^- ;$$

$$(N_4HgI_2)F_2 \rightleftarrows (N_4HgH_2)F^+ + F^- .$$

Mesures de solubilité de l'acide chlorhydrique dans le cyclohexane; WIEGNER F. (*Z. Elektrochemie*, 1941, 47, 163-164). — 45e Congrès de la Deutsche Bunsen-Gesellschaft Leipzig, 25-26 octobre 1940. — A température constante (19°,84 C et 40°,00 C) la teneur en ClH du cyclohexane saturé est proportionnelle à la pression partielle de ClH. On en déduit la chaleur de dissolution de ClH dans le cyclohexane entre 20° et 40° : 2190 cal/mol.

Solubilité du chlorure de sodium dans des mélanges d'eau et d'eau lourde; TSING-LIEN CHANG et TSIN-CHANG CHU (*Z. phys. Chem. A.*, 1939, 184, 411-415). — La solubilité est représentée par la formule : $s_n = 6{,}145 - 0{,}334\ n$, où s_n est le nombre de molécules de ClNa dissoutes dans 55,51 molécules d'un mélange OH_2-OD_2 dont OD_2 correspond à la fraction n.

Solubilité de ClAg dans ClH (Contribution à la connaissance des sels complexes); ERBER W. et SCHÜHLY A. (*J. prakt. Chem.*, 1941, 158, 176-185). — On ne connaissait jusqu'ici avec précision que la solubilité de ClAg dans les solutions étendues de ClH. Pourtant ClAg se dissout remarquablement dans ClH concentré en formant des complexes. On mesure ici la solubilité dans ClH de concentrations comprises entre 5 n et 12,5 n, aux températures de 25° et 0°. On détermine en outre les densités des solutions saturées. Discussion sur les complexes formés : $[Cl_2Ag]^-$, $[Cl_3Ag]_2^-$, $[Cl_4Ag]_3^-$. Influence de la température sur la solubilité, chaleur de dissolution.

Sur la solubilité de l'iodure mercurique rouge dans l'eau; DE BRUIJN Jr. J. A. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1941, 60, 309-316). — Revue des résultats souvent contradictoires donnés dans la documentation chimique pour la solubilité de l'iodure mercurique rouge et du sulfure mercurique noir. L'auteur a déterminé, de nouveau la solubilité de I_2Hg rouge dans OH_2 par une méthode colorimétrique et a trouvé qu'à 25° cette solubilité était d'environ 44 mg/l. Par conséquent les valeurs très différentes de celle-là trouvées auparavant peuvent être considérées comme inexactes.
(Allemand.)

Influence du degré de dispersion sur la solubilité de substances cristallisées; COHEN E. et BLEKKINGH J. J. A. (*Z. phys. Chem. A.*, 1940, 186, 257-281). — On étudie par des mesures de conductibilité et par analyse polarographique la solubilité dans l'eau de SO_4Ba physiquement et chimiquement pur, cristallisé. Si la solution saturée est filtrée convenablement, on n'observe pas d'effet du degré de dispersion sur la solubilité. Celle-ci, mesurée à 25° C est de 2,43 mg par litre, ce qui donne comme produit de solubilité $1{,}08.10^{-10}$.

Sur la calorimétrie des solutions aqueuses du chlorure ferreux et des nitrates de nickel et de plomb; PERREU J. (*C. R.*, 1941, 212, 701-704). — Étude thermochimique des solutions aqueuses binaires des 3 sels, à température ordinaire, à l'aide du calorimètre de Berthelot. La solubilité de $Cl_2Fe.4OH_2$ croît avec la température et sa chaleur différentielle de dissolution s'annule pour une concentration déterminée. Les solutions très concentrées de $(NO_3)_2Ni.6\,OH_2$ présentent le même comportement anormal que celles du carbonate de potassium (*Ibid.*, 1941, 212, 442) et les courbes ont exactement la même allure; les chaleurs différentielles de dilution s'annulent pour une certaine concentration. Les mesures relatives à $(NO_3)_2Pb$ ont été faites à 10°-11°.

Sur la calorimétrie des solutions aqueuses de borax, de sulfate ferreux, de nitrate cuivrique et de nitrate de magnésium; PERREU J. (*C. R.*, 1941, 213, 286-289). — Les mesures ont été faites au calorimètre de Berthelot, à la température ordinaire. Il en ressort que les solutions concentrées de $(NO_3)_2Cu$, 6 aq. et de $(NO_3)_2Mg$, 6 aq., présentent les mêmes particularités que les solutions de carbonate de K et de nitrate de Ni (*Ibid.*, 1941, 212, 442 et 701).

L'effet de l'acide chlorhydrique sur la viscosité des solutions de Cl_2Mg et Cl_2Ba; CHACRAVARTI A. S. et PRASAD B. (*Trans. Faraday Soc.*, 1940, 36, 561-564). — L'équation de Jones et Dole est satisfaite par Cl_2Ba et Cl_2Mg dissous dans une solution diluée de ClH; l'équation prend la forme :

$$\eta_i/\eta_0 = \eta_{ClH}/\eta_0 + A\sqrt{c} + Bc$$

La valeur de A décroît linéairement en fonction de la concentration de ClH jusqu'à devenir nulle. Pour des concentrations supérieures à cette limite A reste nul.

Viscosité des solutions électrolytiques en solution diluée; CHACRAVARTI A. S. et PRASAD B. (*Trans. Faraday Soc.*, 1940, 36, 557-560). — Vérification de la loi limite d'Onsager et Fuoses et de l'équation de Jones et Dole.

Influence de la solvatation sur la viscosité de solutions (Etude de dérivés des paraffines); PHILIPPOFF W. et HESS K. (*Koll. Z.*, 1941, 97, 170-176). — Comparaison de la viscosité de paraffines et de leurs dérivés; il faut distinguer l'influence de la chaîne et de la solvatation; l'action des groupements actifs est plus considérable que l'action de la longueur de la chaîne. Comparaison avec des colloïdes lyophiles (polymères élevés organiques). La solvatation à la même influence dans ce dernier cas que sur les paraffines.

Variation de la viscosité avec la concentration. IV; BREDÉE H. L. et DE BOOYS J. (*Koll. Z.*, 1940, 91, 39-46). — Vérification de la formule donnée par les auteurs reliant la viscosité à la concentration et introduisant 2 constantes. On confirme la différence entre la variation de la viscosité avec la concentration pour des polymères naturels et pour des polymères synthétiques de degrés divers de polymérisation; discussion des raisons de cette différence. Les formules données conviennent également pour des émulsions ainsi que pour des solutions aqueuses de non-électrolytes. Discussion de publications récentes sur la question.

Valeur de la tension superficielle de solutions de différents savons de sodium; CAVIER R. (*C. R.*, 1941, 212, 1146-1148). — La tension superficielle de solutions de savons étudiées au point de vue de leurs propriétés hémolytiques a été déterminée de façon précise par la méthode stalagmométrique et par la méthode d'arrachement de l'anneau. Les savons d'acide gras non saturés se rangent par ordre d'activité croissante oléate < linoléate < linolénate, l'abaissement de tension superficielle croissant donc avec le nombre de doubles liaisons. Le ricinoléate, moins tensio-actif que les savons précédents aux fortes concentrations, l'est davantage aux faibles concentrations; le remplacement de sa double liaison par une triple liaison (oxystéarolate) détermine la tensio-activité qui est accrue au contraire par la fixation de Br. L'α-bromolaurate de Na est plus actif que le laurate, l'hydnocarpate plus actif que le chaulmoograte.

Comportement des solutions de différents savons de sodium à l'interface huile de vaseline-eau; CAVIER R. (*C. R.*, 1941, 213, 70-71). — Des solutions de savons, rendues isotoniques au sérum sanguin par addition de ClNa et tamponnées à p_H 9, ont été comparées au point de vue de leur activité sur la tension interfaciale huile/eau. On a constaté que cette tension est plus abaissée encore par les savons que ne l'était la tension superficiale. Dans les grandes lignes, les savons des acides gras non saturés se rangent dans le même ordre pour l'un et l'autre phénomènes : l'abaissement de la tension interfaciale est d'autant plus grand que le nombre de doubles liaisons est plus élevé; le dibromoricinoléate est plus tensio-actif que le ricinoléate, l'α-bromolaurate plus que le laurate. Aux concentrations relativement grandes, les solutions de linoléate, linolénate, hydnocarpate, ont une tension extrêmement faible. Enfin les savons issus de l'huile de chaulmoogra ont un effet plus marqué sur la tension interfaciale que sur la tension superficielle.

Comportement de la tension superficielle statique des solutions d'oléate de soude en fonction de la concentration; HERQUET M. (*C. R.*, 1941, 213, 302-304). — A l'aide d'un tensiomètre enregistreur entièrement automatique, conçu, réalisé et mis au point par lui, l'auteur a mesuré les tensions superficielles statiques des solutions aqueuses d'oléate de Na qui présentent des minima très nets déjà signalés par M. Lecomte du Noüy.

Volatilité, diffusion et tension de vapeur dans le système acétophénone-novolaque; JENCKEL E. et KOMOR J. (*Z. Elektrochemie*, 1941, 47, 162-163). — 45e Congrès de la Deutsche Bunsen-Gesellschaft Leipzig, 25-26 octobre 1940. — Étude des lois de l'évaporation d'un plastifiant à partir d'un mélange avec une résine artificielle. On peut établir des formules liant la quantité évaporée avec la tension de vapeur du corps volatil, le coefficient de diffusion dans le mélange et le temps. Pour les concentrations élevées en acétophénone, ces formules donnent une évaporation proportionnelle au temps. Pour les basses concentrations, la quantité évaporée dépend de la racine carrée du temps et du coefficient de diffusion. Le logarithme de ce

coefficient est une fonction linéaire de la concentration.

Une équation pour le calcul de l'indice de viscosité aux très petites concentrations; SCHULZ G. V. et BLASCHKE F. (*J. prakt. Chem.*, 1941, **158**, 130-135). — L'indice de viscosité η_{sp}/c d'une substance à molécules filiformes n'est en général une constante bien caractéristique de la matière que lorsque la concentration tend vers zéro. On peut alors s'en servir pour la détermination des poids moléculaires. On montre que l'équation suivante permet de calculer, d'après des mesures effectuées à des concentrations assez élevées, la valeur limite que prend l'indice de viscosité lorsque la concentration tend vers zéro :

$$\lim_{c \to 0} \left(\frac{\eta_{sp}}{c}\right) = \frac{\eta_{sp}/c}{1 + K_\eta \cdot \eta_{sp}}$$

η_{sp} = viscosité spécifique
c = concentration
K_η = constante

Application à des esters méthyliques d'acides polyméthacryliques ($K\eta = 0{,}30$).

ÉLECTROCHIMIE

Sur la dissociation des acides acétique, glycolique et malonique dans les mélanges glycérol-eau; ADELL B. (*Z. phys. Chem. A.*, 1940, **186**, 27-53). — On détermine par la méthode électrométrique les logarithmes des inverses des constantes de concentration des acides acétique, glycolique et malonique, dans des mélanges glycérol-eau-ClNa, dont les concentrations en glycérol et la force ionique ont diverses valeurs, et on extrapole pour la force ionique nulle. On calcule les « fonctions d'activité » et une fonction caractérisant l'action de milieu du glycérol. Cette action, pour la force ionique nulle, décroît dans l'ordre : acide malonique 2e dissociation, acide malonique 1re dissociation, acide glycolique, acide acétique. Le logarithme de l'inverse de la constante de dissociation est, pour les acides étudiés, une fonction linéaire de $1/D$, D étant la constante diélectrique du milieu.

Sur la dissociation électrolytique des acides dicarboxyliques dans l'eau et dans les solutions aqueuses de chlorures alcalins; ADELL B. (*Z. phys. Chem. A.*, 1939, **185**, 161-206). — On détermine électrométriquement pK'_c et pK''_c, logarithmes des inverses des constantes de concentration pour les acides :

$$HOOC.(CH_2)_n.COOH,\ (1 \leq n \leq 7)\ ;$$

$$HOOC.CH{=}CH.COOH\ ;$$

$$HOOC.(CH_2)_n.S.(CH_2)_n.COOH (1 \leq n \leq 3)\ ;$$

$$HOOC.CH_2.S.(CH_2)_n.S.CH_2.COOH\ (0 \leq n \leq 5),$$

dans des solutions de chlorures alcalins. On en déduit les constantes de dissociation thermodynamiques; logarithmes de leurs inverses pK'_a et pK''_a qui permettent de calculer les distances des groupes carboxyles. Les valeurs ainsi trouvées croissent avec le nombre d'atomes de la chaîne, en accord avec un modèle de chaîne en zig-zag du moins pour les diacides non sulfurés. On définit d'autres fonctions de pK'_a, pK''_a, pK'_c, pK''_c, caractérisant l'activité des corps considérés et on étudie leur variation avec la nature et la concentration du chlorure alcalin présent, et avec la nature et le nombre des atomes séparant les carboxyles.

Équilibres dans les solutions d'acide fluorhydrique; ROTH W. A. (*Ann.*, 1939, **542**, 35-43). — On a mesuré par des méthodes de conductibilité et par l'emploi d'indicateurs colorés la concentration en ions H de certains acides et en particulier de FH, en faisant varier les concentrations et les températures; on a également déterminé sa chaleur de neutralisation. En admettant que seuls existent dans la solution H^+, F^-, HF_2^- et FH la constante de : $(H^+)(F^-)/HF = 0.00032$, et la constante d'équilibre : $(F^-)(HF)/HF_2^- = 0.0335$ à 20°. Le dégagement de chaleur de la première réaction est de 3.05 Kc et de la seconde de 5.07 Kc. La forte hydratation des ions F^- est la cause du dégagement de chaleur proportionnellement important observé pour la dissociation de HF en HF_2^-.

Conductibilité et dissociation de l'acétate de cadmium; QUINTIN M. (*C. R.*, 1941, **212**, 855-858). — La conductibilité a été mesurée par la méthode du pont de Kohlrausch. La courbe de variation de la conductivité équivalente Λ des solutions en fonction de leur concentration fait plutôt penser à un électrolyte faible qu'à un électrolyte fort. Cependant la pente de la tangente à la courbe $\Lambda = f(\sqrt{3c})$ n'est pas, pour les grandes dilutions, celle que prévoit la théorie d'Onsager pour les électrolytes forts.

Activité de l'ion cadmium dans les solutions d'acétate de cadmium; QUINTIN M. (*C. R.*, 1941, **213**, 831-833). — La méthode électrométrique appliquée aux solutions d'acétate de Cd, qui est un électrolyte fort donc entièrement dissocié, a permis de mesurer l'activité de l'ion Cd^{++}. On a obtenu pour le rayon ionique $a = 2{,}4$ Å et pour le potentiel normal Cd/Cd^{++} $E_0 = 4.009.10^{-4}$. Ces valeurs s'accordent bien avec les nombres trouvés précédemment à partir du chlorure et du benzène sulfonate de cadmium; la loi de Debye et Hückel s'applique donc encore à l'acétate.

La conductibilité électrique des oxydes d'uranium; HAUFFE K. (*Z. phys. Chem. B.*, 1940, **48**, 124-130). — Des mesures de conductibilité de O_2U et O_2U_3 de 800 à 1000°C sous diverses pressions d'oxygène donnent des résultats pratiquement indépendants de la pression d'oxygène. L'incrément d'énergie de la conductibilité de la phase O_2U_3 entre 700° et 900°C est 5 Kcal.

Qu'est-ce qu'un ion électrolytique? DARMOIS E. (*J. Physique*, 1941, (8), **2**, 2-11). — Conférence, au cours de laquelle l'auteur montre par l'examen d'un certain nombre de propriétés des solutions électrolytiques (densité, conductibilité, nombres de transport, propriétés optiques, etc.) que par suite des actions entre le soluté et le solvant, l'ion est solvaté. Il y aurait lieu de distinguer entre une hydratation chimique, calculable à l'aide de la densité et de la conductibilité et une hydratation physique beaucoup plus importante. Le nombre de molécules d'eau faisant ainsi cortège à l'ion semble dépendre du phénomène étudié.

Réactions des combinaisons organiques de la silice. I. L'association dans les systèmes formés d'esters siliciques et d'alcools; HOLZAPFEL L. (*Z. Elektrochemie*, 1941, **47**, 327-329). — Après purification spéciale, on a mesuré les densités et indices de réfraction des silicates tétraméthylique, tétréthylique et tétra-isoamylique, ainsi que les conductibilités de leurs mélanges en proportions diverses avec les alcools correspondants. Ces conductibilités sont considérablement plus fortes que celles des deux constituants de chaque mélange, spécialement jusqu'à 100 ou 1.000 fois plus que celles des alcools purs. Les esters siliciques exercent donc sur les molécules d'alcools, associées à l'état pur, une action désassociatrice considérable libérant des groupes OH. Les viscosités des mélanges en proportions diverses passent par un minimum (pour environ 60 0/0 d'ester).

Augmentation accidentelle de la capacité équivalente d'une zone de passage couche de Beilby-électrolyte avec des solutions d'iodures alcalins; TABOURY F. J. (*C. R.*, 1941, **213**, 62-64). — Les capacités équivalentes d'électrodes métalliques polies immergées dans des solutions d'iodures alcalins ont été déterminées par une méthode électrométrique directe (*ibid.*, 1938, **206** 1953) et trouvées jusqu'à 50 et 100 fois supérieures à celles des chlorures, bromures ou sels oxygénés alcalins. Contrairement à l'opinion admise jusqu'ici, ce fait n'est pas attribuable à des propriétés particulières de l'ion (I^-), mais à la présence du métalloïde en solution ou à l'ion complexe qu'il fournit avec la molécule d'iodure. L'augmentation accidentelle de la capacité électro-capillaire constatée avec les iodures a donc même origine que celle qu'on observe dans les mêmes conditions avec des électrodes à couche de Beilby.

Note sur la corrélation des états électroniques supérieurs des molécules homologues; BARROW R. F. (*Trans. Faraday Soc.*, 1940, **36**, 624-625). — Construction des courbes donnant $(I_1 I_2)^{1/2}$ en fonction de νe a pour quelques molécules diatomiques de la série des alcalins (Li_2, LiK, NaK, etc.); les potentiels d'ionisations atomiques I_1 et I_2 sont ceux de Herzberg; les énergies électroniques νe des molécules diatomiques sont celles de Henri et de Jevons. Pour chaque type de niveau électronique les points se placent à peu près en ligne droite.

Sur le calcul des capacités calorifiques ioniques en solution; EVERETT D. H. et COULSON C. A. (*Trans. Faraday Soc.*, 1940, **36**, 633-643). — Essai d'application de la mécanique statistique au calcul des capacités calorifiques ioniques; évaluation du changement de capacité calorifique ΔC au moment de la dissolution d'un hydracide. On considère que l'ion (+ ou —) est entouré d'une première couche de 4 molécules d'eau et on calcule le ΔC provenant des restrictions imposées aux vibrations de la molécule d'eau par l'action du champ de l'ion. On y ajoute le ΔC provenant de l'expression de Born étendue aux couches d'eau extérieures à la première. Les calculs sont faits pour les rayons de 1 et de 2 *A*. Le ΔC total est certainement inférieur aux valeurs mesurées; on attribue l'écart à la contraction de l'eau au voisinage de l'ion et peut-être aussi à des actions spécifiques de caractère chimique. Les calculs sont d'accord avec le fait que le ΔC total ne varie pas avec la température.

Note sur le pouvoir de liaison des groupes d'électrons d; PENNEY W. G. (*Trans. Faraday Soc.*, 1940, **36**, 627-633). — En adoptant un cycle convenable l'auteur calcule les chaleurs d'hydratation des ions bivalents de la famille du fer (de Ca^{++} à Zn^{++}) à l'aide des chaleurs de vaporisation

des métaux, de leurs potentiels d'ionisation et des chaleurs de formation des ions aqueux. Dans le graphique donnant ces chaleurs d'hydratation en fonction du nombre atomique les ions Ca^{++}, Mn^{++} et Zn^{++} forment une classe spéciale; cela s'explique par le fait que ces ions sont à l'état *S* alors que les autres sont dans les états *F* ou *D* où les électrons sous l'action des dipôles d'eau solvatés ne sont plus distribués suivant une symétrie sphérique. Lorsque l'on tient compte de cette déformation de l'enveloppe électronique sous l'action du champ cristallin (dédoublement des niveaux) on doit introduire un terme supplémentaire dans l'expression de la chaleur d'hydratation et alors tous les ions se placent au voisinage d'une même courbe.

Contribution à la connaissance de l'électrode à dépolarisation par l'oxygène de l'air; DROTSCHMANN C. (*Z. Elektrochemie*, 1941, **47**, 438-441). — On compare 3 éléments *a*, *b*, *c*, à électrolyte $ClNH_4$ et à électrodes Zn et charbon. Dans l'élément *a*, l'espace entre le crayon de charbon et le vase poreux contient du charbon actif, dans *b* ce charbon actif est mêlé de $ClNH_4$ sec, dans *c* l'espace annulaire entre le vase poreux et le vase extérieur en zinc est partagé par une cloison cylindrique de carton, le compartiment extérieur contenant la solution électrolytique normale, le compartiment intérieur contenant en outre des cristaux de $ClNH_4$. Les courbes de décharge (tension en fonction du temps) de *b* et surtout de *c* montrent, par rapport à *a* une prolongation très importante de la durée.

On compare également deux remplissages en charbons différents par la « compacité », l'un étant exclusivement granuleux, l'autre un mélange grains-poussière. Avec ce dernier la dépolarisation par l'oxygène de l'air n'est plus possible et la chute de tension est rapide.

Sur la différence entre le point d'équivalence et le point d'inflexion dans les titrages potentiométriques; MURGULESCU I. G. et DRAGULESCU C. (*Z. phys. Chem. A.*, 1939, **185**, 375-388). — Essai de représentation mathématique de la différence constatée, dans le cas de réactions dissymétriques, en fonction de la constante d'équilibre et des conditions numériques expérimentales: dilution de la solution titrante, concentrations des réactifs. Application aux réactions de formation de complexes, aux oxydoréductions, aux réactions de précipitation.

Sur la mesure de la capacité de polarisation des électrodes de mercure par le procédé de Erdey-Gruz et Kromrey; BONHOEFFER K. F. et OTTO E. (*Z. phys. Chem. A.*, 1940, **186**, 248-252). — A condition d'éviter la présence d'impuretés, le procédé Erdey-Gruz et Kromrey donne, pour les capacités de polarisation, des valeurs qui coïncident avec celles qu'on calcule à partir des courbes fournies par les mesures électrocapillaires.

La surtension de l'hydrogène sur le cadmium sous courant d'air; STRAUMANIS M. et BRAKSS N. (*Z. phys. Chem. A.*, 1939, **185**, 37-44). — La surtension de l'hydrogène sur électrode de Cd dans SO_4H_2 0,1*n* n'est abaissée par arrivée d'oxygène que dans le domaine des faibles densités de courant. Pour des densités de courant inférieures à 0,3mA/cm², le potentiel mesuré ε est lié à la densité de courant *J* par la relation $\varepsilon = e^{(l-a_1)/b_1}$, où a_1 et b_1 sont des constantes. Pour les densités supérieures, lorsque l'oxygène ne suffit plus à oxyder l'hydrogène formé, la surtension varie suivant la loi connue $\eta = a + b \log J$.

La surtension de l'hydrogène dans les électrolytes alcalins sous dépression; SCHMID G. et STOLL E. K. (*Z. Elektrochemie*, 1941, **47**, 360-368). — On a mesuré la surtension de H_2 sur diverses cathodes à 0° dans HONa 0,1 *n*, pour diverses densités de courant et diverses pressions entre 1 atm et 15 mm Hg. La surtension augmente quand la pression diminue. Pour certains métaux seulement (Cu, Ni, Pb, Ag) on peut établir une correspondance formelle : $\eta = \eta_0 - k \log p_{H_2}$, où η est la surtension pour la pression d'hydrogène p_{H_2} et η_0 la surtension pour une pression 1 atm. de H_2, le coefficient *k* oscillant entre la moitié et le double de la valeur. $\frac{RT}{0{,}4343.2F}$ Il en résulte que la variation de la surtension est due principalement ou exclusivement à la variation, avec la pression, du potentiel d'équilibre, le potentiel cathodique restant sensiblement indépendant de la pression. Ces faits sont donc analogues à ceux qu'on a observés dans les électrolytes acides. Ils s'interprètent en admettant que le processus de décharge est une réaction irréversible, la concentration du produit final et par suite la pression extérieure ne jouant aucun rôle dans la cinétique de la réaction, ni dans la valeur du potentiel des électrodes.

L'électroréduction réversible en deux temps avec formation de semiquinones et de leurs dimères sur l'électrode à goutte de mercure; BRDICKA R. (*Z. Elektrochemie*, 1941, **47**, 314-326). — On appelle semiquinone, suivant Michaelis, un radical libre représentant le degré intermédiaire d'oxydation d'un système d'oxydo-réduction divalent. On étudie du point de vue théorique et mathématique, sur la base des résultats expérimentaux antérieurs, les courbes polarographiques courant/potentiel pour les cas de formation de semiquinone libre, de dimère et de présence simultanée des deux formes, en indiquant le moyen de déduire des courbes polarographiques les constantes d'équilibre correspondant à ces divers cas.

Interprétation des nouvelles recherches sur le dégagement secondaire de l'hydrogène à la cathode; REICHINSTEIN D. (*Helv. Chim. Acta*, 1939, **22**, 554-563). — Prenant comme point de départ la conception du dégagement secondaire de H_2 à la cathode on a pu, à l'aide des isothermes d'adsorption de la théorie du déplacement statique, déduire les équations de la polarisation galvanique. Ces équations montrent que dans l'état stationnaire de l'électrolyse, la tension de polarisation est directement proportionnelle à la quantité de H_2 adsorbée par l'électrode, ce qui a été confirmé par les recherches de Masing et Laue (*Z. Physikal. Ch.*, 1936, **178**, 1). (Allemand.)

Les survoltages d'hydrogène et d'oxygène des alliages nickel-chrome dans la potasse caustique en solution molaire; DE KAY THOMPSON M. et SISTARE G. H. (*Trans. amer. electrochem. Soc.*, 1940, **78**, 47-51). — La relation qui existe entre le survoltage d'hydrogène et la composition des alliages n'est pas linéaire pour toute la gamme des proportions, et ne suit pas le diagramme du point de fusion. Cependant la relation entre le survoltage d'hydrogène et le logarithme de la densité de courant est presque linéaire dans tous les cas. Le survoltage d'oxygène n'a pas pu être déterminé pour les alliages contenant 18,74 0/0 Cr et plus; une seule mesure de ce survoltage a été effectuée, pour un alliage contenant 10,68 0/0 Cr.

Critique du travail de Kurt Cruse : Mesures de force électromotrice dans l'anhydride sulfureux liquide; WICKERT K. (*Z. Elektrochemie*, 1941, **47**, 330-333).

Réponse à la critique de Wickert relativement à la publication sur les mesures de force électromotrice dans SO_2 liquide; CRUSE K. (*Z. Elektrochemie*, 1941, **47**, 411-413).

Hydrolyse des sels en solution; BROWN H. F. et CRANSTON J. A. (*J. Chem. Soc.*, 1940, **4**, 578-583). — Après un bref résumé des recherches des auteurs sur l'hydrolyse des sels au moyen de l'électrode de verre, on montre que bien qu'il n'y ait pas fatalement contamination pour les sels moyennement hydrolysés, il peut y avoir préservation lorsque le p_H de la solution à examiner est différent de moins de deux unités de 7. On décrit un appareil pour la préparation des solutions et la mesure de leurs p_H sans contact avec l'atmosphère, et on donne les résultats pour un certain nombre de solutions (acétate de sodium, sulfate de zinc, oxalate de sodium, CO_2NaH, ClK, CrO_4K_2, $Cr_2O_7K_2$, SO_4Gl) dont la plupart nécessitent une protection contre la contamination atmosphérique. Une table des valeurs de p_H obtenue par interpolation pour des dilutions choisies est donnée pour 18 sels courants.

Sur la connaissance des degrés d'oxydation du ruthénium. II. Le potentiel d'oxydation $Ru^{III} \rightleftarrows Ru^{IV}$ en solution chlorhydrique; GRUBE G. et FROMM G. (*Z. Elektrochemie*, 1941, **47**, 208-211). — Des mesures potentiométriques sur une série de mélanges de 2 solutions chlorhydriques de Cl_3Ru et Cl_4Ru montrent que le potentiel normal d'oxydation varie légèrement avec la concentration des solutions en ClH. Lorsque la solution de Cl_4Ru est préparée par passage de Cl_2 dans une solution de Cl_3Ru, la teneur en ClH est légèrement augmentée, ce qui fausse les résultats. Ceux-ci sont plus réguliers si les solutions de Cl_4Ru sont préparées par oxydation anodique de solutions de Cl_3Ru. La variabilité du potentiel en fonction de la concentration en ClH (de + 0,858 à + 0,908 V pour les concentrations en ClH diminuant de 2 *n* à 0,5 *n*) indique que la réaction n'est pas une simple oxydo-réduction :

$$Ru^{+++} \rightleftarrows Ru^{++++} + \ominus$$

mais que les ions de ClH y participent, les solutions de Cl_3Ru étant dissociées suivant :

$$\left[\begin{matrix} Cl_3 \\ Ru \\ (OH_2)_3 \end{matrix}\right] Cl \rightleftarrows \left[\begin{matrix} Cl_3 \\ Ru \\ (OH_2)_3 \end{matrix}\right]^+ + Cl^-$$

Sur la considération de la diffusion libre des ions déchargés, nécessaire à la connaissance des phénomènes liés au fonctionnement des électrodes. I. Formation d'eau oxygénée et d'oxygène à l'anode; HEINRICH G. et KLEMENC A. (*Z. phys. Chem. A.*, 1939, **184**, 347-366). — Les réactions en relation avec les électrodes ne se passent pas seulement à la surface même de l'électrode, mais aussi à une certaine distance, à cause de la diffusion libre des ions déchargés. A l'anode, des ions OH sont déchargés, et une réaction ultérieure de l'hydroxyle libre est nécessaire pour la formation de O_2. OH peut se dimériser en O_2H_2 qui se décompose sur le métal de l'électrode en donnant de l'oxygène. Le calcul montre que l'existence de O_2H_2 au voisinage de la cathode ne peut être confirmée ou infirmée expérimentalement.

Les processus électrolytiques à l'anode, considérés comme des actions de l'hydroxyle; KLEMENC A. (*Z. phys. Chem. A.*, 1939, **185**, 1-36). — L'oxydation anodique est rapportée à l'action de OH déchargé, produit primaire de l'électrolyse, dont la diffusion est supposée libre. L'électrode de platine est considérée comme électrode

d'oxydes de Pt. Sur ces bases, on explique les potentiels de dégagement d'oxygène, les phénomènes de surtension, les processus d'oxydation à l'anode en liaison avec les processus de diffusion et avec les courbes courant/tension, leur relation avec la température, les chaleurs d'activation, les oxydations par OH de SO_4H_2, SO_3H_2, $S_2O_3Na_2$, des acides aliphatiques et de leurs esters, le comportement des persulfates et de l'eau oxygénée à l'état monomère SO_4K et OH.

Pellicules d'électrolyte dans les bains acides de cuivrage; Read H. J. et Graham A. K. (*Trans. amer. electrochem. Soc.*, 1940, **78**, 1-23). — Étude de la pellicule d'électrolyte immédiatement adjacente à une électrode de cuivrage. L'électrolyte (bain de SO_4Cu) est lentement siphonnée par un petit orifice percé dans la surface de l'électrode. Au cours de l'opération la teneur en Cu décroît et l'acidité croît contre la cathode. On étudie successivement l'effet de la densité de courant, de la concentration en Cu, de la concentratoin en acide et de la température. On constate de grandes différences dans la composition de la pellicule d'électrolyte suivant que la prise d'essai est faite dans la partie inférieure médiane ou supérieure de l'électrode, même lorsque le bain est convenablement agité pour éviter les stratifications.

Appareil pour mesurer l'épaisseur des dépôts de chrome; Anderson S. et Manuel R. W. (*Trans. amer. electrochem. Soc.*, 1940, **78**, 37-46). — Appareil basé sur le principe suivant: la quantité d'ampères-secondes requises pour la dissolution anodique d'une petite surface donnée de chromage est directement proportionnelle à l'épaisseur du dépôt. Les surfaces utilisées pour ces mesures sont circulaires, de 2,4 et 4,8 mm de diamètre. Lorsque la surface est complètement attaquée, le potentiel du métal change rapidement. L'électrolyte utilisée est une solution de PO_4Na_3, *N* ou une solution de SO_4Na_2, *N*.

Effet de la glycérine sur le dépôt des bains; Mathers F. C. et Guest W. J. (*Trans. amer. Electrochem. Soc.*, 1940, **78**, 67-71). — Étude de l'effet de la glycérine sur le dépôt produit par les solutions de sels métalliques. La glycérine accroît le rendement du dépôt des bains de SO_4Zn pour une grande gamme de densités de courant, et, de plus, les dépôts de Zn semblent améliorés en qualité. Ce métal est le seul sur lequel la glycérine ait un effet favorable. Le rendement de dépôt des bains de nickelage est réduits par la glycérine pour une large gamme de densité de courant, tandis que celui des solutions de SO_4Cu est réduit aux fortes densités de courant et légèrement accru aux faibles densités de courant.

Contribution à l'étude des conditions de précipitation lors de la fabrication de tôles de fer électrolytiques; Muller F., Heuer E. et Witnes O. (*Z. Elektrochemie*, 1941, **47**, 135-143). — 45e Congrès de la Deutsche Bunsen-Gesellschaft e. V. Leipzig, 25-26 octobre 1940. — En vue de l'amélioration de la qualité des produits et du rendement économique, on a essayé ou envisagé diverses conditions opératoires, abaissement de la concentration en ions OH' au voisinage de la cathode, en particulier par des ions métalliques étrangers, élévation au maximum possible de la concentration des ions ferreux et de la température, choix de la teneur optimum en acide pour le rendement du courant, réduction du diamètre de la couche liquide attenante à la cathode, amélioration de l'agitation, emploi de cathodes chauffées.

Recherches sur les métaux déposés électrolytiquement. L'influence exercée sur le potentiel de dépôt par l'action de l'atmosphère sur l'électrolyte; Kassube B. et Schmellenmeier H. (*Z. Elektrochemie*, 1941, **47**, 309-313). — On mesure les potentiels de dépôt, pour divers métaux (Zn, Sn, Fe), au bord supérieur de la cathode et sur un point de la cathode situé à l'intérieur de l'électrolyte. La comparaison des courbes du potentiel de dépôt en ces deux points, en fonction de l'intensité de courant, montre qu'à la partie supérieure de la cathode, l'oxygène de l'air rend plus difficile la réduction à l'état métallique, ce qui correspond à une augmentation du potentiel de dépôt. Une telle augmentation ne s'observe pas si on électrolyse sous atmosphère de H_2. La variation de l'intensité de courant produit des différences de teneur du métal déposé en H_2, qui influent sur le potentiel et la structure du dépôt.

Une manifestation expérimentale du caractère « secondaire » du dépôt des métaux à la cathode dans l'électrolyse de sels complexes; Glazunov A., Starosta O. et Vondrasek V. (*Z. phys. Chem. A.*, 1939, **185**, 393-399). — On colle à la cire des fils de verre à la surface de la cathode. Après un temps très court (35 à 50 sec.) les fils de verre sont, comme la cathode elle-même, recouverts de métal précipité, qui, étant donné la courte durée de l'électrolyse, ne peut être un dépôt primaire partant de la surface de la cathode.

Considérations sur la séparation cathodique de poudres métalliques; Passer M. (*Koll. Z.*, 1941, **97**, 272-280). — Étude de l'état des boues obtenues à la cathode, examen de la séparation de poudre de Zn à partir de solutions de zincate. Les conditions pour cette séparation, faciles à réaliser à l'échelle du laboratoire, deviennent difficiles à obtenir dans l'industrie à cause des courants de gaz et de liquides qui ont lieu au voisinage de la cathode à mesure que se fait le précipité. Cas de Zn, Fe, Mg; photographies des cathodes après et avant le passage du courant; diagrammes de rayons X des poudres obtenues. Conditions optima pour leur séparation (densité de courant, alcalinité du bain, forme de la cathode).

La galvanisation électrolytique du fil; Lyons E. H. (*Trans. amer. electrochem. Soc.*, 1940, **78**, 25-36). — Étude comparée des principales méthodes de galvanisation par voie électrolytique du fil de fer. Les difficultés de lavage proviennent des composés formés au cours du tréfilage par l'action des températures élevées et des pressions supportées. Les traces de Cu conduisent à des occlusions de H_2 et les sels de Fe contaminent la pellicule de Zn. Dans le procédé Bethanizing, le bain contient suffisamment d'acide pour permettre des densités de courant élevées, tandis que dans le procédé Meaker le bain est presque neutre, mais contient des composés d'addition dans ce but. Comparativement au fil galvanisé à chaud, le fil électrogalvanisé dure plus longtemps, grâce à l'uniformité plus grande de la couche protectrice.

Sur le polissage du zinc. Applications cristallographiques; Capdecomme L. et Orliac M. (*C. R.*, 1941, **213**, 383-385). — Une méthode de polissage anodique du Zn avait été décrite par Vernon et Stroud (*Nature*, 1938, **142**, 477 et 1161). — Elle était basée sur l'électrolyse d'une solution de HOK à 25 0/0, et le polissage devait se produire dans le palier de la courbe $v = f(i)$, mais les expériences faites n'ont donné aucun polissage, celui-ci étant en contradiction avec l'existence même de ce palier conditionnée par la formation d'une couche adhérente d'oxyde sur l'anode. Les auteurs ont mis au point une autre méthode basée sur l'électrolyse d'un mélange d'acides perchlorique et acétique: le poli apparaît pour un régime où i se stabilise en fonction de v. L'étude des sections polies d'un monocristal montre que Zn est optiquement positif, que l'anisotropie des sections contenant l'axe sénaire communique par réflexion normale à la lumière polarisée des rotations atteignant 4°, et que l'anisotropie est fonction croissante de la longueur d'onde. Les films d'oxyde et d'hydroxyde obtenus dans l'électrolyse potassique ont des orientations cristallographiques dépendant nettement de celles des supports.

Phénomènes de transformation dans les sels fondus; Schwarz K. E. (*Z. Elektrochemie*, 1941, **47**, 144-147). — 45e Congrès de la Deutsche Bunsen-Gesellschaft, Leipzig, 25-26 octobre 1940. — Les résultats de l'analyse des régions anodique et cathodique après électrolyse de sels fondus peuvent être faussés par les courants de convection dus à l'échauffement par effet Joule; on peut l'éviter grâce à des conditions expérimentales spéciales décrites dans l'article. En vue des mesures de potentiel de diffusion, NO_3Ag est un milieu dissolvant approprié pour les halogénures d'Ag. Dans le système Ag/NO_3Ag/halogénures d'Ag/Ag, les ions halogènes Cl', Br' et I' se dirigent tous vers la cathode.

Sur les piles symétriques; Renaud P. (*C. R.*, 1941, **213**, 377-379). — Des expériences ont été faites sur des piles symétriques constituées par des électrodes de Cu et une solution de SO_4Cu saturée ou non, ou Fe et $(SO_4)_3Fe_2$, ou Pt et Cl_4Pt, Ta et ClH dilué. Les phénomènes qui se produisent mettent en jeu de très faibles énergies et nécessitent des appareils de très grande sensibilité. Ils sont beaucoup plus constants dans le vide que dans l'air et plus considérables mais plus compliqués avec Fe qu'avec Cu. Lorsqu'on arrive à rendre constants les courants fournis par la pile, deux phénomènes distincts se manifestent si l'on extrait et réintroduit l'électrode mobile. Une différence de potentiel apparaît, due à des phénomènes capillaires ou à la formation d'une pile de concentration; le phénomène s'atténue au fur et à mesure que l'on répète les plongées.

Recherches électrocinétiques sur la soie naturelle. II. Le potentiel ζ de la soie bouillie dans l'eau vis-à-vis de mélanges acétone-eau et alcool éthylique-eau; Takada T. et Kanamaru K. (*Koll. Z.*, 1940, **90**, 178-183). — On mesure le potentiel ξ de la soie bouillie dans l'eau vis-à-vis de mélanges de concentrations différentes $(CH_3)_2CO$-OH_2 et C_2H_5OH-OH_2. On observe un grand écart par rapport à la courbe normale de ζ correspondant à la libération d'un amino acide qui, d'après les titrages, se comporte comme une base ou un acide simple. On en conclut que dans la soie naturelle, il existe des ions NH_3^+ et $RCOO^-$ libres et des molécules d'acides aminés libres.

Le potentiel-ζ à la surface de séparation corps solide/eau en relation avec la structure interne micellaire ou cristalline du solide. II. Sur le changement du potentiel-ζ de l'hydrate de cellulose par le changement du degré de parallé-

lisme micellaire; KANAMARU K. et TAKADA T. (*Z. phys. Chem. A.*, 1940, **186**, 1-9). — Les filés obtenus avec les faibles vitesses de filage, qui ont un faible degré de parallélisme des micellaire, ont un potentiel-initial (ζ_0) plus grand que les filés obtenus avec une grande vitesse de filage et un potentiel-ζ à l'équilibre (ζ_∞) plus faible, par suite la chute de potentiel ζ_0-ζ_∞ ainsi que $d\zeta/dt$ sont plus grands.

Recherches sur la conductibilité superficielle. I. Sur la conductibilité superficielle de la cellulose et de ses dérivés en relation avec leur lyophilie; KANAMARU K. et TAKADA T. (*Z. phys. Chem. A.*, 1940, **186**, 10-18). — On mesure la conductibilité spécifique de liquides polaires (eau, méthanol, éthanol), seuls ($\varkappa_l$) et en présence de substances solides (cellulose, viscose, nitrocellulose, verre en poudre) formant diaphragme ($\varkappa_d$). La quantité $\frac{\varkappa_d - \varkappa_l}{C}$ mesure la conductibilité superficielle du solide, C étant la capacité de résistance de la cellule contenant la matière formant diaphragme. La conductibilité superficielle et ses variations dans le temps dépendent du degré de gonflement du solide et sont en général influencés par les processus de solvatation. Elle est conditionnée par suite, non seulement par une couche double ionique, mais aussi par une couche double formée par solvatation avec les dipôles du liquide (couche double dipolaire).

La diminution de viscosité de la nitrocellulose. Études électrocinétiques des propriétés lyophiles des dérivés de la cellulose. V; KANAMARU K., TAKADA T. et WADA E. (*Koll. Z.*, 1940, 90, 183-189). — Étude de la variation du potentiel ζ et de la chaleur d'adsorption de nitrocelluloses dans des liquides polaires (OH_2, C_2H_5OH, HCH_2OH, C_4H_9). Le potentiel ξ_0 de la nitrocellule et la diminution relative du potentiel ζ : $\frac{\zeta_0-\zeta}{\zeta_0}$ augmente avec la durée de l'ébullition ou avec la diminution de la viscosité. Ces résultats confirment la variation de viscosité avec la solvatation des nitrocelluloses dans les liquides polaires.

Le potentiel électrocinétique de la cellulose et de ses dérivés; KANAMARU K. et TAKADA T. (*Koll. Z.*, 1940, 90, 315-319). — Mesure du potentiel électrocinétique ζ de la cellulose de provenances diverses, de la triacétyl cellulose, de la cellite, de la nitrocellulose de teneurs variables en N_2. Relation entre ζ et la lyophilie des molécules et leur viscosité.

Sur la connaissance de la couche double électrique dans les colloïdes. VII. Détermination du potentiel-ζ par voie électrométrique; KRUYT H. R. et DE BRUYN H. (*Z. phys. Chem. A.*, 1940, **186**, 282-290). — On détermine le potentiel-ζ à la surface de séparation entre IAg solide et des solutions d'iodures par des mesures de l'activité des ions déterminant le potentiel, en fonction de la concentration des électrolytes. On étudie les relations du potentiel-ζ avec la concentration des électrolytes et avec la densité de charge de paroi.

MÉTAUX — ALLIAGES — SOLUTIONS SOLIDES

Sur le refroidissement des mélanges binaires; SCHATZMAN (*C. R.*, 1941, **213**, 124-126). — La note donne les résultats des calculs précisant la forme du solidus fictif obtenu lors du refroidissement d'un mélange binaire, effectué trop rapidement pour laisser place à la diffusion nécessaire à l'obtention de l'équilibre thermodynamique. Les cas de l'isodimorphisme avec eutectique et de l'isomorphisme sans et avec minimum sont successivement envisagés.

Les transformations des cristaux mixtes de SeH_2, SeHD et SeD_2; KRUIS A. (*Z. phys. Chem. B.*, 1940, **48**, 321-335). — Par des mesures calorimétriques, on observe que le déplacement des points de transformation et de fusion par passage de SeH_2 à SeD_2 est proportionnel à la teneur en D du cristal mixte, et sensiblement indépendant de la répartition des atomes D entre les diverses sortes de molécules. La précision des points de transformation et de fusion des mixtes est à peu près la même que celle des constituants purs SeH_2 et SeD_2. On peut, par interpolation, évaluer les températures de transformation et de fusion et les énergies de transformation correspondantes pour SeHD pur. Point de transformation III → II : 87° K ; point de transformation II → I : 173,3° K ; point de fusion I → liquide : 206,8° K. Dans la fabrication de séléniure d'hydrogène par action de Se_2Al_2 sur de l'eau contenant de l'eau lourde, on observe une séparation chimique des isotopes H et D, en ce sens que la phase gazeuse dégagée est plus riche en H que l'eau primitive, alors que l'hydroxyde d'Al formé est plus riche en D.

Le système : cristaux mixtes de dibenzyle et d'azobenzène. Détermination de la courbe de solides à partir des courbes de fusion; STRAUB J. et MALOTAUX R. N. M. A. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1940, **59**, 893-898). — L'analyse calorimétrique de graisses et de glycérides fournit des courbes de fusion qui s'écarte du type général et laissent supposer la présence de cristaux mixtes. Les formes possibles de courbes de fusion dans un système de cristaux mixtes sont conditionnées par le diagramme de phase; c'est ce que montre l'étude du système dibenzyle-azobenzène. A partir de ces courbes de fusion, on peut inversement déduire le diagramme de phase. (Allemand.)

Tensions de vapeur de métaux. I. Les tensions de vapeur du magnésium au-dessus des alliages aluminium-magnésium; SCHNEIDER A. et STOLL E. K. (*Z. Elektrochemie*, 1941, **47**, 519-526). — On détermine les tensions de vapeur de Mg par entraînement de Mg au moyen d'un courant de H_2. Les mesures se sont étendues à tout le domaine des concentrations relatives en Mg et en Al, à diverses températures entre 644° et 838° C. A partir des tensions de vapeur, on calcule l'activité de Mg en fonction de la concentration. L'inclinaison des courbes représentant, pour chaque concentration, le log. de la pression en fonction de 1/T, ainsi que les autres données thermodynamiques fournies par les valeurs des tensions de vapeur, permettent le calcul des chaleurs de vaporisation (qui augmentent avec la teneur en Al), des énergies libres et des chaleurs de mélange. — **II. Les tensions de vapeur du zinc au-dessus des alliages zinc-aluminium;** ID. (*Ibid.*, 1941, **47**, 527-535). — On emploie une méthode de mesure des tensions de vapeur basée sur l'observation de points de rosée, adaptation de celle de R. Hargreaves (*Journ. Inst. Metals*, 1939, **64**, 115). Les déterminations s'étendent à tout le domaine des concentrations, et permettent le calcul des activités, des énergies libres et des chaleurs de vaporisation. Les alliages Al-Zn se comportent comme des mélanges réguliers, au sens défini par Hildebrand J. H. et Scharma N. J. (*J. Amer. chim. Soc.*, 1929, **51**, 462).

Ségrégation de phases et ses relations avec les propriétés du système palladium-hydrogène; SMITH D. P. (*Trans. amer. electrochem. Soc.*, 1940, **78**, 53-66). — Les solutions de H_2 dans Pd sont composées de deux phases dont les cristaux ne sont pas disposés comme dans les alliages métalliques courants, mais séparés par une seule surface qui se déplace suivant la proportion de H_2 absorbée. La phase riche en H, a une composition peu variable, tandis que l'autre phase ne possède pas de composition bien définie, étant produite par la diffusion de H par tous les plans de fissures dans le Pd. On étudie la variation de la conductibilité électrique avec H_2 absorbé, et les diverses compositions de la phase α.

Les forces électromotrices dans le système platine-cuivre et leur signification thermodynamique; WEIBKE F. et MATTHES H. (*Z. Elektrochemie*, 1941, **47**, 421-432). — On a mesuré les forces électromotrices de 14 alliages platine-cuivre par rapport à une électrode de Cu entre 400° et 700° C, sous atmosphère d'argon, dans un électrolyte formé par l'eutectique de ClLi et ClK additionné d'une petite quantité de ClCu. Les courbes force électromotrice-température présentent des points anguleux qui indiquent les changements d'état des alliages. A partir des valeurs des forces électromotrices et de leurs coefficients de température, on peut calculer les caractéristiques énergétiques des alliages : activités, changement d'énergie libre par formation de l'alliage, chaleurs de formation.

Influence des ultrasons sur le comportement magnétique du nickel; SCHMID G. et JETTER U. (*Z. Elektrochemie*, 1941, **47**, 155-162). — 45e Congrès de la Deutsche Bunsen-Gesellschaft, Leipzig, 25-26 octobre 1940. — On mesure l'aimantation de tubes de nickel étirés, avant, pendant et après l'action d'ultrasons de fréquence 10 à 20 kHz, et on établit les courbes d'intensité de première aimantation et les courbes d'hystérésis. L'aimantation dans des champs faibles ou moyens augmente fortement pendant l'action des sons et ne diminue pas après suppression de cette action. Cette augmentation varie avec le champ d'une façon qui dépend de l'intensité des sons. Les courbes d'hystérésis, pendant et après action des ultrasons se rassemblent dans la direction de l'axe du champ, pour les champs forts; la rémanence et la coercitivité diminuent. Dans les champs faibles, par contre, les courbes sont arrondies. L'action des sons intenses après suppression du champ supprime la rémanence ou la diminue. Ces faits semblent exclure l'hypothèse d'un relâchement de la texture cristalline par les ultrasons, et ils peuvent être interprétés en admettant que sous l'influence des ultrasons, les transformations magnétiques irréversibles se produisent déjà pour des champs plus faibles.

Le revenu des métaux après leur travail à froid; COTTRELL A. H. (*J. Inst. Métals*, 1940, **66**, 163-174). — Revue des connaissances existantes sur le problème du revenu des métaux. On étudie l'effet de ce phénomène sur les diverses propriétés du métal : densité, tensions, etc., et les actions

de recristallisation. On donne les courbes caractéristiques en fonction du temps et de la température et les diagrammes de rayons X.

L'emploi de la réfrigération pour retarder le durcissement par vieillissement des alliages du type duralumin; ARROWSMITH J. C. et WOLFE K. J. B. (*J. Insl. Métals*, 1940, **66**, 149-162). — Par conservation dans un frigidaire à -6 à -10° C, les feuilles de duralumin brut peuvent être gardées pendant plusieurs jours sans durcissement. L'emploi de ce procédé en liaison avec un traitement thermique adéquat accroît l'efficacité du travail à la presse et réduit les déchets dus à des pièces fendues par suite d'une attente trop grande entre deux passages sous presse.

Sur les traitements thermiques des aciers; CHARPY G. (*C. R.*, 1941, **213**, 421-424). — Des essais méthodiquement organisés et utilisant tous les progrès de la technique expérimentale ont permis de définir avec précision les propriétés mécaniques réalisables avec différents types d'acier, par application de traitements thermiques d'utilisation courante. La note donne les diagrammes représentant d'une part les effets de la trempe à l'eau sur deux aciers usuels, et d'autre part, le diagramme de trempe et la courbe de dilatation d'un acier au C ayant presque exactement la composition de la perlite. Le diagramme correspondant à un traitement déterminé est aussi constant et aussi caractéristique de cet acier que la courbe représentant la variation d'une propriété quelconque en fonction de la température. D'autre part, les données numériques déduites du diagramme de traitement peuvent être transportées du laboratoire à l'atelier avec des écarts qui ne dépendent que du réglage des fours et peuvent être réduits, à l'heure actuelle, à un très petit nombre de degrés. Il y aurait donc de gros avantages pratiques à étendre et généraliser ces traitements thermiques aux opérations industrielles.

Rôle joué par les couches superficielles du métal dans le phénomène de fragilité de décapage de l'acier extradoux recuit; BASTIEN P. (*C. R.*, 1941, **212**, 706-708). — Les essais ont été faits sur des fils d'acier plongés pendant des temps variant de 15 minutes à 48 heures dans une solution aqueuse à 10 % de ClH, ou dans la même solution additionnée de 0,01 % de SNa_2; la fragilité du fil était appréciée par des essais de pliages alternés. Les résultats conduisent à conclure que la quasi-totalité de l'hydrogène atomique dégagé est concentré dans la couche adsorbée et dans les couches de métal immédiatement avoisinantes. Après décapage, il y a à la fois départ rapide d'hydrogène vers l'extérieur avec recombinaison $H \rightarrow H_2$ et diffusion lente vers l'intérieur, le premier de ces deux phénomènes étant de beaucoup le plus important. Ce rôle des couches superficielles explique pourquoi l'essai de pliage caractérise si bien la fragilité de décapage et pourquoi la nature du milieu extérieur (eau, air humide) influe sur la vitesse de disparition de cette fragilité en favorisant la recombinaison $H \rightarrow H_2$.

Influence de l'écrouissage sur la diffusion de l'hydrogène atomique dans l'acier extradoux; BASTIEN P. (*C. R.*, 1941, **212**, 788-790). — Des essais de fragilité après décapage faits sur du fil d'acier extradoux établissent les faits suivants: 1° La diffusion de H atomique est, dans les mêmes conditions, beaucoup plus importante pour l'acier écroui que pour l'acier recuit, et atteint dans le premier cas les couches profondes du métal; 2° La disparition avec le temps de la fragilité, pratiquement totale pour l'acier recuit, est extrêmement lente et seulement partielle avec l'acier écroui; cette influence de l'écrouissage explique l'insuffisance des traitements industriels et les écarts observés dans la documentation en ce qui concerne l'élimination de l'H diffusé et la restauration des caractéristiques de pliage; 3° La vitesse de diffusion de l'H atomique dans le réseau du fer est considérablement favorisée par les imperfections et perturbations cristallines résultant de l'écrouissage: dans certaines conditions de mesure à travers des plaques de tôle d'acier extradoux, cette vitesse a varié dans le rapport de 1 à 2 suivant que la tôle était recuite ou écrouie.

Étude au microscope de la rouille de fer; ACKERMANN A. (*Kolloïd Z.*, 1940, **90**, 26-28). — Emploi du microscope électronique pour examiner la rouille formée sur un clou au bout de 15 minutes de contact avec l'humidité et au bout de 15 heures. On constate une grande différence entre les 2 images obtenues. Il semble qu'il y a là un processus de croissance cristalline.

Sur la passivité du fer et le modèle Oswtald-Lillie pour la propagation de l'influx nerveux. II. Valeur du seuil d'activation cathodique; BEINERT H. et BONHOEFFER K. F. (*Z. Elektrochemie*, 1941, **47**, 441-450). — Pour des durées assez courtes de l'activation cathodique, une quantité d'électricité d'environ 10^{-4} coulomb/cm², indépendante de la durée d'activation et correspondant à la réduction d'une couche monomoléculaire d'oxyde, est nécessaire. A partir d'une certaine durée du courant d'activation, la quantité d'électricité nécessaire croît avec le courant et avec la concentration de l'acide nitrique. Elle est augmentée par la présence d'acide nitreux. Un courant de densité inférieure à un certain minimum ne produit pas l'activation, même si sa durée est prolongée. Si le courant ne peut produire l'activation en 0,1 sec, il ne la produit pas non plus en un temps plus long. La relation entre la densité de courant et la durée de courant nécessaire est tout à fait analogue à celle qui a été observée pour l'excitation nerveuse. — **III. Recherches oscillographiques sur le comportement cathodique du fer passif et du platine dans l'acide nitrique;** BEINERT H. et BONHOEFFER K. F. (*Z. Elektrochemie*, 1941, **47**, 536-545). — On envoie des « chocs » de courant polarisant très courts dans des fils de Fe passif, et à titre de comparaison, dans des fils de Pt, dans NO_3H concentré. Les variations du potentiel de l'électrode sont observées à l'oscillographe cathodique. Le choc de courant produit l'activation en amenant l'électrode du potentiel de l'état passif (environ 1 V) à un potentiel d'environ 0,5 V (et non 0,3 V, potentiel de l'état actif), l'activation se produisant dès que, à ce potentiel de 0,5 V, il est passé dans l'électrode 10^{-4} coulomb. Après arrêt du courant de choc, se produit une chute de potentiel jusqu'à 0,15 V, puis un relèvement à 0,3 V. Dans le détail, la nature du fer, la concentration de l'acide, la température et la teneur en NO_3H modifient ces processus. La couche d'oxyde passivante est vraisemblablement réduite totalement sous le potentiel « intermédiaire » (0,5 V). Après cette réduction se produit la chute spontanée de potentiel et l'activation.

Amélioration de la résistance à la sulfuration des alliages d'argent; FORESTIER H. et LONGUET J. (*C. R.*, 1941, **212**, 1150-1152). — On a fait une étude systématique sur les variations de vitesse de sulfuration des alliages de Ag avec Cd, Zn, Al, Ca, Mg, Si, Sn, en fonction de la nature des métaux d'addition et des conditions d'attaque, immersion ou dépôt de liquide pulvérisé sous forme de brouillard. Les alliages ayant les vitesses de sulfuration les plus faibles sont des alliages ternaires ou quaternaires renfermant Cd, Sn, Zn ou Ca. L'addition de Zn, excellente en milieu basique, est moins favorable en milieu acide, et inversement pour Ca. La structure monophasée n'est pas indispensable pour de bons résultats. Une résistance au noircissement par sulfuration 300 fois supérieure à celle des alliages Ag-Cu a pu être obtenue.

PROPRIÉTÉS DES SURFACES — ADSORPTION — COLLOIDES

Les dépôts pelliculaires métalliques à la surface des corps non conducteurs; TARBÈS P. (*Bull. Soc. franç. Elect.*, 1941, **1**, 359-379). — L'auteur passe en revue les divers procédés communs pour produire de tels dépôts, et donne sur la pratique des différentes méthodes quelques indications permettant de déterminer le choix du procédé à adopter. Étude préliminaire sur la structure et l'agrégation des couches extraminces; procédés de nettoyage et de préparation des surfaces à recouvrir. Diverses méthodes dont : méthodes mécaniques, dépôt direct à partir de métaux divisés; méthodes chimiques, par voie humide et par voie sèche; méthodes galvaniques, pour mémoire; méthodes physiques, comprenant la pulvérisation cathodique, l'évaporation sous vide, la vaporisation explosive.

La détermination de l'éclat, critère de la formation de pellicules de résines et de substances résineuses (nitrocellulose); VOTTELER H. (*Kolloïd Beih.*, 1941, **53**, 1-148). — La détermination, au moyen d'un appareil à cellule photoélectrique, de l'éclat de pellicules de résines obtenues par évaporation de solutions de concentrations variables, permet de caractériser le comportement de la résine et de la solution de résine dans un solvant donné. D'autre part, la variation d'éclat avec le temps de formation de la pellicule est également intéressant à considérer. La mesure de l'éclat de pellicules de nitrocellulose ajoute d'utiles renseignements aux mesures de viscosité. On a également employé cette méthode pour l'étude du système laine-acétate de butyle et alcool butylique, toluène, chloroforme ou tétrachlorure de carbone; elle permet de rendre compte de l'effet de corps ramolissants. On constate que l'éclat maximum est atteint au bout de 4 heures pour les laques à base de nitrocellulose; ce temps peut d'ailleurs être réduit.

Nouvelle méthode radioactive pour la détermination de l'adsorption d'ions par des surfaces cristallines; IMRE L. (*Koll. Z.*, 1940, **91**, 32-39). — L'auteur a étudié l'emplacement des points d'un solide qui jouent un rôle actif pour l'adsorption des ions d'une solution; le système choisi comme exemple est : SO_4Pb (solide), solutions de $(NO_3)_2Pb$: on constate que le nombre des points actifs augmente lorsque l'énergie d'adsorption croît. La méthode de l'indicateur radioactif permet la mesure du volume des ions adsorbés d'après la quantité d'indicateur qui pénètre à l'intérieur du

cristal, ainsi que la construction des isothermes de l'adsorption véritable.

La forme des surfaces de sorption correspondant à l'adsorption et à la désorption dans différentes conditions ; Weyde E. et Wicke E. (*Koll. Z.*, 1940, **90**, 156-171). — Les auteurs essaient d'expliquer la différence entre les surfaces d'adsorption et de désorption. Ils discutent l'hypothèse d'une vitesse différente pour l'adsorption et la désorption. La distorsion dissymétrique des surfaces de désorption à 0° C s'explique par l'influence de la variation de concentration dans la couche active à cause de la courbure de l'isotherme. La vitesse avec laquelle les valeurs constantes de la concentration se déplacent dans la couche augmente lorsque la concentration croît. La courbure légèrement dissymétrique des surfaces d'adsorption tient, au contraire, à un retard de l'établissement d'équilibre dû à une variation trop rapide de la concentration dans la couche. On donne les isoplans de désorption correspondant aux isothermes linéaires. La différence des pentes des surfaces d'adsorption et de désorption correspondant aux isothermes linéaires est expliquée par un effet hydrodynamique : dans le cas de l'adsorption, il ne se forme pas de tourbillons, tandis qu'il s'en forme pendant la désorption.

Mesures sur l'adsorption de Van der Waals des gaz (N_2, Ar, CO, CH_4, OH_4, OD_4, etc.) par des plaques de verre ; Van Itterbeck A. et Vereycken W. (*Z. phys. Chem. B.*, 1940, **48**, 131-147). — On a déterminé les isothermes d'adsorption pour Ar, N_2, CO, CH_4 et O_2 au voisinage de la température de O_2 liquide, pour CS_2 et l'acétone entre 213 et 294°K, et pour OH_4 et OD_4 entre 0 et 45°C. Pour ces deux derniers corps, on a fait en outre des mesures à pression constante entre la température ordinaire et environ 350°C. Dans le domaine de pressions où la pression d'équilibre est à peu près égale à la tension de saturation, les isothermes sont des courbes d'abord fortement ascendantes, avec un point plus ou moins net de déviation qui correspond à la formation d'une deuxième couche monomoléculaire d'adsorption. Dans le domaine de pressions où la pression d'équilibre est petite par rapport à la tension de saturation, il ne se forme qu'une couche monomoléculaire et les isothermes sont représentés par l'équation de Langmuir. Ces résultats sont en accord avec la généralisation par Brunauer, Emmett et Teller de la théorie de Langmuir, à l'exception de ceux qui concernent O_2 et qui sont conformes à la théorie de Zeise, qui admet que dans ce cas, 2 points d'adsorption, au lieu d'un sont nécessaires pour fixer une molécule. Pour OH_4 et OD_4 à pression constante, il n'existe plus d'adsorption au delà de 180°C. Il en est de même pour H_2 et O_2.

Études sur la perméabilité des membranes. II. L'adsorption du sucrose et de deux sels par le ferrocyanure cuprique McMahon B. C., Hartung E. J. et Walbran W. J. (*Trans. Faraday Soc.*, 1940, **36**, 515-522). — Mesures de l'adsorption par le ferrocyanure cuprique hydraté de sucrose, de ClNa et de SO_4Na_2 (seuls et en présence de sucrose). L'adsorption apparente du sucrose est négative et les résultats indiquent que le sucrose n'est pas adsorbé par le gel; ClNa et SO_4Na_2 sont aussi adsorbés négativement, sauf aux faibles concentrations; en présence de sucrose cette adsorption négative diminue, ce qui indique que l'eau retenue par le gel peut être utilisée par les ions et non par le sucrose.

La sorption chimique des oléfines par le nickel ; Twigg C. H. et Rideal E. K. (*Trans. Faraday Soc.*, 1940, **36**, 533-537). — L'étude des réactions d'échange montre que les oléfines sont fixées chimiquement à la surface du nickel par ouverture de la double liaison et fixation de 2 atomes de nickel par molécule organique. Le calcul indique que ce processus d'adsorption est accompagné d'une distorsion très faible de la molécule adsorbée.

On montre que l'interaction entre les molécules adsorbées est faible dans le cas de C_2H_4; elle est plus grande pour les oléfines supérieures.

L'adsorption d'ions qu'on peut titrer potentiométriquement. III ; Kellermann A. et Lange E. (*Kolloïd Z.*, 1940, **90**, 89-104). — Revue bibliographique des travaux concernant l'adsorption d'acides, de sels neutres et de bases par du charbon fortement activé et en l'absence et en présence de H_2 et de O_2.

La diffusion superficielle du gaz carbonique dans les charbons actifs ; Wicke E., Kallenbach R. (*Koll. Z.*, 1941, **97**, 135-151). — Variations avec la pression et la température des 3 espèces de diffusion : diffusion normale, diffusion de Knudsen et diffusion superficielle, étudiées pour CO_2 sur du verre fritté, de l'alumine et des charbons actifs, la pression variant de 100 mm à 1 atmosphère et la température de 0 à 200° C. Étude de la forme des isobares et des isothermes selon la substance. La diffusion superficielle peut être calculée graphiquement et par une formule.

Adsorption d'électrolyte et coefficient d'activité. IV. Adsorption d'acides forts sur du charbon et calculs correspondants Broese S. (*Koll. Z.*, 1940, **91**, 20-32). — Étude quantitative sur 5 espèces de charbons de l'adsorption de ClH et SO_4H_2 pour des concentrations comprises entre 0,005 et 2 *m* et établissement des isothermes d'adsorption. On a essayé d'appliquer les relations données par Ostwald entre l'adsorption et les coefficients d'activité de solutions d'électrolytes forts : la relation linéaire : $fx = af_{c-x} + b$ où fx et f_{c-x} sont les coefficients d'activité pour la concentration virtuelle x et pour la concentration à l'équilibre c-x s'applique bien ici aux concentrations moyennes. La relation de valence permettant de passer de la courbe correspondant à ClH à celle qui correspond à SO_4H_2 ne s'applique que lorsque l'adsorbant a été débarrassé de ses cendres ou est pauvre en cendres.

Sur la conductibilité de charbons adsorbants ; Schwab G. M. et Karkalos B. (*Z. Elektrochemie*, 1941, **47**, 345-353). — L'adsorption de vapeurs (Br_2 en particulier) par des charbons adsorbants augmente fortement la conductibilité de ceux-ci.

A volume constant du charbon, l'effet est indépendant de la vitesse du courant gazeux, il croît lentement avec la concentration du courant gazeux en vapeur adsorbée et exponentiellement avec la température en même temps que la quantité adsorbée.

Sous une charge extérieure constante, l'effet est indépendant de la température. Il croît avec la charge, et dépend de l'augmentation de volume des grains de charbon, laquelle diminue quand la température augmente et croît plus vite que proportionnellement avec la quantité de vapeur adsorbée.

Ces faits sont d'accord avec l'hypothèse suivant laquelle l'adsorption augmente le volume du charbon et diminue son module d'élasticité, ces deux effets étant réversibles.

L'adsorption des oxybenzènes sur la terre à foulon ; Bielenberg W. et Goldhahn H. (*Koll. Z.*, 1941, **97**, 151-153). — On a suivi au moyen d'une réaction colorée l'adsorption de *mono-*, *di-* et *tri*-oxybenzène sur diverses espèces de terres adsorbantes; le triobenzène est fortement, le dioxybenzène moyennement, le monooxybenzène très faiblement adsorbé.

Étude de l'adsorption de divers cathions par une méthode polarographique ; Amiot R. (*C. R.*, 1941, **212**, 892-893). — On a étudié la fixation de Ba^{++}, Cu^{++}, Ni^{++}, Al^{+++} sur la bentonite en suspension aqueuse lorsque la concentration de ces cathions est suffisante pour entraîner une floculation rapide de la bentonite. La méthode, basée sur l'emploi d'un polarographe muni d'une cathode à gouttes de Hg et d'une anode de Hg, consiste à enregistrer les variations de l'intensité I du courant qui prend naissance dans une solution électrolytique quand on fait croître progressivement la différence de potentiel *V* entre les électrodes. On a trouvé que les quantités des divers ions fixées sont assez voisines pour une même concentration d'équilibre. L'ion Al est légèrement moins adsorbé par la bentonite que les cathions bivalents. Les isothermes d'adsorption sont bien représentées par la formule de Langmuir-Perrin.

Courbe d'adsorption de cellulose isotrope (en même temps : Préparation de fils de cellulose complètement isotropes) ; Hermans P. H. (*Koll. Z.*, 1941, **97**, 326-328). — L'auteur donne les conditions d'hygroscopicité et de tension pour la préparation de fils isotropes de cellulose et détermine à 25° C la courbe d'adsorption de l'eau par ces fils, courbe qui est en accord avec les données de Ober Miller relative à la viscose du commerce et celles de Kanamaru et Takada pour la soie artificielle.

Adsorption de matières colorantes par la cellulose et ses dérivés pulvérisés ; Hess K. et Gramberg W. (*Koll. Z.*, 1941, **97**, 87-96). — Étude de l'adsorption relative de matière colorante (rouge congo) comme grandeur caractéristique de la préparation de cellulose ou de ses dérivés et en particulier, caractéristique de l'état de la surface et du traitement subi par la préparation (broyage, etc.); contrôle des résultats au moyen de spectres de rayons X. C'est ainsi qu'à une température donnée, la forme de l'isotherme d'adsorption permet de distinguer la nature de la fibre : cellulose séchée, humide, mercerisée. L'appareil employé pour le broyage et la finesse de celui-ci ont une grande influence sur l'adsorption ainsi que la recristallisation de la cellulose broyée.

Méthode simplifiée de détermination de la capacité d'échange des sols ; Austerweil G. (*C. R.*, 1941, **213**, 505-508). — La méthode est basée sur la détermination de deux constantes caractéristiques des sols : teneur en ions mobiles et coefficient d'échange (*Ibid.*, 1931, **193**, 1013). On opère des extractions successives du sol étudié, en décantant totalement ou partiellement le liquide extracteur constitué par un sel ionisé : le phénomène correspond à une percolation dans laquelle un tampon de sol, le percolant, traverse une colonne de liquide, le percolé, par tranches qu'on prélève totalement ou partiellement pour analyse. Par dosage de l'ion échangeable des deux extraits successifs, on détermine la teneur totale en ions échangeables du sol, somme d'une série géométrique dont le premier

nombre est le résultat du premier dosage et dont la raison est le quotient des résultats du deuxième dosage et du premier.

Sur l'action des colorants à mordants sur les substances du type collagène (contribution à l'étude du tannage minéral); Elöd E. et Schachowsky Th. (*Kolloid Z.*, 1941, **94**, 188-199). — Les colorants à mordants (pallatinechtfarlestoff) ont une action tannante sur les substances du type collagène; toutes ont la même action; le tannage dépend de la quantité de chrome et non du colorant. Le p_H optima de tannage est compris entre 4,5 et 7. Une élévation de température améliore le tannage et une élévation du p_H correspond à l'absorption d'une plus grande quantité de Cr. Les mesures d'absorption lumineuse montrent que la stabilité des colorants en solution est augmentée par la présence de Cr dans le complexe. L'action du Bordeaux B. N. sur la gélatine à la température ordinaire ne provoque aucune variation dans le spectre d'absorption du colorant, alors qu'à 60°, le maximum est déplacé. Lors du tannage du collagène à la température ordinaire, le colorant complexe reste intact, puis il varie avec une élévation de température. Discussion des formules de structure de ces colorants et du comportement des fibres. Leur agrégation ne dépendant pas du p_H, l'augmentation de l'effet tannant avec le p_H ne dépend pas de cette agrégation.

Contribution à la connaissance du tannage par les composés du zirconium; Schachowsky Th. et Fröhlich H. G. (*Koll. Z.* 1941, **97**, 336-339). — Étude de l'influence de Cl_2ZrO et $(NO_3)_4Zr$ sur la température de contraction du collagène dans différentes conditions. Par extension des études de tannage dans un domaine de pH plus élevé, on a pu montrer qu'en l'absence d'ions SO_4^{--} et HCO_3^-, pour des p_H compris entre 5,5 et 6,5, on atteint des températures de contraction de l'ordre de 85°C, en présence de SO_4^{--}, la température s'abaisse. Avec les composés de Zr, on observe 2 sortes de tannage : *a*) un tannage « salin » ayant son maximum pour un p_H compris entre 1 et 3; *b*) un tannage « par hydroxyle » ayant son maximum entre 5,5 et 6,5. L'action tannante optima s'obtient pour une teneur de 25 0/0 de ZrO_2.

Remarque sur la théorie du tannage minéral; Kuntzel A. (*Koll. Z.*, 1941, **97**, 99-104). — Discussion de l'interprétation de Elöd et de ses collaborateurs concernant le tannage de la gélatine par les agents minéraux.

Lyosorption sous pression; Höppler F. (*Koll. Z.*, 1941, **97**, 61-71). — Étude de la fluidité de goudrons de houille, de brais de goudron de houille et de bitumes. On observe une diminution relative de la vitesse moyenne d'écoulement lorsque la pression augmente. Se basant sur une théorie de la structure colloïdale de ces substances, l'auteur explique cette anomalie comme étant due à l'équilibre sol = gel de transition et appelle le phénomène lyosorption.

Contribution à la connaissance des phénomènes de chimie colloïdale ayant lieu lors de la séparation de chaux et de la saturation en CO_2; Janacek O. (*Koll. Z.*, 1940, **90**, 215-220). — Étude de la vitesse de transformation de $(HO)_2Ca$ colloïdale dans la forme cristalline en présence de catalyseur (en particulier de CO_2) et de diverses espèces de sucre : saccharose, fructose. Ces derniers ont une action ralentissante, de même que les solutions de pectine acide additionnées de sels. Détermination du pouvoir adsorbant de CO_3Ca fraîchement précipité dans des solutions de sucre.

Viscosité et structure des colloïdes hydrophiles. I; Rossi C. (*Koll. Z.*, 1941, **97**, 129-135). — Mesure du frottement interne de suspensions à 5,4, 3,5 et 2 0/0 de bentonite au moyen d'un appareil à cylindre tournant selon le dispositif de Couette, en faisant varier la vitesse du cylindre extérieur. Pour toutes les suspensions étudiées, on remarque une hystérésis de frottement marquée qui augmente avec la dilution; l'influence de la vitesse est aussi très grande sur le coefficient de frottement moyen. Aux hautes concentrations, les mesures sont complètement reproductibles et l'hystérésis de frottement empêche la mesure exacte du frottement interne. Pour les faibles vitesses, l'équilibre est atteint si lentement que les mesures sont presque impossibles. Les mesures permettent de conclure qu'on atteint également un équilibre de viscosité lorsqu'on maintient longtemps le liquide en mouvement à diverses vitesses.

Viscosité et structure des colloïdes ayant un caractère hydrophile. II; Rossi C. (*Koll. Z.*, 1941, **97**, 304-313). — L'appareil employé est celui de Couette, à cylindres tournants qui a été perfectionné. On l'emploie à la mesure du coefficient de frottement à émulsions d'huile de paraffine (avec de l'oléate de sodium) et de bitume. On a étudié l'influence du p_H, du degré de dispersion et de la concentration sur le coefficient de frottement. Dans tous les cas, on a observé les plus grandes influences pour les faibles vitesses de rotation du cylindre; elles diminuent quand la vitesse s'élève. Ces émulsions auraient une structure analogue à celle des suspensions de bentonite et on établit une relation entre le coefficient de frottement et la vitesse, relation qui est en accord avec les courbes expérimentales et permet de calculer η_∞ pour les grandes vitesses et une constante K dépendant des forces qui orientent les molécules d'eau alentour des particules dispersées (dans le cas de la bentonite).

Dispersion électrothermique de métaux; Einecke E. (*Koll. Z.*, 1940, **90**, 196-201). — Description d'un nouveau procédé de pulvérisation électrique de métaux et de combinaisons conductrices dont le principe essentiel consiste en l'emploi de matériau granulé qui est énergiquement secoué à l'aide d'un agitateur lorsqu'on applique la tension. On disperse Cu, Mg, Zn, Al, Pb et Fe dans différents liquides sous forme de grains et une des électrodes est constituée par l'ensemble de ces grains. On étudie la variation de la concentration de tels sols en fonction de la durée de pulvérisation. Les sols alcooliques d'Al floculent par addition de ligroïne.

Sols nucléaires d'or. III. Limite inférieure de la taille des particules; Baker A. et Usher F. L. (*Trans. Faraday Soc.*, 1940, **36**, 549-557). — Les auteurs ont essayé de réduire la taille des noyaux par des additions d'anions adsorbables (aurocyanure et iodure), les résultats ont été négatifs. Mais une dilution progressive des solutions réagissantes conduit à des noyaux stables dix fois plus petits que ceux jusqu'ici observés; leurs dimensions sont de l'ordre de grandeur de celles de la maille du réseau cristallin de l'or. Les conclusions de cette étude montrent que la formation des particules colloïdales à partir des atomes ou des molécules a lieu par le même mécanisme que la coagulation.

Détermination au moyen du microscope électronique de la forme et de la répartition des éléments de colloïdes d'or; v. Borries B. et Kausche G. A. (*Koll. Z.*, 1940, **90**, 132-141). — Les auteurs montrent que si la forme d'une particule est peu caractéristique, il faut que cette particule soit d'autant plus grande pour que l'on puisse reconnaître sa forme. Les images obtenues au moyen du microscope électronique pour les sols d'or présentent des triangles, des hexagones réguliers, des losanges et des carrés; on trouve également quelquefois des octogones; on conclut que la forme fondamentale des particules est l'octaèdre et que le cube peut apparaître mais n'est pas la forme fondamentale. La répartition en dimensions des particules suit la loi de Gauss; mais les fonctions de fréquence de la surface et du poids des particules suivent moins bien la loi de Gauss. La valeur moyenne du diamètre pour les plus grosses particules des sols d'or étudiés, déterminée au moyen du microscope électronique, concorde bien avec la valeur obtenue au moyen de l'ultra microscope; pour les particules plus faibles, il y a désaccord entre ces 2 modes de détermination.

Le rhénium colloïdal et ses propriétés catalytiques; Zenghelis C. et Stathi K. (*Kolloid Z.*, 1940, **90**, 129-131). — Les auteurs décrivent une préparation de Re colloïdal de perrhénate de K. Ils ont étudié son action catalytique sur la décomposition de O_2H_2, sur l'absorption de H_2, sur l'hydrogénation de l'acide maléique, de l'acide cinnamique, de l'azobenzol, sur la synthèse de NH_3 à partir de ses éléments.

Sur le sol de bromure d'argent pur II; Basinski A. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1941, **60**, 267-290; voir *Bull. Soc. Chim.* 1942, C. P. 41). — Le point isoélectrique d'un sol pur de BrAg a été déterminé par un titrage potentiométrique avec NO_3Ag. Les résultats obtenus montrent que le point isoélectrique se trouve à une concentration en ions Br de 2.10^{-7} à 4.10^{-7} ions-gramme par litre; il est donc un peu déplacé du côté de l'argent. Par addition de sels de K^+, Ba^{++}, La^{+++} et Th^{++++} ainsi que d'un sel d'un cathion complexe tétravalent, l'activité des ions Br se modifie dans le sens d'une décharge (abaissement du potentiel ξ), tandis qu'en présence de cathions complexes hexa- et nonavalents il y a un changement de charge. Des déterminations faites en présence d'un sel d'hexol : $\left[Co\left\{(OH)_2Co\left(\begin{matrix}CH_2NH_2\\|\\CH_2NH_2\end{matrix}\right)_2\right\}_3\right](NO_3)_6$ montrent que la différence de potentiel entre une électrode Ag-BrAg et une solution du sel d'hexol est fortement influencée par l'agitation. L'influence de Ag^+, de Br^- et de la concentration du sel d'hexol sur cet « effet d'agitation » a été déterminée.

(Allemand.)

Lois capillaires du sol; Schultze K. (*Koll. Z.*, 1940, **90**, 268-294). — Rôle de la courbure du sol, de la disposition des particules constituantes, de la forme des sections des capillaires (forme en O, en G, en E). Discussion de la loi dite des plaques minces parrallèles; l'hypothèse de l'existence d'un frottement de l'eau contenue dans les capillaires contre les parois de ceux-ci n'est pas fondée et repose sur des expériences incomplètes ou inexactes. La loi de Hagen-Poiseuille ne peut être employée pour déterminer la vitesse de l'ascension capillaire. Hypothèse de couches de liquides dont le déplacement produit la montée capillaire.

Quelques considérations particulières sur la structure des gels et leur gonflement; Hermans P. H. (*Koll. Z.*, 1941,

97, 231-237). — Discussion des diverses hypothèses sur la structure des gels. Hypothèses permettant de rendre compte quantitativement des processus de déformation et d'orientation de gels isotropes de cellulose et de certains phénomènes, comme la diminution du degré de gonflement et la diminution de l'angle d'orientation en fonction du degré d'étirement. L'extension maxima de gonflement lorsque le degré de gonflement q croît est inversement proportionnelle à la racine cubique de q.

La grande ductilité des gels de cellulose; HERMANS P. H. et PLATZEK P. (*Koll. Z.*, 1941, **97**, 329-335). — Étude de la ductilité des gels de cellulose isotropes en fonction du degré de gonflement. Étirement dans des mélanges eau-glycérine de tension de vapeur connue. Mesure de la tension de rupture et de la double réfraction des fils étirés.

Contribution à l'étude de la chimie colloïdale du système : savon-crésol-eau. V. La viscosité des solutions de stéarate en présence d'électrolyte et de crésol; ANGELESCU E. et SZASZ (*Koll. Z.*, 1940, **90**, 302-315). — Étude de l'influence de l'addition simultanée de crésol et d'électrolyte à des solutions 0,2 n de stéarates de K et de Na lorsque l'on fait varier la température, la concentration de l'électrolyte, celle du crésol, l'isomérie de celui-ci. Discussion des résultats basée sur les variations du degré de dispersion et de la lyosorption. Malgré l'action opposée de ces deux variables, les actions du crésol et de l'électrolyte ne se compensent pas, mais l'addition d'électrolytes fait augmenter les variations de viscosité sous l'action de crésol, sans changer la forme de la courbe de viscosité; il semble alors que l'addition de crésol agisse sur les micelles, celle d'électrolyte sur le liquide dans lequel elles sont dispersées. Les trois crésols ont qualitativement la même action, mais du point de vue quantitatif, ils agissent différemment, le p crésol étant le plus actif, l'o le moins actif. Théorie générale de l'action du crésol et de l'addition d'électrolytes du point de vue de la solvatation du système.

Mesure de la viscosité de structure de différents produits dérivés de l'amidon de pomme de terre; GEINITZ H. (*Kolloïd Z.*, 1940, **90**, 58-65). — On a étudié la viscosité de structure d'empois d'amidon de pomme de terre faits à partir de différentes espèces de fécules et des fécules employées en pâtisserie. Les empois étaient préparés dans des conditions strictement reproductibles. On a déterminé l'influence de l'âge de la solution d'empois sur la viscosité de structure, l'influence de la température et de la durée du traitement à une température donnée. La viscosimétrie semble un bon moyen de différentiation des différentes préparations d'amidons de pommes de terre.

Volume du sédiment et vitesse de sédimentation des poudres de kaolin, de quartz, de sols polydispersés dans des solutions d'électrolytes. I; KANDILAROW G. G. (*Koll. Z.*, 1940, **90**, 320-340). — Étude de l'influence de la nature des ions, de leur valence et de leur concentration sur la sédimentation des particules du sol. Dans le cas de poudres de kaolin, on constate l'existence d'une grande surface interne alors que les poudres de quartz sont fortement dispersées et ont une surface interne faible. Pour les premières, l'addition de Na^+ a pour effet de faire passer le volume du sédiment en fonction de la concentration d'abord par un maximum, puis de le faire diminuer jusqu'à un minimum, puis augmenter de nouveau. Pour Ca^{++}, le volume de sédiment reste à peu près constant en fonction de la concentration. Al^{+++} a l'influence la plus grande et on observe un maximum pour 5 millimol./litre de Ca^{++}; sans doute, Cl_3Al décharge-t-il les particules de kaolin. Le comportement des poudres de quartz est analogue à ceci près que la surface interne est faible. Dans le cas de mélanges, la propriété « volume du sédiment » est additive et dépend de la valence des ions ajoutés. Étude des variations du volume de sédiment pour des échantillons de sol dans des solutions de SO_4Na_2 et Cl_2Ca; les formes des courbes du volume du sédiment en fonction de la concentration des ions sont les mêmes que pour les poudres de kaolin ou de quartz.

Volume du sédiment de poudres de kaolin polydispersées dans des solutions d'électrolytes; KANDILAROW G. G. (*Koll. Z.*, 1940, **91**, 56-61). — Étude de la variation du volume du sédiment de kaolin dans des solutions de ClNa, SO_4Na_2, PO_4HNa_2, PO_4Na_3, les courbes de volume du sédiment en fonction de la concentration ne présentent d'abord pas de maximum, puis lorsque la concentration croît, pour Cl^- et SO_4^{--}, on observe un maximum large, une chute brusque et une nouvelle montée de la courbe; dans les solutions de PO_4HNa_2, on observe une diminution lente du volume du sédiment en fonction de la concentration et dans les solutions de PO_4Na_3 fortement alcalines, on observe une augmentation rapide d'abord, puis lente du volume. Les variations de volume les plus rapides se produisent dans les suspensions dans ClH et HONa, ainsi que dans Cl_3Al fortement hydrolysé.

Mesure réfractométrique de la diffusion libre des savons en solution aqueuse; LAMM O. et HÖGBERG H. (*Koll. Z.*, 1940, **91**, 10-19). — Mesures effectuées d'abord sur le laurate de Na en solution aqueuse pouvant atteindre la concentration 0,075 n à 20° C; la diffusion de ce sel en solution 0,05 n est 3 fois 1/2 plus lente qu'en solution 0,005 n; de part et d'autre de ces valeurs, la diffusion se fait normalement; entre elles, est un intervalle critique où la diffusion est anormale. Même comportement du caprate de sodium dont on a étudié la diffusion jusqu'à 0,17 n. Pour le caprylate de Na, on n'atteint pas, dans les mesures faites jusqu'à 0,27 n, la limite supérieure de l'intervalle. La méthode réfractométrique permet l'étude des facteurs ayant une influence sur les dimensions des micelles, tels qu'addition de substances étrangères et température.

Sur la fluorescence polarisée et le photodichroïsme de gels de collodion colorés avec de l'éosine; NIKITINE S. (*C. R.*, 1941, **212**, 1142-1144). — La polarisation de la fluorescence des colorants dépend en même temps du dichroïsme moléculaire et de l'anisotropie d'émission de la lumière par les molécules étudiées. L'éosine, à la fois fluorescente et photosensible, a été étudiée dans des gels de collodion de trois sortes : a) en couche solide et mince sur support en verre; b) en couche épaisse et gélatineuse également sur support en verre; c) en gels solides, épais et friables, séchés sans support. Les mesures des taux de polarisation montrent que a et b se comportent d'une façon caractéristique des gels. Le gel c se comporte à peu près comme une solution très visqueuse avec un taux de polarisation relativement élevé. Ces propriétés très différentes sont vraisemblablement liées à une différence de structure, la structure poreuse de a et b expliquant que les molécules de colorant adsorbées par les pores soient relativement peu influencées par le gel. En tout cas, l'étude confirme la variation du bleu au rouge du dichroïsme moléculaire et conduit à admettre la grande anisotropie de l'oscillateur d'émission de la fluorescence.

Mesures diélectriques sur les colloïdes; KRUYT H. R. et KUNST H. (*Koll. Z.*, 1940, **91**, 1-10). — Les électrolytes ont une influence sur la constante diélectrique des sols; tous les sols hydrophiles n'ont pas une constante diélectrique élevée; la plus haute valeur trouvée appartient à l'arabinate de sodium dont les micelles superficielles sont fortement ionisées; l'ion Ba^{++} abaisse la constante diélectrique de l'arabinate de sodium; l'influence des ions Na^+ et Ba^{++} est moindre sur l'agar-agar que sur les arabinates. Les auteurs émettent l'hypothèse que la polarisation de la couche double a une influence prépondérante sur la constante diélectrique élevée du sol. L'hydratation joue également un rôle important. On explique au moyen de ces hypothèses l'action des agents coagulants. Discussion des résultats obtenus par Errera sur des sols de S_3As_2, SAg_2, Ag, bleu d'aniline, benzopurpurine, O_3Fe_2. En résumé, pour les basses fréquences, les électrolytes ont pour effet d'augmenter la constante diélectrique.

Le comportement de solutions d'amidon pour des vitesses très élevées de déplacement; SECK W. et FISCHER G. (*Kolloïd Z.*, 1940, **90**, 51-58). — Les auteurs ont utilisé un moulin à colloïde de Hurrell pour l'obtention de vitesses très grandes de déplacement. Ils ont étudié des solutions de diverses espèces d'amidon (amidon de graines, de racines et de tiges) à une vitesse pouvant atteindre $3{,}9 \times 10^{-4}$ sec.$^{-1}$. Dans tous les cas, on constate une grande diminution de la viscosité (jusqu'à 98 0/0 de la viscosité initiale) par suite du traitement mécanique. On peut établir une relation entre la diminution de la viscosité et le comportement lors du gonflement des particules. La plus grande diminution de viscosité correspond au volume maximum atteint par les grains lors du gonflement. La différence de viscosité entre les amidons de différentes provenances disparaît par suite du traitement mécanique.

Influence de divers anions sur la densité optique des suspensions de gomme-gutte; BOUTARIC A. et ANGLADE-THÉVENET S. (*C. R.*, 1941, **212**, 704-705). — La dissolution de substances fortement tensio-actives telles que alcool isoamylique, thymol, menthol, éther ordinaire, terpinéol, dans la solution alcoolique de gomme-gutte, provoque non une diminution mais, dans de nombreux cas, un accroissement de la densité optique; cependant l'entraînement simultané de la gomme sous forme de grumeaux à la partie supérieure de la suspension empêche toute mesure précise. L'addition de soude produit une diminution de la densité optique, plus forte si on introduit la soude dans la solution alcoolique de gomme-gutte que si on la dissout dans l'eau servant à diluer cette solution. Des sels à anion polyvalent comme le phosphate trisodique, le citrate de Na et l'oléate de Na dissous dans l'eau servant à la dilution de la solution alcoolique de gomme-gutte, c'est-à-dire agissant dans les conditions les moins favorables, provoquent comme la soude une diminution de la densité optique. Les diminutions produites dans la dimension moyenne des granules d'une suspension de gomme-gutte par l'addition d'oléate de sodium ou de palmitate de potassium ne peuvent donc être rattachée à un abaissement de tension superficielle.

La dépolarisation longitudinale de la lumière dans les suspensions de particules cristallines et dans les suspensions colloïdales; Procopiu S. (*Koll. Z.*, 1941, **97**, 1-27). — Les rayons lumineux polarisés linéairement sont partiellement dépolarisés par passage à travers des suspensions contenant des particules cristallines ou colloïdales, anisotropes ou des couches minces, solides d'acides gras, de paraffine, de cire, transportées sur des plaques de verre; l'obtention de la dépolarisation longitudinale se fait au moyen du prisme biréfringent de Cornu. L'angle de dépolarisation dépend de la double réfraction des particules en suspension. Il est proportionnel à la concentration de la suspension, au nombre de particules et au produit de la concentration par la longueur du tube employé. Il peut être calculé à partir de la double réfraction des particules; pour les nombres de particules constants pour de petites particules, il est proportionnel à leur rayon et pour les grandes particules, il est proportionnel au carré du rayon. Les colloïdes anisotropes V_2O_5, O_3Al_2, O_3Fe_2, SiO_2 sont dépolarisés quand ils sont sous forme de gels. Explication de la dépolarisation basée sur la propagation des rayons lumineux à travers les particules biréfringentes. Étude de la dépolarisation lors de l'obtention de précipités cristallins, ou de la durée de floculation des colloïdes et pour les suspensions d'amidon en fonction de la température

Interactions moléculaires aux interfaces huile-eau. 1° Formation de complexes moléculaires et stabilisés de l'huile dans les émulsions avec l'eau; Schulmann J. H. et Coekbain E. G. (*Trans. Faraday Soc.*, 1940, **36**, 651-661.) — On montre que les interactions qui ont lieu à l'interface eau « nujol » (huile minérale) sont analogues à celles qui se produisent à l'interface air-eau. La stabilité du nujol dans l'eau dépend des propriétés du film interfacial de l'agent émulsifiant; elle est la meilleure dans le cas d'un film électriquement chargé ou d'un film dans un état condensé, dans ces conditions la tension interfaciale est extrêmement faible. Les deux conditions sont remplies si le film est un complèxe d'une substance soluble dans l'huile et d'une substance ionisable soluble dans l'eau. La stabilité des émulsions de nujol dans l'eau dépend du choix des substances qui forment le complexe interfacial; elle varie avec les attractions de Van der Waals et les configurations stéréochimiques de ces substances.

II. Inversion de phase et stabilité de l'eau dans les émulsions d'huile; (*Id.*, Ibid., p. 661-668). — On obtient les émulsions d'eau dans le nujol en ajoutant un agent émulsifiant tel que le film interfacial ne soit pas électriquement chargé et soit doué d'une grande rigidité (par exemple : eau + digitonine et nujol + cholestérol).

Les émulsions d'huile dans l'eau sont transformées en émulsions d'eau dans l'huile si on les traite de manière à obtenir un film satisfaisant aux conditions ci-dessus. L'addition d'ions polyvalents à l'huile des émulsions d'eau stabilisées par un complexe de charge opposée produit les deux effets suivants : le film interfacial se décharge, permettant ainsi la coalescence des gouttelettes d'huile; et d'autre part, la rigidité de ce film est augmentée par l'enrobement des molécules du film par les ions polyvalents. De cette manière, des « sacs » d'eau se trouvent dispersés dans l'huile; ces sacs ne coalescent pas au moment où ils se rapprochent à cause de la grande affinité entre les chaînes hydrocarbonées du film interfacial et l'huile qui les baigne. Les conditions relatives à la formation des émulsions d'eau dans l'huile sont analogues à celles de la technique de Langmuir Blodgett pour les couches multiples sur métaux.

A la place d'ions polyvalents on peut utiliser des molécules chargées contenant plusieurs groupes polaires capable d'interaction avec la substance génératrice du film. Ainsi l'addition d'acide tannique aux émulsions d'huile dans l'eau stabilisées par un complexe contenant des amines à longue chaîne produit l'inversion de l'émulsion à un certain p_H.

Sur le pouvoir émulsif des acides α-aminés; Loiseleur J. (*C. R.*, 1941, **213**, 351-353). — On a mesuré le pouvoir émulsif par l'intensité de la lumière transmise par une émulsion faite en agitant une solution cétonique à 0,5 0/0 de paraffine avec une solution hydroalcoolique bouillante saturée d'acide aminé, puis en agitant l'émulsion avec son volume d'eau et en séparant l'excès de paraffine par filtration et l'excès d'acide par dialyse. Tous les acides aminés dont la chaîne est apolaire (glycocolle, alamine, valine, leucine, isoleucine, phénylalanine) permettent la préparation de suspensions stables de paraffine; le pouvoir émulsif augmente avec la longueur de la chaîne. Au contraire, les acides aminés dont la chaîne se termine par un groupement polaire (acides aspartique et glutamique, lysine) sont dépourvus de pouvoir émulsif. La cystéine $HS\text{-}CH_2\text{-}CH(NH_2)\text{-}CO_2H$ et la tyrosine $HO\text{-}C_6H_4\text{-}CH_2\text{-}CH(NH_2)\text{-}CO_2H$ n'émulsionnent pas, alors que la méthionine $CH_3\text{-}S\text{-}CH_2\text{-}CH(NH_2)\text{-}CO_2H$ et la phénylalanine $C_6H_5\text{-}CH_2\text{-}CH(NH_2)\text{-}CO_2H$ sont très émulsives. La stabilité de ces suspensions de paraffine est remarquable et indépendante du p_H et de la composition saline du milieu. Cette propriété des acides aminés intervient peut-être lors de l'émulsification des corps gras dans l'intestin.

Sur le pouvoir émulsif des protéides; Lamarca J. J. (*C. R.*, 1941, **213**, 568-570). — Une solution à 10 0/0 de protéide dans $H.CO_2H$ pur était préparée à froid et diluée par le méthanol ou l'éthanol anhydres de manière à obtenir une solution alcoolique stable à 2/00 de protéide et 0,45 *n* de $H.CO_2H$. Cette solution était mise en présence d'une solution alcoolique de paraffine P. F. 70° et le tout versé lentement dans l'eau bouillante. Le pouvoir émulsif manifesté dans ces conditions par les protéides est très élevé et ces émulsions apparaissent comme le résultat d'un mode particulier de dénaturation lié à la structure même de la molécule protéique, les deux feuillets symétriques normalement accolés par leurs faces apolaires se scindant au contact de la paraffine pour tourner tous deux vers elle leur face apolaire et vers l'eau leur face polaire.

Recherches sur la formation de mousses, en rapport, en particulier, avec les problèmes de chimie appliquée. I; Ostwald W. et Mischke W. (*Kolloïd Z.*, 1940, **90**, 17-25). — Les auteurs décrivent de nouveaux appareils destinés à faire des mousses. Ils ont étudié l'influence de la concentration, du mélange des composants, etc., sur la formation de mousses dans un mélange d'un colorant bleu et de neucoccine, sur l'importance des mousses formées, sur leur vitesse d'apparition, sur leur stabilité. — Id. II; Mischke W. (*Ibid.*, 77-89). — L'auteur étudie le cas particulier de la formation de mousses en brasserie. Il prend comme cas typique la formation de mousses dans des solutions de gélatine; les variables qu'on doit considérer sont alors la concentration, la pression sous laquelle on fait la mousse, la largeur de la buse par laquelle on projette la solution, la durée de la dispersion du liquide, l'addition d'acides ou d'alcalis. Mise au point d'une méthode de détermination de l'aptitude dynamique à donner de l'écume et application à plusieurs bières; la méthode donne approximativement les mêmes résultats que la méthode de Schuster et Mischke. On constate que parmi les protéines, ce sont les albumoses surtout qui sont responsables de la formation de mousses, les dextrines et la résine de houblon d'autre part. Cette dernière passe presque entièrement dans la mousse. — Id. III; Ostwald W. et Mischke W. (*Ibid.*, 205-215). — La culture des levures à l'état de mousses provoque une amélioration de leurs propriétés. Préparation et purification de solutions de diastases par formation de mousses en atmosphère inerte (N_2). Pour les lipases, on observe 2 maxima prononcés de l'aptitude à donner des mousses, en fonction du p_H, pour les p_H 1,7 et 4,5; on peus également par le passage à l'état de mousset purifier et concentrer les lipases, ceci en particulier pour p_H 4,5.

Nouvelle méthode pour la détermination de l'aptitude à donner des mousses et introduction d'une durée de vie moyenne τ pour la caractériser; Hoffmann K. et Peter H. (*Koll. Z.*, 1941, **97**, 161-170). — Appareil simple permettant de faire passer de l'air en un courant régulier à travers un capillaire dans le liquide étudié : on obtient des bulles de mousse de mêmes dimensions; on mesure la variation de hauteur de la mousse en fonction du temps. Étude de l'influence de la température et de la grandeur des bulles sur la formation de mousses : une élévation de température et une augmentation de la grandeur des bulles provoquent toutes deux une diminution de la mousse. On caractérise l'aptitude à donner des mousses par la durée moyenne de vie τ'' des bulles et par le temps τ, qu'on peut déterminer d'après les courbes, nécessaire pour leur disparition, avec une même vitesse initiale de formation; τ peut être déterminé par une simple lecture de la colonne de mousse. On constate selon le liquide divers modes de destruction des mousses.

La viscosité d'émulsions de substances de grande viscosité en fonction de la concentration; Eilers H. (*Koll. Z.*, 1941, **97**, 313-321). — La formule de Bredée, et de Booys :

$$\eta_r = \left(1 + \frac{2{,}5\,C_v}{6(1 - C_v)}\right)^6$$

(η_r : viscosité relative, C_v : concentration en volume de la phase dispersée) est vérifiée pour des dispersions de particules sphériques, non déformables, dont on connaît le volume total; elle donne de meilleurs résultats que la formule de Houwink et Klaassens sauf pour les systèmes très concentrés ($C_v > 0{,}65$) pour lesquels elle donne des valeurs trop faibles. Pour les très petites valeurs de C_v, la formule de Einstein : $\eta_r = 1 + 2{,}5\ C_v$ suffit. Pour certains types d'émulsions, on obtient de bons résultats avec la formule :

$$\eta_r = \left(1 + \frac{2{,}5\,C_v}{2(1 - 1{,}28\,C_v)}\right)$$

Perméabilité des polymères organiques; Barrer R. M. (*Trans. Faraday Soc.*, 1940, **36**, 644-648). — Données relatives à la perméabilité des membranes de bakélite, ébonite, polyéthylène et cellophane aux gaz hélium, hydrogène, et azote entre 17° et 85° C. Calcul de l'énergie d'activation de la formule $P = P_0\, e^{-E/RT}$ à partir du coefficient de température (P est la perméabilité).

CHIMIE PHYSIQUE

STRUCTURE DES ATOMES. RADIOACTIVITÉ

Mesure directe de la masse d'un mésoton précédé d'un résumé des preuves expérimentales de l'existence du mésoton; Leprince-Ringuet L., Nageotte E., Gorodetzky S. et Richard-Foy R. (*J. Physique*, 1941, (8), 2, 63-71). — L'existence du mésoton, particule élémentaire dont la masse serait comprise entre celles de l'électron et du proton a été suggérée par Yukawa (*Proc. Phys. Math. Soc., Japan* 1935, 17, 48) pour exprimer certaines interactions entre les particules constituantes du noyau mais n'a jamais été démontrée expérimentalement dans l'étude des noyaux atomiques. Par contre, l'étude du rayonnement cosmique a montré d'un point de vue purement expérimental que certains groupes de particules chargées électriquement, faisant partie de ce rayonnement ne pouvaient être formées ni d'électrons, ni de particules de charge ou de masse supérieures à celles du proton. On est donc arrivé à la conviction de l'existence d'une particule de masse intermédiaire et douées de propriétés d'absorption très différentes de celles connues des deux constituants. Après avoir exposé les arguments qui militent en faveur de l'existence de cette particule nouvelle les auteurs exposent les méthodes et les hypothèses qui permettent d'estimer la masse du mésoton. La méthode du choc élastique entre un mésoton et un électron au repos permet d'effectuer une mesure véritable dans laquelle les hypothèses se réduisent à l'applicabilité des lois de la mécanique classique et de l'électromagnétisme mais son utilisation n'est possible que si le choc se présente dans des circonstances très favorables, permettant sur le cliché la mesure également précise des données de la collision. Un tel choc est très rare; les auteurs en ont pourtant observé un, particulièrement remarquable, ce qui leur a permis de calculer la masse du mésoton : $M_\mu = 240\ m_e$, m_e étant la masse au repos de l'électron.

La diminution de l'intensité des rayons cosmiques dans différentes directions, et la destruction des mesons; Clay J. (*Proc. Amst.*, 1940, 43, 436-439).

Une mesure directe de la vie moyenne du méson au repos; Maze R. et Chaminade R. (*C. R.*, 1942, 214, 266-269). — Une expérience utilisant la méthode des coïncidences de chocs asynchrones et poursuivie plus de 2.000 heures a permis d'évaluer directement la vie moyenne de la particule. Les électrons provenant de la désintégration du méson sont sélectés entre compteurs dans une masse d'Al dont on détermine par l'observation des coïncidences le pouvoir sélecteur. On trouve pour la vie moyenne du méson, avec une erreur de l'ordre de 30 0/0, $\tau_0 = 10^{-6} \pm 0{,}3$ seconde.

Sur les bilans d'énergie des divers modes de cassure du noyau d'uranium, sous l'action des neutrons; Magnan C. (*C. R.*, 1942, 214, 110-113). — L'amplificateur d'ionisation à coïncidences récemment décrit (*Ibid.*, 1941, 213, 476) a été utilisé pour l'étude de la libération d'énergie accompagnant la cassure du noyau de U. On a trouvé deux groupes de particules, correspondant au processus de bipartition du noyau, et à un bilan de 150 MeV, à majorer de 10 MeV pour tenir compte de la perte d'énergie du groupe le plus bas dans la traversée de la couche d'uranate d'Am. La bipartition s'effectue avec des fragments dont le rapport le plus probable des énergies est 1,6. La valeur de 160 MeV pour le bilan est en accord avec les résultats d'autres auteurs. Il est très probable qu'il existe deux types de bipartition de U, correspondant à ce bilan calculé et à l'existence des groupes d'énergie 100-60 et 90-70 MeV.

Recherches sur l'uranium X; Bachelet M. (*J. Physique*, 1941 (8), 2, 105-108). — Après avoir appliqué les modes d'extraction antérieurement connus l'auteur a mis au point un nouveau procédé basé sur l'entraînement de l'uranium X contenu dans une solution concentrée d'azotate d'uranium par précipitation d'hydroxyde ferrique à pH 2,8, puis séparation du fer de l'uranium X, par traitement du précipité par un mélange de sulfure et de carbonate alcalins : le sulfure de fer précipité et l'uranium X passe en solution.

Le rendement de ces opérations a été déterminé en dosant l'uranium X par des mesures de rayonnement β que l'auteur décrit en détails.

Fractionnement électrolytique de l'oxyde de tantale protactinifère; Bouissières M. G. (*J. Physique*, 1941 (8), 2, 72). — En soumettant à l'électrolyse le tantalifluorure de triethylamine, obtenu par action du pentafluorure de tantale sur la triéthylamine, on peut réaliser un fractionnement de l'oxyde de tantale protactinifère.

Les niveaux extérieurs des atomes lourds révélés par leurs spectres de rayons X de grande fréquence. Étude du bismuth; Cauchois Y. (*C. R.*, 1942, 214, 68-70). — L'auteur a déterminé les écarts entre les fréquences d'absorption d'une part, et les fréquences des niveaux dés éléments lourds calculées à partir des fréquences d'émission L et de la fréquence d'absorption L_{III} d'autre part. Une étude précise et complète du spectre L du Bi lui a permis en particulier de situer quantitativement ces niveaux dans le diagramme des atomes. Le résultat montre qu'il doit être possible d'établir une systématisation quantitative des niveaux extérieurs des atomes par la seule considération de leurs spectres X de grande fréquence, ce qui permettra une détermination plus rationnelle de toutes les énergies caractéristiques.

Sur le spectre continu des rayons β⁻ émis par $^{76}_{33}$As; Yusa Mlle T. (*J. Physique*, 1941 (8), 2, 140-144). — Étude à l'aide d'une chambre de Wilson, à grands temps d'efficacité, du spectre continu des rayons β émis par $^{76}_{33}$As extrait de l'acide cacodylique bombardé par les neutrons émis par le cyclotron du Collège de France. D'après les diagrammes de Fermi et de Konopinski-Uhlenbeck, la distribution d'énergie obtenue se décompose en trois groupes ayant les limites supérieures d'énergie cinétique suivantes : 1,2, 2,3 et 3,2 MeV. La limite supérieure d'énergie du spectre naturel obtenu est 3,02 MeV. L'énergie cinétique moyenne est 0,73 MeV.

Intensité des rayons γ mous du radioactinium; Tsien S. T. (*J. Physique*, 1942 (8), 3, 1-7). — Étude de l'absorption des rayons γ mous du radioactinium par l'ionisation produite dans une chambre remplie de xénon. La courbe d'absorption indique l'existence de trois groupes, dont les énergies sont 15, 50 et 125, ekV. Le groupe de 50 ekV semble correspondre à la raie de 50 ekV trouvée par Friley dans le spectre de diffraction; son intensité absolue est de 1,8 quanta par 100 atomes désintégrés. Le groupe de 15 ekV peut contenir une raie nucléaire nouvelle et le groupe de 125 ekV semble être dû à la composition de tous les rayonnements γ d'énergie supérieure à 80 ekV et du spectre des rayons X de fluorescence. Leurs intensités absolues sont de l'ordre de 10 et 40 quanta par 100 désintégrations. L'intensité des rayons γ émis par Ac X et ses dérivés est estimée globalement à 200 quanta par 100 désintégrations.

Mécanismes de l'action des rayons ionisants sur l'eau; Latarjet R. (*C. R.*, 1942, 214, 73-75). — L'intensité des effets produits sur l'eau par un rayonnement ionisant est en fonction directe de l'ionisation qu'il détermine. Ces effets sont de deux sortes : 1° décomposition de l'eau en ses éléments, véritable électrolyse, avec dégagement d'une partie de H_2 et action de l'autre sur O_2 naissant, donnant finalement la réaction $2\ OH_2 \rightarrow O_2H_2 + H_2$; 2° activation de l'oxygène libre contenu initialement dans l'eau, fournissant un second processus de production de O_2H_2, ce qui est démontré par le fait qu'on obtient une quantité bien moindre de O_2H_2 lorsque l'eau irradiée a été au préalable privée d'oxygène. Le calcul montre que cet oxygène dissous joue, dans la radiooxydation, un rôle au moins 50 fois plus important que l'oxygène provenant de la décomposition de l'eau. L'auteur établit le schéma du processus d'intervention de O_2 libre, se traduisant en définitive par la réaction :

$$2\ OH_2 + O_2 \rightarrow 2\ O_2H_2$$

Sur les échanges électroniques de l'eau soumise à l'action des rayons X; Loiseleur J. (*C. R.*, 1942, 214, 76-78). — La quantité de O_2H_2 formée par irradiation d'eau contenant O_2 dissous à l'état libre dépend du pH, c'est-à-dire du nombre des ions H^+ susceptible d'intervenir comme accepteurs de l'oxygène. La théorie de R. Latarjet entraînerait un déséquilibre en faveur des ions OH^-, donc une alcalinisation ou tout au moins le maintien du pH initial. Or, l'expérience montre que l'irradiation de l'eau provoque au contraire dans tous les cas une acidification notable. Celle-ci ne peut être expliquée que si l'on considère le transfert d'électrons provoqué par l'irradiation comme une réaction d'oxydation en chaîne comportant, avant le récepteur définitif H^+, l'oxydation de OH^- et l'ionisation de l'oxygène, celle-ci s'effectuant selon le cycle :

$$2\,OH^- + O_2 \rightarrow O_2H_2 + \begin{matrix} O^- \\ | \\ O^- \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} O^- \\ | \\ O^- \end{matrix} + 2H^+ \rightarrow O_2H_2$$

Changements de p_H de l'eau sous l'influence de rayons X; Günther P. et Holzapfel L. (*Z. phys. Chem. B.*, 1941, 49, 303-308). — La diminution du p_H de l'eau

par irradiation aux rayons X est due à une réaction avec une impureté restant présente dans l'eau, vraisemblablement l'acide carbonique dissous, qui serait transformé en un composé plus acide, peut-être l'acide percarbonique. Ce changement de *p*H par les rayons X ne s'observe qu'avec de l'eau purifiée et non avec l'eau grossièrement impure, où se produisent des effets tampons.

La radioactivité des sources de la station thermale Radegund à Graz; Rumpf E. et Seiberl F. (*Anzeiger*, 1940, **77**, 100). — Résultats concordants avec ceux obtenus 30 ans plus tôt par Wellik pour la teneur en émanation mais plus faibles pour ceux concernant les substances-mères.

PROPRIÉTÉS DES ATOMES — POIDS ATOMIQUES

Trente années de recherches chimiques sur les poids atomiques; Honigschmid O. (*Angew. Chem.*, 1940, **53**, 177-180). (Exposé à la réunion du V. D. Ch. à Berlin, le 27 janvier 1940.) — Rappel des travaux sur la détermination des poids atomiques, spécialement ceux de l'auteur et de ses collaborateurs.

Recherche spectroscopique d'un isotope de l'hélium de masse 5 dans les gaz extraits du béryl; Dodé M. et Jacquinot P. (*J. Physique*, 1941 (8), **2**, 133-139). — Parmi les hypothèses invoquées pour expliquer la formation de l'hélium que contiennent les béryls en quantité très notables, figurent celle d'une désintégration du glucinium sous l'action des rayons γ. Cette réaction donnerait naissance à une petite quantité de ^{5}He isotope dont l'existence n'a jamais été démontrée, mais qui, d'après certaines expériences de Joliot serait stable. Les auteurs ont donc examiné à l'aide du grand spectrographe à prisme liquide de Bellevue et par une méthode optique nouvelle l'hélium extrait du beryl. Ils ont calculé la position des raies de ^{5}He et la recherche de ces raies a été effectuée avec une sensibilité telle qu'une teneur de 10^{-4} en cet isotope aurait été constatée. La présence de ^{5}He n'a pu être décelée ni dans l'hélium extrait du béryl ni dans l'hélium atmosphérique, la proportion de ^{5}He présent dans ces gaz serait donc certainement inférieure à 3.10^{-4} et probablement inférieure à 5.10^{-5}.

Essai de séparation des isotopes du xénon par rectification; le point triple du xénon; Clusius K. (*Z. phys. Chem. B.*, 1941, **50**, 403-413). — Les essais de rectification ont été suivis par des mesures de densités gazeuses. Aucune séparation n'a été constatée. Tous les échantillons ont la même pression de point triple alors qu'une différence de poids atomique de 0,2 unité correspondrait à une différence de pression au point triple de 4 mm. Constantes au point triple : $T = 161,36 \pm 0,03$ abs.; $p = 612,2 \pm 0,2$ mm Hg.

Enrichissement en isotopes du chlore par éclairement du bioxyde de chlore sous pression réduite. (Contribution à la photochimie du bioxyde de chlore); Kuhn W., Martin H. et Eldau K. H. (*Z. phys. Chem. B.*, 1941, **50**, 213-254). — D'après son spectre d'absorption, ClO_2 est approprié à des essais de séparation des isotopes du chlore par décomposition photochimique en lumière monochromatique.

Un appareillage spécial permet de préparer ClO_2 très pur, de le décomposer par éclairement au moyen des raies de Hg 3650,15 -3654,83 -3663,27 Å, et de séparer Cl_2 libre de ClO_2 non décomposé. Le rendement quantique de la décomposition est environ 1. Les produits de la réaction sont exclusivement Cl_2 et O_2. Le chlore libéré a un poids atomique inférieur de 0,016 à celui du chlore ordinaire. Cette médiocre séparation tient à ce que la 3e des raies de Hg sus-indiquées est dans la bande d'absorption de $^{35}ClO_2$.

STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES MOLÉCULES

L'état actuel de la classification des éléments; Morette A. (*J. Pharm. Chim.*, 1941, **1**, 437-454 et 482-497).

Structure et valence des complexes anorganiques de l'oxyde azotique; Seel F. (*Z. anorg. Ch.*, 1942, **249**, 308-324). — Étude théorique et expérimentale de la structure des complexes minéraux de l'oxyde azotique.

L'oxyde azotique entre dans la formation de ces composés avec une liaison de nature variable.

(*a*) coordinative : $\dot{N}O$ $Me{-}\dot{N}O$ $(Me{-}O\dot{N})$

(*b*) ion positif NO^+ : $|N{\equiv}O|^+$ $Me{-}N{=}O|$ $(Me{-}O{\equiv}N|)$

(*c*) ion négatif NO^- : $\bar{N}{=}\bar{O}^-$ $Me{-}\bar{N}{=}\bar{O}$ $(MeO{=}\bar{N})$

(*d*) liaison avec l'atome métallique par quatre électrons : $Me{=}N{=}\bar{O}$

(*e*) les complexes sont des dérivés de l'anion nitreux :

$$\left[\begin{matrix} N{-}\bar{O}| \\ \| \\ N{-}\bar{O}| \end{matrix}\right]^{--} \qquad \begin{matrix} Me{-}N{-}\bar{O}| \\ \| \\ Me{-}N{-}\bar{O}| \end{matrix} \qquad \begin{matrix} Me{-}\bar{O}{-}N| \\ \| \\ Me{-}\bar{O}{-}N| \end{matrix}$$

Dans les complexes considérés, l'ion NO^+, qui peut aussi exister à l'état libre dans des sels authentiques — est uni à l'atome métallique par une liaison coordinative normale à deux électrons, d'où il résulte qu'on a affaire à des complexes « de pénétration » ou complexes parfaits au point de vue de leur magnétisme (W. Klemm, H. Jacobi et W. Tilk, *Z. anorg. Ch.*, 1931, **201**, 1-23; *Bull. Soc. Chim.*, 1932, **52**, 873). Les composés du nitrosyle se rapprochent ainsi des carbonyles. Les complexes de l'oxyde azotique caractéristiques, tels que le sel de Roussin $[Fe_4(NO)_7S_3]K$ sont malaisés à représenter avec exactitude au moyen des anciens schémas de valence; une configuration spatiale est proposée.

Le poids moléculaire du soufre gazeux; Klemm W. et Kilian H. (*Z. phys. Chem. B.*, 1941, **49**, 279-283. — Nouvelle détermination de la densité du soufre à l'état gazeux, entre 450° et 850° C. Les nombres d'atomes par molécule, pour chaque température et pour des pressions déterminées sont supérieurs à ceux qu'on tire des anciens résultats de Preuner et Schupp (*Z. phys. Chem.*, 1909, **68**, 129).

Les combinaisons minérales de haut poids moléculaire, du type hétéropolyacides; leur structure, leurs propriétés et leur mode de formation. II. Sur l'acide métatungstique, l'acide phospho-1-tungstique 12 et l'acide phospho-1-tungstique-9 (lutéophosphotungstique); Jander G. et Exner F. (*Z. phys. Chem. A.*, 1942, **190**, 195-216). — Des mesures de P.M. effectuées sur :

$$[(W_2O_8)_4H_2O_4]Na_8,$$

sur $[(W_2O_8)_4PO_4(OH)_4]H_7.H_4$

et ses sels solubles et sur :

$$[(W_2O_8)_4(OH)_4PO_4]H_7Na_8$$

et son sel de Na ont montré que l'état moléculaire dépendait du *p*H, de la concentration en tungstate et dans quelques cas de l'âge de la solution aqueuse. Quand CH et la concentration en tungstate diminuent, les hétéropolyacides et leurs dérivés sont décomposés par hydrolyse, l'acide lutéo étant le plus sensible, l'acide métatungstique le moins sensible à ces variations. Pour toutes ces combinaisons, le premier produit de dégradation est l'acide hexatungstique et l'acide phospho-1-hexatungstique-1. Ce n'est qu'au dessous d'une concentration en ions H^+ inférieure à 10^{-5}, 10^{-7} que la dégradation hydrolytique aboutit à des phosphates simples et les monotungstates normaux. Relation entre les hétéropolyacides et les acides simples. L'acide phospho-1-tungstique-12 qui d'après les diagrammes de rayons X a la formule $[(W_2O_8)_4PO_4]H_3$ qui ne pourrait être que tribasique, se présente dans quelques uns de ses types de sels et d'après les dosages potentiométriques et conductimétriques en solution très concentrée comme heptabasique : $[(W_2O_8)_4PO_4(OH)_4]H_4H_3$; sur les 7 atomes d'H, 3 sont plus mobiles. **III. Sur les hétéropolycombinaisons de l'espèce de l'acide arsenotrimolybdique (arsenic-2-hexamolybdique-1) et des acides phosphomolybdiques;** Jander G. et Drews E. (*Ibid.*, 217-229). — Le système des hétéropolyacides dérivés de l'arsenic et du molybdène se comporte d'une manière tout à fait analogue à celle des hétéropolyacides phosphotungstiques. En solution aqueuse très concentrée, l'acide phospho-1-molybdique 12 est un complexe avec 12 molécules d'acide molybdique dans l'anion; en solution moins concentrée, il est décomposé en 1 molécule d'acide hexamolybdique et 1 molécule d'acide phospho-1-hexamolybdique; l'équilibre dépend du *p*H et de la concentration du molybdate. L'acide lutéomolybdique est un acide phospho-2-molybdique-18 et est constitué par 1 molécule d'acide hexamolybdique et 2 molécules d'acide phospho-1-hexamolybdique-1; ces acides sont plus sensibles à l'hydrolyse que les dérivés tungstiques analogues. L'acide arsenic-trimolybdique, d'après les P.M. est un acide arsenic-2-hexamolybdique-1 et on peut effectuer sa synthèse à partir de 1 molécule d'acide arsénique et de 1 molécule d'acide arsenic-1-hexamolybdique-1. C'est un complexe très solide et on ne retrouve aucun acide analogue dans les hétéropolyacides du tungstène.

Considérations sur les modèles pour la liaison hydrogène (sur l'exemple de l'association en chaîne de l'acide fluorhydrique); Briegleb G. (*Z. phys. Chem. B.*; 1941, **51**, 9-38). — Les mesures de densité de FH gazeux indiquent une association en supermolécules de divers ordres de grandeur, formées par réactions bimoléculaires suivant le schéma $FH+(FH)_n=(FH)_{n+1}$. Des mesures de diffraction électronique confirment l'existence de telles associations en chaîne, qui en constituent le premier exemple comme pour des corps gazeux. La liaison entre les molécules simples FH n'est pas explicable par les théories quantiques de réso-

nance, ni par l'hypothèse d'une attraction dipolaire pure. On considère $(FH)_n$ comme formé de nF^- et nH^+, en tenant compte des forces de Coulomb, ainsi que de la polarisation. Un modèle imaginé sur la base des distances atomiques données par la spectroscopie rend compte de la valeur de l'énergie de liaison et de sa variation en fonction de la longueur des chaînes. Il fait prévoir un minimum d'énergie potentielle pour une configuration antiparallèle des molécules FH dans la chaîne, qui correspond aux distances atomiques F-F = 2,5 à 2,6 Å; H-F = 0,92 à 0,95 Å, lesquelles sont d'accord avec les valeurs calculées d'après les mesures de diffraction électronique.

Sur la question de la structure de l'oxysulfure de carbone (Remarque sur l'étude de Wagner); Eucken A. et Schafer K. (*Z. phys. Chem. B.*, 1941, **51**, 60-61). — D'après des mesures de dépolarisation de raies du spectre Raman, J. Wagner (*Z. phys. Chem. B.*, 1941, 48, 309), attribuait à la molécule OSC une structure angulaire avec un angle de 152° entre les directions CO et CS. Ce résultat étonnant n'est pas confirmé par le calcul de la chaleur moléculaire, prise dans des conditions où les vibrations normales ne sont pas excitées. D'après des mesures de dispersion d'ultrasons, on calcule comme valeur de la chaleur moléculaire limite environ 5/2 R, ce qui indique une structure linéaire.

Appendice à notre travail « Sur la question de la structure de la molécule OSC »; Eucken A. et Schafer K. (*Z. phys. Chem. B.*, 1942, **51**, 126). — Un argument en faveur de la structure linéaire est que celle-ci correspond à l'absence d'entropie à l'état solide au zéro absolu, alors que le modèle angulaire aurait, d'après les données fournies sur lui par Wagner, une entropie au point zéro de 5 Clusius environ.

Emploi de la méthode au para-hydrogène pour l'étude de quelques questions de constitution de corps organiques; Schwab G. M. et Schwab-Agallidis E. (*Z. phys. Chem. B.*, 1941, **49**, 196-204). — La protoporphyrine est inactive sur la transformation du para-hydrogène et sa structure ne comporte donc pas de forme diradicale. La façon dont se comporte la monobenzanthrone montre qu'elle n'est pas un monoradical. Comme elle possède un nombre impair d'électrons, deux molécules doivent compenser mutuellement leurs spins électroniques, cette association existant également à l'état dissous. L'eau et le nitrobenzène agissent avec la vitesse qu'on peut théoriquement prévoir d'après les moments des molécules. La solution aqueuse de soude agit plus lentement que l'eau, sans doute à raison de la sollicitation des molécules d'eau par les ions.

Mesures de moment dipolaire du chlorure de gallium et de ses combinaisons moléculaires. Sur les recherches relatives aux halogénures et à leurs combinaisons moléculaires. VII; Ulich H. et Heyne G. (*Z. phys. Chem. B.*, 1941, **49**, 284-292). — On prépare Cl_3Ga à partir de Ga et ClH; on forme ses combinaisons moléculaires avec le benzonitrile : $Cl_3Ga.C_6H_5CN$; avec le p-nitrotoluène Cl_3Ga, $C_6H_4(NO_2)(CH_3)$; avec le chlorure de benzoyle : Cl_3Ga. C_6H_5COCl, et on détermine les moments dipolaires dans C_6H_6, CS_2, CCl_4. Les résultats permettent une discussion de la constitution de Cl_3Ga, de son équilibre avec Cl_6Ga_2, ainsi que de la constitution des composés d'addition, mais sans fournir des solutions définitives.

Forces intermoléculaires et diamagnétisme de molécules organiques; van Rautenfeld F. et Steurer E. (*Z. phys. Chem. B.*, 1941, **51**, 39-48). — La susceptibilité magnétique d'alcools, de cétones, d'éthers et d'acides est soit augmentée, soit diminuée par les forces intermoléculaires, comme le montrent les mesures de susceptibilité faites sur des mélanges liquides de ces corps avec des liquides polaires ou non polaires.

Sur le magnétisme des hydracides halogénés; Ehrlich P. (*Z. anorg. Ch.*, 1942, **249**, 219-224). — Mesure de la susceptibilité magnétique des acides fluorhydrique, chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique :

	FH	ClH	BrH	IH
$\chi_{mol} \cdot 10^6$.....	— 8,6	— 22.1	— 32,9	— 47,7

Comparaison de ces valeurs avec celles des ions semblables aux gaz rares correspondants.

Sur les propriétés magnétiques des dihalogénures de titane et de vanadium; Klemm W. et Grimm L. (*Z. anorg. Ch.*, 1942, **249**, 209-218). — Mesure de la susceptibilité magnétique moléculaire des composés ci-dessous à diverses températures :

	— 183°	— 78°	+ 15°
Cl_2Ti.....	850.10⁻⁶	645.10⁻⁶	570.10⁻⁶
Br_2Ti.....	840 —	785 —	720 —
I_2Ti (I).....	850 —	350 —	380 —
I_2Ti (II).....	360 —	1800 —	1790 —
I_2V.....	9400 —	5720 —	4440 —

Il y a diminution du magnétisme ionique du manganèse au titane et des iodures aux chlorures. Considérations sur les volumes moléculaires des dihalogénures des éléments de transition et leur magnétisme.

Influence des substituants fixés sur des atomes de carbone oléfiniques sur les propriétés physico-chimiques des groupes chromophores vinylène et divinylène (Analyse complète des spectres d'absorption. V.); Mertel E. et Hoffmann K. A. (*Z. phys. Chem. B.*, 1941, **50**, 382-402). — Les valeurs des moments dipolaires des nitriles benzylidènemalonique (5,4 D), cinnamylidènemalonique (5,6 D), *p*-diméthylaminobenzylidène malonique (8,4 D) et *p*-diméthylaminocinnamylidène malonique (9,35 D) montrent que les substituants exercent une forte influence sur la répartition des charges électrostatiques dans les groupes vinylène et divinylène. La basicité très faible des nitriles *p*-diméthylaminobenzylidène et *p*-diméthylaminocinnamylidènemaloniques montre que l'influence inductive des substituants se transmet jusqu'au groupe aminé à travers le système de doubles liaisons et le noyau benzénique. L'influence sur la vitesse de réaction d'addition de CH_3I est parallèle à l'influence sur la basicité, le logarithme de cette vitesse étant une fonction sensiblement linéaire du p_H caractéristique. Il n'y a pas de relation simple entre la polarité, la conductivité et la position des bandes d'absorption des chromophores vinylène et divinylène. Le divinylène se comporte comme un chromophore distinct et, non plus que le vinylène, ne constitue pas avec le noyau phénolique un chromophore unique. L'influence des solvants sur la position des domaines d'absorption caractéristiques du chromophore divinylène est à attribuer aux forces de valences secondaires venant du solvant, plutôt qu'à son action comme diélectrique.

L'influence des champs intermoléculaires sur la vibration N-H; Jung G. et Wygasch E. (*Z. phys. Chem. B.*, 1941, **49**, 205-218). — La méthylamine possède une série de bandes d'absorption qui s'étendent jusque dans le visible et sont les harmoniques d'une vibration fondamentale de longueur d'onde 3 μ. Le 3e harmonique (0,8 μ) a pu être mesuré à l'état gazeux, liquide et dissous. Dans les solutions dans l'eau, les alcools méthylique, éthylique, propylique, dans le dioxane et le benzène, le déplacement des fréquences dépend de la concentration. Les solvants se classent, au point de vue de leur influence, dans le même ordre que pour les solutions ammoniacales. L'accroissement de l'abaissement de fréquence avec la concentration est caractéristique du solvant; il est le même pour la méthylamine et NH_3 dans l'eau et les alcools. L'influence du dioxane et du benzène dépasse fortement celle des alcools, qui dépasse celle de l'eau. Ce fait conduit à supposer que dans le dioxane et le benzène l'influence mutuelle des molécules dissoutes NH_3 ou CH_3NH_2 s'étend à de plus grandes distances, tandis que dans les solvants polaires eau et alcools, cette influence est soumise à un fort effet d'écran.

L'excitation par choc de vibrations intramoléculaires dans les gaz et les mélanges de gaz. VIII. Recherche sur l'excitabilité de vibrations normales différentes au moyen de mesures de dispersion de sons; Buschmann K. F. et Schafer K. (*Z. phys. Chem. B.*, 1941, **50**, 73-99). — Des mesures de la dispersion d'ultrasons dans CO_2, NH_3, ON, et $(CH_3)_2O$ révèlent une relation entre les temps de relaxation d'une part, la pression et la fréquence du son d'autre part. On peut alors déterminer quelles vibrations normales sont les plus facilement excitables par choc pour chaque molécule. On reconnaît que les vibrations qui peuvent être excitées par un choc dans la direction de l'axe moléculaire le sont plus facilement que celles qui ne sont excitables que par un choc perpendiculaire à l'axe de la molécule. Sauf pour le cas de ON_2, la variabilité, avec la pression et la fréquence, du produit β_1, du temps de relaxation par la pression, tend à disparaître aux basses températures. L'anomalie pour ON n'est pas expliquée jusqu'ici.

Sur le monoxyde de soufre. IX. Sur la connaissance du spectre d'absorption du monoxyde de soufre; Schenk P. W. (*Z. phys. Chem. B.*, 1942, **51**, 113-119). — L'attribution du spectre de bandes observé à des molécules S, métastables est en contradiction avec les résultats chimiques.

Étude comparative du spectre d'absorption du chlorure de sodium dans l'eau lourde et dans l'eau ordinaire; Doucet J. et Vodar B. (*C. R.*, 1941, **213**, 996-998). — La méthode de spectrophotométrie photographique a été appliquée à des solutions de ClNa dans l'eau bidistillée ordinaire et dans l'eau lourde à 99,2 0/0, de titres 1/2, 3 et 5 mol-g au litre. Les résultats sont les suivants : 1° OD_2 est moins absorbant que OH_2 entre 2.000 et 1.870 Å; 2° A toutes les concentrations, les solutions de ClNa dans OD_2 sont moins absorbantes que les solutions de même titre dans OH_2 : vers 2050 Å, la courbe d'adsorption de ClNa dans OD_2 par rapport à celle de ClNa dans OH_2

est reculée de 10 à 30 Å vers les courtes longueurs d'onde; 3° les effets de température et de concentration observés sont les mêmes pour OD, et OH_2; 4° La bande faible de 2.700 Å attribuée à l'ion Cl_4^- a sensiblement la même place et la même intensité dans les deux séries de solutions. Ces expériences montrent donc qu'on doit tenir compte de l'énergie cinétique des molécules du solvant dans la théorie des spectres des solutions électrolytiques.

Absorption ultraviolette de nitrates métalliques simples et de quelques nitrates doubles à l'état solide; BERTON A. (*C. R.*, 1941, **213**, 653-655). — En établissant les spectres de réflexion de poudres dans l'ultraviolet (4.000 à 2.400 Å) de toute une série de nitrates simples et de quelques nitrates doubles, l'auteur a étudié l'influence de l'élément métallique et de l'eau d'hydratation sur la bande caractéristique du groupement nitrique. La bande, large, a du côté des grandes longueurs d'onde une limite nette qui se situe entre 3.350 et 3.000 Å selon la nature du métal. Cette limite, ainsi que les maxima et minima d'absorption, se trouve décalée vers les petites longueurs d'onde pour les nitrates alcalino-terreux anhydres. Les sels de Ag, Tl, Hg, Cu^{II}, Ce et Fe^{III}, présentent au contraire un décalage de la limite vers les grandes longueurs d'onde. Les nitrates doubles ont des bandes différentes de celles des nitrates constituants.

Spectre d'absorption par réflexion, dans l'ultraviolet, d'oxalates métalliques à l'état solide; BERTON A. (*C. R.*, 1941, **213**, 1001-1003). — Les spectres de réflexion de poudres des oxalates métalliques présentent dans l'ultraviolet une bande d'absorption, relativement étroite, comprise entre 2.500 et 4.000 cm^{-1} avec maximum situé entre 2.450 et 2.600 Å selon la nature de l'élément basique. L'acide oxalique possède une bande large limitée à 2.970 Å vers les grandes longueurs d'onde, avec un maximum peu intense vers 2.660 Å, et une bande étroite limitée vers les grandes longueurs d'onde par le seuil de la bande large et vers les petites longueurs d'onde par un minimum étroit à 2.860 Å. Une série de ces bandes remarquables, étroites, régulièrement espacées et délimitées par des minima d'une largeur de 300 cm^{-1} environ, distants en moyenne de 1.500 cm^{-1}, se retrouvent dans les spectres d'un certain nombre d'oxalates; leur apparition est peut-être liée à des conditions de forte cohésion entre atomes, car les solutions aqueuses ne les fournissent pas. Les oxalates de Ag, Cu^{II}, Hg^{III}, Sn, Pb, Fe^{II}, Ni, Co ont leurs bandes d'absorption décalées vers les grandes longueurs d'onde. L'eau d'hydratation provoque aussi un décalage de 50 à 100 Å vers les grandes longueurs d'onde. Les oxalates doubles présentent des bandes différentes de celles de leurs constituants.

Les coefficients de diffusion des ions chromique et polychromique; JANDER G. et SPANDAU H. (*Z. anorg. Ch.*, 1942, **249**, 65-75). — Établissement des courbes d'extinction dans le visible et l'ultraviolet des solutions d'ions chromique, dichromique et polychromique. Mesure du coefficient de diffusion en fonction du *p*H de la solution. Considérations sur l'hydratation des anions chromiques.

L'absorption dans l'ultra-violet des hydrocarbures polybromés; PESTEMER M. et DUFTSCHMID H. (*Monatsh.*, 1941, **73**, 254-258). — Les auteurs ont déterminé les courbes d'absorption dans l'ultra-violet du 1.2.3-tribromopropane, du 1.2.3.4-tétrabromo-*n*-butane et du 1.2.3.4.5.6-hexabromocyclohexane. En comparant leurs résultats à ceux d'autres auteurs ils constatent que pour une fréquence donnée le coefficient d'extinction croît linéairement avec le nombre d'atomes de brome et pour une valeur donnée du coefficient d'extinction la fréquence décroît quand le nombre d'atomes de brome croît. Des phénomènes analogues se produisent dans le cas des liaisons éthyléniques et des noyaux benzéniques jouant le rôle de chromophores.

Sur la comparaison des spectres des halogénures de nickel et de cobalt à l'état cristallin et à l'état gazeux. (L'influence de la nature de la liaison chimique sur les spectres de sels halogénés de métaux mono- et divalents); BUTKOW K. et WOICIECHOWSKA I. (*Z. phys. Chem. B.*, 1941, **49**, 131-144). — L'étude des spectres d'absorption de Br_2Ni, I_2Ni, I_2Co, entre 7000 et 1900 Å, à l'état gazeux, montre que, dans ces conditions, par suite de la dissociation thermique des sels, les spectres de Br_2 et I_2 libres se superposent à ceux des molécules salines. En particulier dans le cas de I_2Ni, le maximum d'absorption pour la molécule ne peut être déterminé que moyennant l'addition de Ni métallique à la substance. Les maxima d'absorption des sels sont en liaison avec la formation d'atomes d'halogènes libres non excités à partir des molécules (alors que pour des molécules X_2M à faible polarité le maximum d'absorption correspond à la séparation d'atomes d'halogène excités.) Entre 140° et 150°, le spectre d'absorption de la vapeur d'iode saturante comporte un maximum continu à 2670°, qui ne semble pas réductible au système de bandes de Pringsheim et Rosen.

Relations entre l'absorption lumineuse et l'arrangement spatial des agrégats moléculaires; SCHEIBE G., MULLER R. et SCHIFFMANN R. (*Z. phys. Chem. B.*, 1941, **49**, 324-333). — L'absorption lumineuse de molécules de colorants du groupe de la pseudoisocyanine, observée sur les substances formant des couches adsorbées à la surface de cristaux de mica, diffère de celle des solutions par l'apparition d'une nouvelle bande qui ne porte que sur la lumière polarisée dont le vecteur électrique est perpendiculaire au plan des molécules. Ce nouvel état dit de « polymérisation réversible « est observable aussi avec des substances non ionoïdes comme des carbures dérivés du benzanthracène. On observe en outre, avec les colorants du type pseudoisocyanine, un déplacement de la bande d'absorption de polymérisation réversible, observée en couches adsorbées sur mica par rapport à l'absorption en solution aqueuse. On étudie ces déplacements comparatifs en fonction des substituants de la molécule colorante.

Association d'ions et spectre d'absorption. II; VAN HALBAN H. et LITMANOWITSCH M. (*Helv. chim. Acta*, 1941, **24**, 38-44). — Étude des spectres d'absorption entre 500 et 200 mμ de picrates en solution aqueuse avec différents sels (Cl_2Ca, $(ClO_4)_2Ca$, $(ClO_4)_2Mg$, Cl_2Mg, ClLi, CH_3CO_2Li, $(CH_3CO_2)_2Ca$. L'influence spécifique du cathion du sel ajouté déplace les bandes d'absorption proportionnellement aux quantités équivalentes des sels; ceci confirment l'existence de paires d'ions associées. Spectres de l'acide picrique additionné d'acide chlorhydrique en quantité croissante; ils révèlent également un équilibre entre la portion dissociée et la portion non dissociée de la molécule. **Remarques sur la méthode de la spectrographie d'absorption;** *Ibid.*, 44-50. Ces remarques concernent les secteurs employés, les tubes de Baly, les lampes à ultra-violet servant de source. (Allemand.)

Considérations sur la structure des imidoporphyrines en relation avec les phthalocyanines; ENDERMANN F. (*Z. phys. Chem.* A., 1942, **190**, 129-173). — Résumé des modes de préparation des imidoporphyrines; description de leurs spectres d'absorption dans le visible et de ceux de leurs sels de Cu. Discussion des formules à attribuer au groupe des phthalocyanines en tenant compte des résultats précédents.

Sur la structure du 2e harmonique de la vibration CH et l'obtention de l'« équivalent intégral d'extinction » de carbures aliphatiques et aromatiques liquides dans le spectre infra-rouge; SUHRMANN R. et KLEIN P. (*Z. phys. Chem. B.*, 1941, **50**, 23-72). — On utilise un appareil à grand pouvoir séparateur et sans astigmatisme, qui permet d'observer une nouvelle bande d'absorption de l'eau à 2,565 μ et de nombreuses bandes nouvelles du benzène. Par des mesures d'intensité d'absorption sur un grand nombre de carbures, aromatiques, aliphatiques ou mixtes, portant, entre 1 et 1,6 μ, sur le 2e harmonique de la vibration CH et sur la bande CH à 1,4 μ, on met en lumière beaucoup de relations entre la constitution des molécules et la position des bandes ainsi que leur intensité. En particulier, on précise l'influence des groupes CH_2, CH_3, des substituants négatifs, des ponts oxygène et des groupes CO. Le calcul de la surface comprise entre la bande considérée et l'axe des abscisses permet de déterminer l'« extinction intégrale » par liaison CH appelée « équivalent intégral d'extinction », qui est une mesure de la probabilité d'excitation de la bande. On constate, par ailleurs, qu'une diminution du volume moléculaire par cyclisation ou isomérisation augmente l'intensité du 2e harmonique de la vibration CH.

L'attribution des bandes électroniques dans les spectres de solutions. V. Absorption lumineuse de composés azoïques et diazoïques aliphatiques et aromatiques; KORTUM G. (*Z. phys. Chem. B.*, 1941, **50**, 361-381). — Les spectres des azoïques et diazoïques, particulièrement sensibles aux changements dans la constitution, se prêtent à la détermination de la part de chaque structure mésomérique limite dans l'absorption. On a mesuré la position et l'intensité des bandes pour les substances suivantes en solutions aqueuses ou alcooliques : diméthylnitramide, diméthylnitrosamine, azométhane et son cathion, azobenzène et son cathion, azoxybenzène, *p*-di-méthylamino-azobenzène, *p*, *p*'-bisdiméthylamino-azobenzène, *p*, *p*-bisdiméthylamino-azoxybenzène et leurs cathions, tétraméthyltétrazène et son cathion, anion azodicarboxylique, diazométhane, ester diazoacétique et acide diazosulfanilique. Dans la mesure où l'attribution des bandes est possible, la répartition des formules limites est d'accord avec le comportement chimique des molécules, par exemple leur basicité.

Spectres d'absorption infrarouges et modes de vibration de thiosulfates. Modes de vibration et structure du groupement SO_3 dans ces sels et dans quelques autres sels métalliques; DUVAL R. et LECOMTE J. (*C. R.*, 1941, **213**, 998-1000). — On peut attribuer aux thiosulfates comme aux sulfates une structure tétraédrique, avec l'atome de S hexavalent placé au centre de gravité, l'autre, bivalent, placé à l'un des sommets. En admettant que la molécule possède un axe ternaire, perpendiculaire au plan des trois atomes O, on prévoit six vibrations distinctes, toutes actives en absorption et diffusion, et qui se déduisent des quatre vibrations distinctes

du groupement SO_4. Un tableau relatif aux spectres d'absorption de poudres d'une dizaine de thiosulfates, aux spectres de réflexion de trois thiosulfates et aux spectres de diffusion du thiosulfate et du dithionate de Na, permet l'attribution immédiate de quatre modes de vibration; celle de deux autres est discutée. Quatre vibrations, qu'on retrouve dans les sulfites et les dithionates, représentent les vibrations du groupement SO_3. La concordance entre les spectres d'absorption et de diffusion conduit à attribuer à l'ion SO_3 une structure pyramidale, qui se retrouve d'ailleurs dans l'état liquide de l'anhydride SO_3.

Effet de la température et de la dilution sur le spectre d'absorption de l'acide nitrique dans le proche infrarouge. Associations entre acide nitrique et composés oxygénés; DALMON R. (*C. R.*, 1941, **213**, 782-785). — NO_3H pur à 100 0/0 présente deux bandes ν (OH) qui ne sont pas nettement séparées: en changeant les conditions expérimentales on peut passer de l'une, ν (OH)*vl*, à l'autre, ν(OH)*s*, de façon continue. La variation de température permet de mettre en évidence deux composantes dans la bande 3 ν(OH) située vers 1,017 μ: l'une d'elle, 3ν(OH)*vl*, vers les courtes longueurs d'onde se comporte comme 3 ν(OH)*v* des alcools, l'autre, vers les grandes longueurs d'onde, se comporte comme 3 ν(OH)*s*; les résultats sont à rapprocher de ceux qu'on obtient avec l'eau, la glycérine, le lactate d'éthyle, etc. L'existence de ces deux composantes est confirmée par l'examen des solutions de NO_3H pur dans CCl_4 ou dans $CHCl_3$ où l'acide est fortement dissocié: la composante 3 ν(OH)*vl* se déplace vers les courtes longueurs d'onde sous l'influence de la dilution ou d'une élévation de température. Enfin l'étude des spectres des mélanges NO_3H-éther et NO_3H-dioxane met en évidence la disparition de 3 ν(OH)*vl* (tout comme pour les alcools), ce qui confirme la fixation de l'hydrogène de NO_3OH par les valences supplémentaires de l'oxygène de l'éther ou du dioxane.

Les spectres Raman des chlorure, bromure et iodure d'aluminium liquides et solides; GERDING H. et SMIT E. (*Z. phys. Chem. B.*, 1941, **50**, 171-193). — La détermination de l'état de polarisation des raies Raman de Cl_3Al liquide montre que 3 raies sont certainement polarisées et 4, peut-être 5 dépolarisées. Ces observations s'accordent le mieux, parmi les divers modèles de structure de molécules simples ou doubles, avec un modèle de molécule double Cl_6Al_2, de symétrie D_{2h}, correspondant à 2 atomes Al tétraédriques ayant une arête commune. Ce modèle permet d'ordonner les fréquences des neuf vibrations normales actives en Raman. La grande analogie des spectres de Br_3Al et I_3Al avec celui de Cl_3Al conduit à admettre pour ces 2 corps la même structure. L'analogie des spectres du bromure et de l'iodure solides avec ceux des liquides correspondants fait penser qu'à l'état solide, ces substances ont un réseau formé des mêmes molécules doubles. Pour Cl_3Al, la différence des spectres Raman à l'état liquide et à l'état solide est plus grande: la suite des raies subsiste mais les fréquences sont abaissées. Lors du passage à l'état solide, la structure des molécules doubles est probablement conservée, le déplacement des fréquences étant attribuable à l'augmentation des influences électrostatiques entre molécules voisines.

Étude par effet Raman d'un complexe molybdomalique; THEODORESCO M. (*C. R.*, 1942, **214**, 169-171). — Le spectre Raman de l'acide malique (écrit conventionnellement MH_2) rappelle celui de l'acide tartrique: la bande du groupement carboxyle C = O est nette, avec maximum à 1720 cm^{-1}. Le dimolybdate d'ammonium 4 MoO_3, 2 M.(NH_4), 5 OH_2 présente au complet en solution aqueuse le paquet caractéristique de raies de l'acide molybdique soluble ou acide métamolybdique. Par contre, la bande due aux oscillations du groupe carboxyle de l'acide malique semble reculée de 1621-1720 cm^{-1} à 1570-1670 cm^{-1}: la structure asymétrique $-C\lessdot^{O}$ de l'acide semble passer à la structure symétrique $-C\lessdot^{O}_{O}>O$ reliée au groupe 4 MoO_3 dans le complexe. Dans les cristaux le spectre ne peut être repéré, à l'exception du paquet caractéristique de raies de MoO_3; on retrouve la fréquence 853 cm^{-1} du groupe tétra ou métamolybdique, mais la raie symétrique, polarisée de 941 cm^{-1}, semble accompagnée de deux raies fines 909 et 882 cm^{-1} environ.

Recherche spectroscopique de l'association dans les alcools primaires normaux; KREUZER J. et MECKE R. (*Z. phys. Chem. B.*, 1941, **49**, 309-323). — Au moyen d'un nouveau spectrophotomètre photoélectrique dont le seuil de contraste est inférieur à 1 0/00, on mesure l'absorption de la bande étroite OH de longueur d'onde λ = 9680 Å, avec le méthanol, l'éthanol, le *n*-propanol, le *n*-butanol, en solution dans CCl_4, à des concentrations diminuant jusqu'à 0,01 mol/l. Pour des concentrations variant dans un rapport pouvant aller de 1 à 1.000, on retrouve la loi de variation de l'association avec la dilution déjà établie pour le phénol: $k = \alpha c/(1-\sqrt{\alpha})$ (où c est la concentration et α la fraction des molécules engagées dans une association), avec cependant des écarts systématiques dus sans doute au caractère polaire de l'association dans les alcools.

Études sur l'effet Raman. CXXVIII. Acide oxalique; KAHOVEC L., KOHLRAUSCH K. W. F. et WAGNER J. (*Z. phys. Chem. B.*, 1940, **49**, 145-155). — On a déterminé de nouveau les spectres Raman des deux formes cristallisées α et β de l'acide oxalique anhydre et on les a comparés entre eux et à celui du dihydrate cristallisé, dont ils sont très différents. Le spectre de la forme anhydre β comporte 4 fréquences entre 2600 et 3100 cm^{-1}, celui de la forme α deux fréquences 3100 et 3260, toutes ces fréquences étant attribuables vraisemblablement aux vibrations ν (OH) des ponts O-H-O. L'ensemble des résultats, compte tenu des mesures connues relatives aux spectres infrarouges et à l'analyse rœntgénographique ne permettent pas une compréhension d'ensemble satisfaisante. — **Id. CXXIX. Composés azotés. XIX. Amides d'acides dicarboxyliques et substances apparentées;** KAHOVEC L. et WAGNER J. (*Z. phys. Chem. B.*, 1941, **49**, 156-162). — On détermine et compare les spectres Raman des substances cristallisées suivantes: oxamide, amides malonique et succinique, acide oxamique et ses esters méthylique et éthylique, anhydride succinique, succinimide, allantoïne, oxalylurée. On discute l'attribution des fréquences $\delta(NH_2)$ et $\nu(NH_2)$ et le spectre de chaîne de l'acide oxamique et de l'oxamide en relation avec l'analogie de leurs spectres avec ceux de l'acide oxalique et de O_4N_2.

Études sur l'effet Raman. CXXX. Composés azotés XX. tétranitrométhane; KOHLRAUSCH K. W. F. et WITTEK H. (*Z. phys. Chem. B.*, 1941, **49**, 163-169). — Les mesures du spectre du tétranitrométhane renouvelées avec un appareillage à grande dispersion ont confirmé et précisé les résultats de Médard. Les conditions de polarisation s'interprètent le mieux par la structure $C(NO_2)_4$ appartenant au groupe de symétrie S_{4v}. Le spectre Raman est le même à l'état cristallisé et en solution dans CCl_4.

Études sur l'effet Raman. CXXXII. Substances azotées. XXI. Contribution à la question de la structure de l'acétamide et de ses dérivés; KAHOVEC L. et KNOLLMÜLLER K. (*Z. phys. Chem. B.*, 1941, **51**, 49-59). — Détermination des spectres Raman de l'acétamide dans ses combinaisons moléculaires avec divers sels, dans les chlorhydrates ClH, CH_3CONH_2 et ClH, $2CH_3CONH_2$, et dans les combinaisons métalliques $CH_3CONHNa$, $(CH_3CONH)_2Hg$, ainsi que de celui de $(H.CONH)_2Pb$, ces corps étant étudiés à l'état solide.

Études sur l'effet Raman. CXXXIII. Substances azotées. XXII. Chloro- et bromopicrine. Trichloracétamide; WITTEK H. (*Z. phys. Chem. B.*, 1942, **51**, 103-112). — Après détermination des spectres Raman de la bromopicrine, du trichloracétate de potassium, de la trichloracétamide et de la chloropicrine et mesures de polarisation pour les deux premiers corps, 13 des 15 formes de vibration du système $X_3C.NO_2$ peuvent être attribuées aux fréquences observées. Le substituant NO_2 ne détruit pas la symétrie C_{3v} du groupe X_3C. La raie supplémentaire qui, pour $Cl_3C.NO_2$ existe dans le domaine des fréquences élevées manque pour Br_3CNO_2. Les spectres de $Cl_3C.CO.NH_2$ et de l'ion $(Cl_3C.CO_2)^-$ sont très analogues à celui de $Cl_3C.NO_2$ en ce qui concerne la répartition des fréquences, celui de l'ion trichloracétique différant par les conditions de polarisation.

Études sur l'effet Raman. CXXXIII. Dérivés du benzène. XV. (Dérivés monosubstitués du benzène, polarisation); WITTEK H. (*Monatsh*, 1941, **73**, 231-241). — Étude de l'état de polarisation des raies des spectres Raman des dérivés monosubstitués du benzène C_6H_5X où X représente NH_2, OH, F, CH_3, SH, CL, Br ou I.

Études sur l'effet Raman. CXXXIII. Dérivés du benzène. XV. (Benzènes monosubstitués, conditions de polarisation); WITTEK H. (*Anzeiger*, 1940, **77**, 85-86). — **Études sur l'effet Raman. CXXXI. Dérivés du benzène. XVI. (Benzène et dérivés monosubstitués);** KOHLRAUSCH K. F. W. et WITTEK H. (*Monatsh.*, 1941, **74**, 1-24). — Les auteurs ont étudié avec un spectrographe à haute dispersion les spectres Raman du benzène et des dérivés C_6H_5X où X représente NH, OH, F, CH_3, SH, Cl, Br, I. Ils comparent leurs résultats à ceux antérieurement obtenus et les interprètent par les différentes vibratibns possibles du noyau benzénique.

Mesures de polarisation pour les raies Raman les plus importantes du paraldéhyde et de l'acétaldéhyde liquides; GERDING H., NIJVELD W. J. et RYNDERS G. W. A. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1941, **60**, 25-28). — Le degré de dépolarisation des raies Raman les plus importantes du paraldéhyde et de l'acétaldéhyde liquides a été déterminé à l'aide de l'appareil déjà décrit par les auteurs. On a discuté pour ces deux molécules la relation entre un certain nombre de fréquences Raman et les oscillations des molécules.

(Allemand.)

Sur la connaissance des chaleurs moléculaires des vapeurs organiques. I. Procédé de mesure et résultats provisoires; EUCKEN A. et SARSTEDT B. (*Z. phys. Chem. B.*, 1941, **50**, 143-170). — Application de la méthode du courant gazeux de Blackett, Henry et Rideal (*Proc. roy. Soc. London* A., 1930, **126**, 319), adaptée pour les mesures sur les vapeurs, et améliorée pour augmentation de la précision. Pour le benzène, la variation de C_p avec la température correspond à celle qu'on peut déduire des vibrations normales de la molécule. Pour Cl_4C, en raison de l'anharmonicité des vibrations, les valeurs de C_p surpassent d'environ 1 cal/mol celles qu'on calcule au moyen de la formule de Planck. Pour les carbures aliphatiques C_4H_{12} à C_7H_{16} les chaleurs moléculaires dépassent, à 180° C, de 3,5 à 7 cal. les valeurs expérimentales indiquées jusqu'ici dans la documentation, et sont, au contraire inférieures aux valeurs théoriques prévues par la théorie de Pitzer (*J. Chem. Physics*, 1940, **8**, 711), de 1 cal. pour les carbures normaux et de 2 cal. pour les homologues-iso.

CONSTANTES PHYSIQUES — CHANGEMENTS D'ÉTAT

Réalisation expérimentale de la fusion du graphite sous une pression d'argon de 11.500 kg/cm². Détermination du point triple et établissement du diagramme d'état provisoire du carbone solide, liquide et gazeux; BASSET J. (*Brennstoff Ch.*, 1942, **23**, 127-135, cf. *Chimie et Industrie*, 1941, **46**, 7-19).

Une nouvelle loi des tensions de vapeur; DUCLAUX J. (*C. R.*, 1941, **212**, 674-675). — La loi des tensions de vapeur a été exprimée sous une forme ne contenant que deux constantes arbitraires (*Ibid.*, 1941, **212**, 482). Mais l'une de ces constantes A peut être calculée *a priori* si l'on tient compte que, dans tous les cas étudiés, F tend vers —1 pour une température exactement égale à la moitié de la valeur de la température au point triple. La loi ne contient donc plus qu'une seule constante arbitraire C et l'ensemble de la courbe des tensions de vapeur peut se déduire des coordonnées de 3 points, par exemple point critique, point triple et point d'ébullition sous la pression atmosphérique.

Tension de vaporisation et tension de sublimation; DUCLAUX J. P. E. (*C. R.*, 1942, **214**, 78-80). — La formule qui donne la variation de la tension de vapeur d'un liquide en fonction de la température a été appliquée à la représentation de la tension de sublimation et l'auteur a trouvé en effet qu'elle peut être considérablement étendue du côté des basses températures. Une transformation algébrique de la formule initiale lui a permis de calculer les tensions de sublimation de OH_2, CO et CO_2 et les valeurs qu'il a trouvées sont en bon accord avec les valeurs expérimentales.

Examen des systèmes condensés. III. Propriétés de vapeurs saturées de OH_2, NH_3, $ClCH_3$ et CO_2; TSENG T. P., FENG S. K., CHENG C. et BAND W. (*J. Chem. Physics*, 1940, **8**, 20-23). — On trouve que la méthode d'étude précédemment décrite par Band W. (*J. Chem. Physics*, 1939, **7**, 324 et 1939, **7**, 927) donne une théorie satisfaisante des courbes de pressions de vapeurs saturées dans les domaines qui ne sont pas trop proches du point critique. Des courbes sont données pour PV/NkT et pour les surfaces d'énergie dans les cas de OH_2, NH_3, $ClCH_3$ et, CO_2. Dans le cas de OH_2 il reste une différence appréciable dans les courbes pour les faibles valeurs de T/T_c. On suppose que ceci peut être changé en tenant compte de la petite taille des groupes compris dans l'équilibre vapeur liquide; la surface d'énergie d'un groupe peut différer de celle du liquide. Un calcul de la taille moyenne des groupes est donné.

Recherches sur l'état critique. VI. La courbe de tension de vapeur du naphtalène jusqu'au point critique; SCHROER E. (*Z. phys. Chem. B.*, 1941, **49**, 271-278). — Description d'un appareil qui permet de déterminer toutes les données critiques en une seule série de mesures, même aux températures et pressions élevées. Résultats pour la naphtaline : $T_{crit.}$ (optique) = 751,5 °K ; $T_{crit.}$ (d'après isothermes) : 753 °K ; $p_{crit.}$ 42 kg/cm²; D_{crit} = 0,314 g/cm³; écart à l'état de gaz parfait : $\frac{R.T_{crit}}{p_{cr.}.v_{cr.}}$ = 3,725, valeur voisine de celle des autres substances dites normales.

PHYSIQUE CRISTALLINE

L'effet Raman et le pivotement des molécules dans les cristaux. Théorie générale et vérification expérimentale dans le cas de naphtalène; KASLER A. et ROUSSET A. (*J. Physique*, 1941 (8), **2**, 49-62). — Les raies de faible fréquence découvertes par Gross et Vuks (*Nature*, 1935, **135**, 100, 431 et 998) dans le spectre de la lumière diffusée par les cristaux organiques sont dues à des pivotements cohérents des molécules de cristal. Les auteurs calculent l'état de polarisation et l'intensité des vibrations diffusées par les molécules pivotantes d'un cristal.

La transformation rétrograde. III; SMITS A. (*Z. phys. Chem. B.*, 1941, **49**, 126-130). — La transformation rétrograde observée sur $BrND_4$, retour à la forme cubique après passage à la forme quadratique, est l'objet d'une nouvelle représentation thermodynamique graphique qui montre que des phénomènes intéressants doivent être observés également dans le domaine des hautes pressions.

Le phénomène de l'hystérésis; SMITS A. (*Z. phys. Chem. B.*, 1941, **51**, 1-8). — Application de la théorie de la complexité à l'explication de l'hystérésis des transformations des formes quadratique et cubique de $BrNH_4$ à —58°35 C ou —58°,50 suivant le sens, et vers —110°C.

Sur les états intermédiaires dans les changements de modifications et l'influence catalytique de gaz étrangers sur ces processus; HÜTTIG G. F. (*Angew. Chem.*, 1940, **53**, 35-39). — On mesure diverses propriétés (volume moléculaire, volume apparent, hygroscopicité, perte à la calcination, solubilité) de poudres de substances susceptibles de passer d'une modification cristalline à une autre, comme anatase —> rutile, $O_3Al_2\gamma$ —> $O_3Al_2\alpha$, qui ont été chauffées à diverses températures, au-dessous et au-dessus du domaine de température dans lequel se fait la transformation cristalline décelée par roentgénographie. Les courbes représentatives de ces propriétés montrent des changements commençant avant la température de transformation cristalline; en particulier, on décèle souvent des maxima un peu avant cette température. Ces changements préalables sont localisés à la surface du solide. Les courbes ont des allures différentes si le chauffage est effectué dans des gaz différents, par exemple dans l'air et dans ClH. Ainsi ClH accélère la formation de la modification stable de O_3Al_2 et gêne plutôt la modification de O_3Ti. En ce qui concerne en particulier la diminution de la solubilité de O_3Al_2 dans ClH 4 *n*, les gaz se classent en trois groupes de catalyseurs d'efficacité décroissante.

La structure dispersée des systèmes solides et son fondement thermodynamique; VI. Emploi de l'équation de Gibbs-Thomson pour les cristaux; BALAREW D. (*Koll. Z.*, 1942, **98**, 43-45). — L'équation de Gibbs-Thomson s'applique à des cristaux idéaux et ne coïncide pas avec les fondements thermodynamiques de la théorie de l'auteur qui concerne des cristaux réels.

Corrélation entre les franges au voisinage de la discontinuité K d'absorption des rayons X et la conductibilité électrique dans l'hématite, la magnétite et la pyrite; KURYLENKO C. (*C. R.*, 1942, **214**, 271-274). — A partir des spectres d'absorption K de lames minces (18 à 25 μ) d'hématite, de magnétite et de pyrite, l'auteur construit un tableau mettant en regard les valeurs énergétiques et les conductibilités électriques, et d'après lequel il semble qu'on doive attribuer la grande conductibilité de ces minéraux aux valeurs énergétiques élevées que possèdent leurs électrons de valence.

Sur le mécanisme de la luminescence des substances phosphorescentes cristallines; MÖGLICH Fr. (*Angew. Chem.*, 1940, **53**, 54-56). — Exposé des résultats récemment acquis sur le sujet.

Sur la cristalloluminescence du chlorure de sodium; RACZ C. (*C. R.*, 1941, **212**, 604-607). — La précipitation de ClNa par ClH s'accompagne d'une émission de rayonnement ultra-violet dont la cinétique a pu être suivie en traçant les courbes représentant en fonction du temps le nombre total des décharges obtenues, c'est-à-dire, à une constante près, le nombre total des photons émis. Le phénomène comporte une période d'induction, une période de vitesse d'émission constante et une période de saturation. L'existence d'une période d'inertie semble prouver que la présence des cristaux est nécessaire à la production de la luminescence, mais d'autre part la saturation, qui peut être suivie d'une nouvelle émission par apport d'une quantité massive de solution, semble attribuer à ces mêmes cristaux un rôle inhibiteur. Quoiqu'il en soit le phénomène du rayonnement ne peut être expliqué par la seule sursaturation.

Sur le vieillissement des précipités de ClNa; RACZ C. (*C. R.*, 1942, **214**, 30-31). — Les cristaux de ClNa présentent sur le phénomène de cristallo-luminescence de ce sel deux effets antagonistes (*Ibid.*, 1941, **212**, 604). De nouvelles expériences montrent que les cristaux fraîchement précipités

renforcent la luminescence parce qu'ils sont encore le siège de transformations structurales superficielles et comportent des germes à une dimension non complètement développés dont la rencontre sur la lisière d'un plan réticulaire en voie de croissance produirait le processus d'excitation expliquant le phénomène de cristallo-luminescence. Le vieillissement du cristal serait dû à la disparition de ces germes.

Sur la constitution des cristaux métalliques; GRAF L. (*Z. Elektrochemie*, 1942, **48**, 181-210).

La structure cristalline de quelques oxychlorures et oxybromures de cadmium et de bismuth; SILLEN L. G. (*Z. anorg. Chem.*, 1941, **246**, 331-346). — On a fait réagir ClOBi, Bi_2O_3 et OCd, ce dernier étant en excès, dans des tubes fermés, à diverses températures et en l'absence complète d'eau. Après l'opération, l'excès de chlorure de cadmium a été éliminé par lavage à l'eau. On a traité de la même façon un mélange de BrOBi, Bi_2O_3 et OCd. On a alors déterminé, à l'aide des rayons X, par la méthode des poudres, la structure cristalline des différentes phases obtenues dans ces opérations.

Recherches sur la structure des noirs de carbone au moyen des rayons X et du microscope électronique; VAN ARDENNE M. et HOFMANN U. (*Z. phys. Chem. B.*, 1941, **50**, 1-12). — Les déterminations roentgenographiques de la grosseur des cristaux et les mesures de pouvoir adsorbant de variétés finement cristallisées de charbon montrent que les pouvoirs adsorbants médiocres correspondent à une agrégation secondaire compacte des cristaux, et les pouvoirs adsorbants élevés à une agglomération lâche. Cette agrégation secondaire compacte ou lâche est visible par l'examen des noirs de carbone au microscope électronique; cet examen fournit, pour les grosseurs cristallines, des valeurs analogues à celles que donne la roentgenographie.

Relations entre silicates, phosphates et sulfates; KLEMENT R. (Exposé à la 46e réunion de *Deutschen Bunsen Gesellschaft e. V.*, 10-12 juillet 1941) (*Z. Elektrochemie* 1941, **47**, 843-844). — Rappel des isotypies, isomorphies et analogies de formes cristallines de sels mixtes divers contenant les groupements PO_4, SiO_4, SO_4, tant pour certaines formes de basse température que pour des formes de haute température.

Étude des sulfures de molybdène; MERING J. et LÉVIALDI A. (*C. R.*, 1941, **213**, 798-800). — La décomposition thermique du sulfomolybdate d'Am donne à 1.000° le sulfure S_2Mo et aux températures inférieures des sulfures contenant un excès de S d'autant plus fort que la température est plus basse. L'étude des diagrammes de rayons X montre que le sulfure artificiel S_2Mo a une structure identique à celle de la molybdénite naturelle et que les autres sulfures donnent des phases homogènes correspondant encore à cette structure mais fortement distordue. La distorsion de la structure se manifeste par la disparition progressive mais non uniforme des raies de diffraction et par l'accroissement de la diffusion voilant le film. Le paramètre c de la maille hexagonale croît légèrement avec la teneur en S tandis que le paramètre a = 3,15 Å reste constant. La composition variable des sulfures de Mo suggère l'hypothèse d'une structure lacunaire analogue à celle de SFe, hypothèse confirmée par les mesures de densité et qui s'accorde également avec la manière dont varient les intensités relatives des raies (0001).

La structure cristalline du siliciure de thorium Si_2Th; BRAUER G. et MITIUS A. (*Z. anorg. Ch.*, 1942, **249**, 325-339). — Préparation du siliciure Si_2Th par le procédé d'Hönigschmid (*Mh. Chem.*, 1907, **28**, 1017); on fait réagir dans un creuset d'alumine, à 1100° dans le vide, un mélange d'aluminium (99,99 0/0), de thorium (99,5 0/0) et d'alliage silicium-aluminium (Al : 86,58 0/0, Si : 13,03 0/0); le régule obtenu est traité par l'acide chlorhydrique et la potasse dilués pour enlever l'excès d'aluminium.

Le siliciure est en lamelles quadratiques à éclat métallique, de densité 7,63 au pycnomètre.

Système cristallin quadratique à corps centré : a = 4,126 Å et c = 14,346 Å avec 12 atomes (8 + 4) dans la maille élémentaire; densité rontgœnographique 7,79.

Comparaison entre le siliciure de thorium et les autres disiliciures; sa structure n'offre guère de parenté avec celle du siliciure Si_2Ti et ne peut être utilement comparée à celle de Si_2Zr encore insuffisamment connue.

Sur la connaissance de la modification de haute température de la cellulose (Cellulose IV); HESS K. et KIESSIG H. (*Z. phys. Chem. B.*, 1941, **49**, 235-244). — Des échantillons cellulosiques dont le réseau est détruit au moulin vibreur donnent par chauffage à 200° dans l'eau ou le glycérol une modification de la cellulose (cellulose IV) dont le réseau est le même que celui du produit de transformation obtenu par Hutino et Sakurada (*Naturwiss.*, 1940, **28**, 577) par traitement de fibres de cellulose mercerisée dans l'eau ou le glycérol à 250°. Cette modification n'existe pas dans les celluloses naturelles.

L'influence du phénomène de broyage sur les propriétés des polymères élevés (cellulose et polystyrol) et les modalités de son action; HESS K., STEURER E. et FROMM H. (*Koll. Z.*, 1942, **98**, 148-159). — Les auteurs passent en revue les variations, lors du broyage, de la taille et de l'aspect des particules (recherches au moyen du microscope ordinaire et électronique), de la maille élémentaire (diagrammes de rayons X), des isothermes d'adsorption, des temps de réaction (avec ClH par exemple), de l'aptitude à gonfler dans l'eau, de la viscosité. Ils mesurent le coefficient de t de la diminution de viscosité due au broyage.

Sur le gonflement et le mécanisme de dissolution de fibres de xanthogénate de cellulose. IV.; SCHRAMEK W. (*Z. phys. Chem. B.*, 1941, **50**, 298-304). — La disparition des interférences Roentgen lors de la dispersion de xanthogénate de cellulose dans la soude diluée a son analogue dans le gonflement de la cellulose régénérée dans la soude à 9-9,5 0/0. Dans le premier cas comme dans le second, il ne doit donc pas y avoir destruction de l'orientation moléculaire, de sorte que la disparition des interférences Roentgen n'est pas une indication sûre de la dispersion à l'état moléculaire.

La constitution micellaire de la cellulose et de ses dérivés; KRATKY O. (*Angew. Chem.*, 1940, **53**, 153-162). — Exposé, fait le 2 mai 1939, à la section de Karlsruhe du V. D. Ch., sur les conceptions actuelles relatives à la structure micellaire des fibres cellulosiques naturelles, les processus de dissolution de la cellulose et de ses dérivés et de reprécipipitation des solutions cellulosiques, avec rappel des travaux récents sur la question.

La structure supermoléculaire de l'hydrate de cellulose. L'introduction des micelles en lamelles dans la théorie des processus de déformation; BAULE B., KRATKY O. et TREER R. (*Z. phys. Chem. B.*, 1941, **50**, 255-297). — En considérant les processus de précipitation qui peuvent intervenir à partir d'une solution moléculairement dispersée de cellulose, compte tenu des propriétés caractéristiques des molécules filiformes, on se représente la structure de l'hydrate de cellulose comme comportant des domaines cristallins (micelles) et des domaines amorphes, embrassés dans un réseau formé par les molécules filiformes ordinaires. Les résultats roentgénographiques relatifs aux domaines cristallins résultant de déformations ne s'accordent pas bien avec l'hypothèse de micelles en bâtonnets, mais plutôt avec celle de micelles en lamelles allongées, qui justifie, en particulier, la différence des vitesses d'orientation, par laminage, des plans A_a (orientation rapide) et A_s (orientation lente). Cette hypothèse explique également bien la marche de l'orientation dans des fils d'hydrate de cellulose de divers degrés de gonflement, lors de l'allongement et la différence des vitesses d'orientation des plans A_a et A_s dans des fils étirés à l'état sec. Elle permet de comprendre les limites d'allongement possible à l'état sec et à l'état gonflé au maximum, ainsi que le « dégonflement par étirement », si on admet une torsion du réseau micellaire.

La structure supermoléculaire de la cellulose; KRATKY O. (*Koll. Z.*, 1942, **98**, 170-172). — Discussion de l'état de dispersion de la cellulose dans des solutions de xanthogénate. Les phénomènes qui suivent la déformation des fils d'hydrate de cellulose dans différents stades de gonflement sont expliqués presque quantitativement en supposant l'existence de micelles ayant la forme de feuillets. Rapport entre la dispersion et la déformation des molécules en feuillets.

Science et technique dans les recherches sur la cellulose; LOBERING J. (*Koll. Z.*, 1942, **98**, 186-191). — Conférence sur les travaux modernes concernant le degré de polymérisation, l'alcalinisation, l'influence du broyage, l'action de S_2C sur les alcalicelluloses.

Structure et réactivité de la cellulose; ULMANN M. (*Koll. Z.*, 1942, **98**, 160-164). — Comparaison des réactions caractéristiques de cellulose de diverses provenances, et dont on connaît le diagramme de rayons X. Réaction de la cellulose avec ClH; la vitesse de réaction dépend essentiellement de la structure de la cellulose envisagée.

Quelles conclusions peut-on déduire de la microscopie électronique sur la structure des fibres de celluloses? WERGIN W. (*Koll. Z.*, 1942, **98**, 131-141). — La microscopie électronique a confirmé la structure en fibrilles et l'existence de micelles constituant ces fibrilles; disposition de ces micelles.

L'influence de la structure morphologique et de la structure moléculaire de la cellulose sur le phénomène de viscosité; JUNG K. P. (*Koll. Z.*, 1942, **98**, 192-199). — Variation avec la concentration de HONa employée pour traiter la cellulose et avec le temps, de la viscosité de cellulose native ayant une structure en fibre, de cellulose blanchie, de coton blanchi, de cellulose native n'ayant pas la structure de fibre. Effet du broyage qui ne détruit pas la structure cristalline de la cellulose, comme l'ont montré les spectres de rayons X.

Cellulose soluble dans l'eau; LIESER T. (*Koll. Z.*, 1942, **98**, 142-148). — La cellulose traitée par le tri-tétraéthyl-trixanthogénate d'ammonium fournit un tri-dérivé dans lequel les hydroxyles sont substitués par des restes lourds de molécules et qui est légèrement soluble dans l'eau (1 0/00), ce qui pouvait être prévu théoriquement d'après les propriétés de structure précédentes. On peut précipiter la cellulose ainsi dissoute de ses solutions au moyen de $(HO)_4Cu$ en présence de NH_3 sous forme d'un complexe cellulose-hydroxyde cuivrique. La « cellulose soluble » a une structure supermoléculaire.

La structure de gels de fibres synthétiques faites à partir de cellulose régénérée. I.; HUBERT E., MATTHES A. et WEISBROD K. (*Koll. Z.*, 1942, **98**, 173-180). — La fibre fraîchement coagulée encore humide est très volumineuse et est constituée par de la cellulose enfermée entre des capillaires remplis d'eau; la somme des volumes des capillaires n'a pas une valeur constante; elle mesure le gonflement. Par action simultanée d'agents gonflants et précipitants (lessive de soude alcoolique ou saturée de sel de Glauber), la valeur de gonflement diminue. Le gel constitué par la fibre est instable. Le séchage amène une diminution irréversible du pouvoir de gonflement dans l'eau; même phénomène lorsqu'on traite la fibre par de la vapeur d'eau saturante ou NH_3. On appelle synerèse ce phénomène lorsqu'on renouvelle plusieurs fois le traitement et qu'on obtient une valeur limite du gonflement.

La double réfraction par étirement de fils de cellulose isotropes orientés; HERMANS P. H. (*Koll. Z.*, 1942, **98**, 62-68). — La double réfraction augmente d'autant plus vite en fonction du degré d'étirement que le degré de gonflement est plus élevé, pour des fibres qui ont été plongées dans une solution gonflante (xanthogénate, alcalis). Détermination comme référence du degré d'étirement des fils à sec et variation de la double réfraction avec le degré d'étirement. La comparaison des résultats de mesures de gonflement et de diagrammes de rayons X montre que la double réfraction à l'état sec n'est pas toujours une mesure significative pour l'orientation. Discussion de travaux récents sur l'orientation de fibres, la double réfraction et l'anisotropie. — **Variation de la fonction double réfraction-étirement pour des fils isotropes de cellulose par variation de leurs conditions de préparation;** ID. (*Ibid.*, 1942, **98**, 69-70). Le comportement optique de fils isotropes à 4 0/0 de viscose étirés après gonflement présente les mêmes rapports avec les phénomènes observés sur les autres fils à 8 0/0 de viscose que ceux qui ont été constatés dans les études d'anisotropie de gonflement. Mise en train d'expériences montrant l'influence des conditions de préparations sur les propriétés de fils isotropes.

Sur la cellulose et ses dérivés comme « liquides à structure fixée »; UEBERREITER K. (*Z. phys. Chem. B.*, 1940, **48**, 197-218). L'existence d'un domaine de températures où les temps de relaxation sont très grands se manifeste, pour des substances macromoléculaires comme pour les liquides solidifiés sans cristallisation, au passage, par refroidissement, au-dessous d'une température de changement apparent du coefficient de dilatation. Ces substances macromoléculaires solides, ont été nommées par l'auteur « liquides à structure fixée ».

Le « point de transformation » de l'hydrate de cellulose est élevé. La nitration et l'acétylation l'abaissent et augmentent la mobilité. L'addition de plastifiants à la nitrocellulose ou à l'éthylcellulose a le même effet, même pour de petites quantités de plastifiant, de sorte que la courbe des points de transformation en fonction de ces quantités est fortement concave. Un gonflement léger par l'eau équivaut à ce point de vue à une plastification par un adjuvant; dans le cas de gonflement fort, il existe de l'eau non liée, qui peut cristalliser aux basses températures.

Pour les fibres cellulosiques artificielles, qui ont subi des déformations mécaniques, les courbes volume-température obtenues par échauffement diffèrent des courbes obtenues par refroidissement, en ce que leurs deux branches inégalement inclinées, sont raccordées par une courbe à point d'inflexion, au lieu de se couper en un point anguleux.

Le phénomène du filage dans les machines à filer industrielles. I. Étude aux rayons X du processus de filage et obtention des courbes d'étirement; KREBS G. (*Koll. Z.*, 1942, **98**, 200-212). — Méthodes de recherche utilisées pour étudier l'influence du filage sur les fibres d'hydrate de cellulose. Variation de l'orientation des fibres à une distance déterminée de la buse de la machine; spectres de rayons X correspondants. Méthode d'obtention des courbes d'étirement des fibres.

L'influence des conditions de filage sur la solubilité dans les alcalis des fibres régénérées de cellulose; WANNORV H. A. et SCHWARZ H. (*Koll. Z.*, 1942, **98**, 180-186). — Alors que le degré de polymérisation, le titre des fibres, le degré de mûrissement de la viscose et l'orientation n'ont que peu ou pas d'influence sur la solubilité des fibres de cellulose régénérées dans HONa à 9,5 0/0, les conditions de filage (dimensions de la buse, pression) ont au contraire une grande influence sur la solubilité.

Absorption d'eau par le caoutchouc en rapport avec quelques problèmes généraux du gonflement; VEITH H. (*Koll. Z.*, 1942, **98**, 56-62). — Le contact prolongé d'eau (jusqu'à 1 an) avec du caoutchouc amène une absorption d'eau par celui-ci; elle est proportionnelle à la racine carrée du temps et la vitesse d'absorption est proportionnelle à la différence entre la tension de vapeur externe et la tension de vapeur interne. Rapport entre l'effet élastique et le processus de gonflement, en particulier pour des substances ayant un degré de gonflement élevé (gélatine).

Poids moléculaire et constitution du caoutchouc naturel; MEYER K. H. et WERTHEIM M. (*Helv. Chim. Acta*, 1941, **24**, 217-223). — Le caoutchouc naturel est constitué de chaînes non ramifiées ayant un P. M. de 400.000 à 500.000. Des condensations (liaisons de pont), et des dégradations peuvent se produire par suite de traitements secondaires et c'est ainsi que des molécules ramifiées prennent naissance. (Français.)

L'analogie entre la structure moléculaire et les propriétés mécaniques de la cellulose et du caoutchouc; HERMANS P. H. (*Proc. Amst.*, 1940, **43**, 1032-1043). — Étude de l'allongement et de l'orientation des molécules de la cellulose et du caoutchouc à l'aide de l'analyse par les rayons X, et essai d'explication du mécanisme de déformation par un phénomène d'ordre moléculaire d'orientation et de recristallisation. (Texte en allemand).

Sur la grandeur et la forme des cristallites des acides humiques; JODL R. (*Brennstoff Ch.*, 1941, **22**, 256-257). — L'examen roentgénographique d'une préparation d'acide humique a permis de mesurer les dimensions des cristallites en forme de disques qui le constituent: diamètre moyen 25 Å et hauteur 8 Å.

Étude aux rayons X de grands écarts entre plans réticulaires et étude des solutions en train de s'écouler; KIESSIG H. (*Kolloid Z.*, 1942, **98**, 213-221). — Conférence sur l'appareil employé pour faire des spectres de rayons X de substances présentant de grands écarts entre plans réticulaires et sur les méthodes utilisées pour l'étude aux rayons X de solutions de dérivés cellulosiques et de savons en train de s'écouler.

Sur la plastification « interne » et la plastification « externe » de substances macromoléculaires; UEBERREITER K. (*Angew. Chem.*, 1940, **53**, 247-250). — Si on refroidit un liquide au-dessous du point de fusion en évitant la cristallisation, il prend un état caractérisé par un temps de relaxation très élevé, à partir d'une température déterminée, marquée par un angle de la courbe volume/température. Une telle température de transformation existe également pour les substances macromoléculaires comme le caoutchouc, pour lesquelles on a créé l'expression de « liquides à structure fixée ». Au cours de la polymérisation d'un liquide polymérisable, la température de transformation s'élève d'abord rapidement, puis reste pratiquement inchangée à partir d'une certaine grandeur moléculaire, correspondant à une diminution suffisante de la mobilité des particules élémentaires emmêlées par suite de leur croissance.

La plastification « interne » est réalisée dans un polymérisat mixte formé en associant aux éléments qui donneraient un polymérisat rigide des éléments qui donneraient un polymérisat à grande mobilité interne. La plastification « externe » résulte de l'introduction de solvants entre les macromolécules.

Propriétés physiques des verres. I.; STEVELS J. M. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1941, **60**, 85-86). — Ce mémoire est une introduction à une série d'études sur la densité et autres propriétés physiques des verres. (Anglais.)

Recherches physico-chimiques sur la microstructure des verres. IV. Changement de la microstructure dans le système P_2O_5-OZn; KORDESE. (*Z. phys. Chem. B.*, 1941, **50**, 194-212). — Les courbes de l'indice de réfraction et de la densité des verres du système P_2O_5-OZn en fonction du rapport moléculaire présentent un angle marqué pour le rapport moléculaire 50 0/0. Par contre, la courbe de la réfraction moléculaire est sensiblement linéaire. On en conclut à une structure analogue à celle de SiO_2 dans la cristobalite qui correspond, par suite à une formule telle que ZnO_2, $2PO_2$. Avec cette hypothèse, les valeurs de l'indice de réfraction et de la densité, calculées d'après les rayons ioniques, sont en accord pratiquement complet avec les valeurs observées au-dessus de la teneur de 50 mol. OZn 0/0, et avec une grande approximation au-dessous de cette teneur.

Sur des acides monocarboxyliques aliphatiques présentant la forme de liquides cristallins. Contribution à la morphologie chimique des liquides III; WEYGAND C., GABLER R. et HOFFMANN J.

(*Z. phys. Chem. B.*, 1941, **50**, 124-127). — L'acide *n*-nonadiénique-2,4 est la substance la plus simple présentant l'état liquide cristallin. Cet acide : $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH=CH.CH=CH.COOH$ fond à 23° en un liquide cristallin dont le point d'éclaircissement est 49° C. On discute, sur la base de ce résultat, les conditions d'existence de l'état liquide-cristallin.

Sur l'orientation des cristaux liquides par les surfaces frottées; étude expérimentale; Chatelain P. (*C. R.*, 1941, **213**, 875-876). — Des expériences faites sur des préparations d'azoxyanisol en phase nématique disposé entre deux lames frottées sur du papier selon une direction *D* déterminée montrent que : 1° le frottement exerce deux actions, l'une, immédiate, orientant les molécules de façon que leur allongement soit dans le plan défini par la normale aux lames et la direction D, l'autre, plus lente, progressive et un peu irrégulière, imposant à cette direction d'allongement une orientation moyenne de plus en plus fréquemment confondue avec *D*; 2° le flambage ou le nettoyage chimique préalable des lames accélère l'obtention des préparations parallèles à l'axe, mais se montrent insuffisants pour faire disparaître en général l'effet du frottement; 3° les résultats ne varient pas sensiblement avec la nature de la substance sur laquelle les lames sont frottées; 4° ils sont indépendants de la nature de la lame frottée, verre, quartz, mica; 5° l'effet du frottement s'exerce seulement sur la phase nématique et non sur la phase smectique des substances fondues, azoxyanisol, azoxyphénétol, anisaldazine, p. anisol-aminocinnamate d'éthyle; 6° des lames frottées depuis plus d'un an ont conservé la propriété d'orienter les cristaux liquides.

CINÉTIQUE ET ÉQUILIBRES CHIMIQUES. THERMOCHIMIE

Cinétique des réactions et seconde loi principale; Baur E. (*Helv. chim. Acta*, 1941, **24**, 783-789). — Généralisation des travaux cinétiques sur l'urotropine et le cyclopentadiène.

Cinétique de la formation et de la décomposition du dicyclopentadiène; Baur E. et Frater S. (*Helv. chim. Acta*, 1941, **24**, 768-782). — Étude cinétique mettant en évidence les écarts systématiques avec le postulat cinétique de Guldberg et confirmant la théorie cinétique de Baur. (Allemand.)

Cinétique de l'hydrogénation de l'acétylène sur le palladium; Cremer E., Knorr C. A. et Plieninger H. (*Z. Elektrochemie*, 1941, **47**, 737-747). — Un fil de Pd étant employé comme catalyseur de l'hydrogénation de C_2H_2 à la température ordinaire, on mesure les variations de la pression gazeuse, la résistance électrique du fil qui indique la quantité de H_2 dans le métal, et la concentration en C_2H_2 dans le mélange gazeux. La réaction $C_2H_2 + H_2 = C_2H_4$, effectuée aux dépens de H_2 contenu dans le mélange gazeux est prépondérante au début sur les réactions :

$$C_2H_4 + H_2 = C_2H_6 \text{ et } n\,C_2H_2 + m\,H_2 = C_{2n}H_{2(n+m)}$$

Un excès notable de H_2 augmente la vitesse de réaction. La réaction est autocatalytique, l'acétylène présent ayant une action fortement retardatrice. La pression varie avec le temps suivant l'équation :

$$-dp/dt = k\,\frac{p_{H_2}}{(1 + b' p_A}$$

où pH_2 et p_A sont les pressions partielles de H_2 et C_2H_2, b' le cœfficient d'adsorption de C_2H_2 sur la surface du métal.

Les réactions de polymérisation; Patat F. (Exposé à la 46e réunion de *Deutschen Bunsen Gesellschaft e. V.*, 10-12 juillet 1941) (*Z. Elektrochemie*, 1941, **47**, 688-695). — Compte rendu des travaux récents sur la cinétique des polymérisations : relations entre la vitesse et la température, énergies d'activation, influence des solvants et des émulsifiants sur la vitesse, relations entre le degré de polymérisation, la température et la proportion de catalyseur, mécanismes de polymérisation.

Sur la question de la réaction déterminant la vitesse dans les réactions en chaîne, en particulier dans les réactions de polymérisation; Schulz G. V. (*Z. phys. Chem. B.*, 1941, **50**, 116-123). — La question d'une réaction partielle déterminant la vitesse d'un processus en plusieurs stades n'a son sens véritable que si les réactions partielles sont en rapports stoechiométriques. Ce n'est pas le cas des réactions en chaîne, en particulier des polymérisations. Ainsi, dans ce cas, la vitesse d'ensemble est le produit de la vitesse du processus initial par le degré moyen de polymérisation. Par des influences diverses, température, concentration, catalyseurs, la vitesse d'ensemble et celle du processus primaire sont modifiées dans des proportions différentes à cause de la modification correspondante du degré moyen de polymérisation.

Recherche préliminaire sur la polymérisation du méthacrylate de méthyle. Sur la cinétique des polymérisations en chaîne. XI; Schulz G. V. et Blaschke F. (*Z. phys. Chem. B.*, **50**, 305-322). — La polymérisation est indépendante de la surface de la paroi des vases; c'est donc une réaction homogène. Si le produit initial est convenablement purifié, les résultats sont reproductibles. En présence d'air ou de peroxydes, après une période de vitesse constante, jusqu'à transformation de 20 à 30 0/0 du monomère en polymère, la réaction subit une accélération très forte (explosive) et s'achève en très peu de temps. En présence d'oxygène, on observe une période d'induction de quelques minutes à une heure, pendant laquelle se forme, à partir du monomère et de l'oxygène, un peroxyde qui détermine ensuite le départ de la chaîne de réactions. L'addition initiale de peroxydes supprime la période d'induction. En l'absence d'oxygène se produit une polymérisation thermique très lente. Le degré moyen de polymérisation ne change pas pendant le cours de la polymérisation, contrairement à certains résultats publiés antérieurement.

La polymérisation de l'ester méthylique de l'acide méthacrylique sous l'action du peroxyde de benzoyle. (Sur la cinétique de la polymérisation en chaîne. XIV); Schulz G. V. et Blaschke F. (*Z. phys. Chem. B.*, 1942, **51**, 75-102). — Mesure de la vitesse de polymérisation et du degré de polymérisation moyen en fonction de la concentration du peroxyde et du monomère, de la température et du temps. Quand on opère sur le corps non dilué, la réaction devient explosive après une prépériode presque stationnaire. Le mécanisme de la réaction dans la prépériode peut être obtenu au moyen des méthodes de la cinétique chimique. En solution dans C_6H_6, jusqu'à une concentration de 40 0/0 environ la réaction est stationnaire. L'équation d'Arrhénius s'applique à la vitesse de réaction et au degré de polymérisation entre 30° et 120°. Aux températures plus élevées, il y a décomposition du peroxyde. La vitesse brute est proportionnelle à la racine de la concentration en peroxyde. La proportionnalité inverse trouvée pour le styrol entre le degré de polymérisation et la racine de la concentration en peroxyde ne s'applique pas à l'ester méthylique de l'acide méthacrylique. Le mécanisme de la réaction doit consister en 2 étapes, avec d'abord formation d'un produit intermédiaire entre le monomère et le peroxyde, puis avec formation de chaînes. On montre que l'hypothèse de la décomposition du peroxyde en radicaux est erronée.

L'hydropolymérisation du monoxyde de carbone; Robinet P. (*Chimie et Industrie*, 1942, **47**, 480-482). — Discussion des diverses théories émises pour expliquer le mécanisme de la synthèse d'hydrocarbures plus ou moins condensés par hydrogénation de l'oxyde de carbone, en vue d'orienter le choix des catalyseurs activant cette synthèse.

L'examen de l'hydropolymérisation de CO conduit l'auteur a proposer un nouveau mécanisme caractérisé par l'hypothèse suivante : la condensation précède la déshydratation ou la décarboxylation. Il y aurait d'abord sur le catalyseur formation dans tous les cas d'un complexe primaire (dès 105°) qui se détruirait à la pression ordinaire et surtout au fur à mesure de sa formation en CH_4. A un moment donné, sous l'influence de l'adjuvant condensant fixe ou volatile, il y a addition supplémentaire sur certains centres actifs, c'est-à-dire grossissement du complexe et c'est à ce moment que se produit un fort dégagement de chaleur. Si l'on ne peut pas empêcher le complexe de grossir par une déshydratation ou une décarboxylation continues au moment voulu, le dégagement de chaleur devient tel qu'il y a destruction brusque du complexe et que tous les centres actifs ne peuvent plus former en continu que CH_4, CO_2 et OH_2. Le complexe pourrait d'ailleurs grossir, non seulement sous l'influence des atomes de CO et de H_2 mais aussi sous celle de radicaux libres formés en même temps sur d'autres centres actifs.

Il n'y aurait donc pas polymérisation des radicaux comme le pense Fischer, mais une sorte de copolymérisation sur les centres actifs.

Cinétique de la réaction entre la chlorhydrine de l'éthylène et l'hydroxyde de sodium; Porret D. (*Helv. Chim. Acta*, 1941, **24**, 80 E-85 E). — L'ordre de la réaction apparaît être voisin de 2; les sels neutres n'ont qu'une faible influence sur la vitesse de réaction. Entre 0 et 30°, la réaction s'accélère conformément à la formule d'Arrhénius. L'énergie d'activation est égale à 22.600 cal./g. La vitesse de la réaction est environ 10^3 fois plus grande que la théorie ne le fait prévoir. Le mécanisme de la réaction n'est pas simplement bimoléculaire. (Français.)

Recherches sur la récupération des gaz nitreux par adsorption. La vitesse de peroxydation de l'oxyde d'azote et les actions de surfaces de verre; Briner E. et Sguaitamatti B. (*Helv. Chim. Acta*, 1941, **24**, 88-95). — La réaction de peroxydation se produit immédiatement qu'on introduise NO dans O_2 ou inversement O_2 dans NO; la réaction se manifeste dans la masse gazeuse et non sur les parois. L'augmentation dans le rapport 1 à 25 des surfaces de verre des chambres d'oxydation dont le volume reste à peu près constant ne produit pas à 0° la variation considérable de la

vitesse de réaction qui aurait eu lieu si une action de surface avait été à l'origine de la peroxydation. A —10° la vitesse de peroxydation, toujours mesurée par la proportion de NO récupérée a été absolument la même dans les chambres de réaction à grande ou à faible surface. La peroxydation de NO déterminée uniquement par les actions de surface est en désaccord avec les observations courantes selon lesquelles la coloration jaune brun, caractéristique de la réaction, se produit dans le sein de la masse gazeuse et non sur les surfaces de verre en contact avec cette masse. La prédominance des actions de surfaces impliquerait aussi l'intervention de coefficients spécifiques propres à l'adsorption des deux gaz réagissants, ce qui n'est pas conciliable avec les nombreuses mesures selon lesquelles la réaction de peroxydation s'accomplit d'après un processus du troisième ordre réduit au deuxième ordre en présence d'un excès d'O_2. Cette réaction relève bien des relations de la cinétique chimique des systèmes homogènes gazeux. (Français.)

La cinétique de la décomposition thermique du carbonate de calcium; Hüttig F. G. et Kappel H. (*Angew. Chem.*, 1940, **53**, 57-59). — On étudie la décomposition dans diverses régions de grains de CO_3Ca pulvérisé. Dans les couches superficielles, se produit une décomposition rapide suivant une réaction de premier ordre. Dans les couches profondes s'opère une décomposition plus lente, d'ordre zéro, dont la vitesse est la même dans un domaine assez grand de distances à la surface. Ce processus dépend essentiellement non de la conductibilité calorifique ni de la diffusion, mais de la quantité de chaleur fournie par unité de temps. Entre la couche superficielle et les zones profondes, le processus de décomposition correspond à des réactions dont l'ordre fractionnaire (1/3, 2/3 par exemple) doit résulter d'une superposition des réactions d'ordre zéro et un. Cette zone de transition se déplace vers l'intérieur à mesure de la décomposition. La cinétique établie d'après l'analyse d'ensemble est caractérisée par une fonction qui dépend en première ligne de la forme spatiale des grains et de la vitesse avec laquelle la zone de transition progresse vers l'intérieur.

Vitesse de combustion des poudres; Muraour H. (*Chimie et Industrie*, 1942, **47**, 476-477). — En utilisant un récipient en acier de forte capacité, muni d'une glace épaisse, on a déterminé directement la vitesse de combustion en atmosphère inerte (azote) de brins cylindriques de poudres colloïdales sous des pressions constantes de 18, 25 et 50 kg/cm².

Par comparaison avec les vitesses calculées à partir des expériences exécutées dans une bombe Vieille, sous haute pression, on montre que les vitesses mesurées ne satisfont pas à une loi de la forme : $V = bP$ mais au contraire à une loi telle que : $V = a + bP$.

La brisance du mélange à combustion complète tétranitrométhane + toluène est-elle variable avec la puissance de l'amorce; Muraour H. (*Chimie et Industrie*, 1942, **47**, 477). — En faisant varier la puissance de l'amorce, il n'est pas possible de faire prendre au mélange de tétranitrométhane et de toluène un régime intermédiaire entre la détonation franche et la non détonation.

Sur l'influence d'addition de substances étrangères sur la luminescence de la lucigénine. I.; Weber K. (*Z. phys. Chem. B.*, 1941, **50**, 100-115). — La fluorescence de la lucigénine (nitrate de N,N'-diméthyldiacridylium) en solution aqueuse, ainsi que sa chimiluminescence en solution alcaline en présence de O_2H_2 sont sensibles aux inhibiteurs et aux catalyseurs positifs. L'action des inhibiteurs se manifeste sur la chimiluminescence, soit à la fois par abaissement de la luminosité initiale et par diminution de la quantité totale de lumière émise, soit seulement par le premier de ces deux effets. Elle peut consister en une influence sur les molécules activées susceptibles d'émettre la lumière et en une influence sur la réaction d'excitation. IK agit surtout sur les molécules excitées; ClK agit seulement sur la réaction d'excitation; avec BrK et CNSK, les deux influences se superposent. Certains inhibiteurs habituels d'oxydation, comme l'hydroquinone ont une influence catalytique positive. OsO_4, la pyridine, la pipéridine, les monoalcools saturés sont des catalyseurs positifs qui augmentent tant la luminosité initiale que la quantité totale de lumière émise. L'influence des alcools croît linéairement avec le nombre d'atomes de carbone de la molécule. — **II.;** Weber K. et Ochsenfeld W. (*Ibid.*, 1942, **51**, 63-74). — L'augmentation de concentration en alcali accroit fortement la luminosité initiale et légèrement la luminosité totale émise. L'augmentation de concentration en O_2H_2 est en relation linéaire avec celle de la luminosité initiale. Le glycol, le glycérol, l'urée, la thiosinamine et l'acide ascorbique accroissent la luminosité initiale; l'acide salicylique, le salicylate de nicotine et le pyrogallol ont une action extinctive plus ou moins prononcée. Dans des solutions contenant à la fois de la lucigénine et du luminol, des chocs de seconde espèce se produisent, sans qu'on constate un transport d'énergie d'excitation du luminol sur la lucigénine. Ces chocs ont plutôt comme résultat une transformation de l'énergie d'excitation en agitation thermique des partenaires du choc.

Études de catalyseurs au moyen du microscope électronique universel; v. Ardenne M. et Beischer D. (*Angew. Chem.*, 1940, **53**, 103-107). — Au moyen du microscope électronique, dont le pouvoir résolutif par transmission correspond à environ 30 Å, on examine des échantillons de catalyseurs métalliques colloïdaux, Pt, Ni, quelques-uns sur support (Pd sur amiante), ainsi que d'oxydes O_3Al_2, O_3Fe_2, silicagel, et de charbon actif. Les reproductions photographiques montrent des structures mousseuses, des agglomérats à arrangement globulaire ou filiforme.

Sur l'action catalytique du nickel et du cuivre-thorium dans la formation du méthane et des gaz lourds; Van Itterbeek A. et Van Dingenen W. (*Z. phys. Chem. B.*, 1941, **50**, 341-360). — En vue d'expliquer l'action catalytique de Ni sur la formation de CH_4 à partir de H_2 et CO, on mesure l'adsorption de ces gaz sur lamelles de Ni entre la température ordinaire et 500° C sous des pressions inférieures à 2 mm. L'adsorption de H_2 passe par un minimum vers 50° C, et celle de CO pour environ 250° C. La comparaison des isobares d'adsorption des deux gaz montre qu'il existe deux températures (167° et 329°C) où le rapport des quantités adsorbées est $H_2/CO = 3$ et 2 températures (125° et 378°C) où ce rapport est 2. Le premier rapport correspond à la formation de méthane et le second à la formation de carbures plus lourds (essence synthétique). Les vitesses de réaction mesurées sont précisément maxima aux températures ci-dessus, dites « températures d'adsorption stoechiométrique ». Des mesures d'adsorption doivent donc permettre de prévoir le domaine d'activité d'un catalyseur. Sur Cu pur, l'adsorption de H_2 et de CC est nulle. Elle est forte sur Cu recouvert d'un faible dépôt électrolytique de Th. Il existe encore des températures où le rapport des adsorptions de H_2 à CO est 3, et des températures où il est 2, et qui correspondent à des maxima de vitesse de réaction. Ces diverses correspondances ont été vérifiées également avec D_2 au lieu de H_2.

Sur l'oxydation catalytique de l'ammoniac conduisant à l'oxyde diazotique, sur des oxydes catalyseurs; Krauss W. et Neuhaus A. (*Z. phys. Chem. B.*, 1941, **50**, 323-340). — On étudie l'oxydation catalytique sur divers oxydes de Mn, Ba, Bi, Fe, Ni. L'hydroxylamine primitivement formée, (qui peut subir une hydrolyse) réagit avec O (atomique) et avec O_2 (moléculaire). La réaction avec O atomique conduit, suivant la concentration, à ON, et N_2, par l'intermédiaire de NOH. La réaction avec O_2 donne NO_3H et N_2. NO_3H forme ensuite ON. Cette réaction avec O_2 correspond à une chaleur d'activation élevée et ne se produit qu'à haute température. Les rendements en ON et N_2 sont alors déterminés par la proportion NH_3/O_2 dans le mélange initial; une concentration forte en O_2 favorise la production de ON, en rendant prédominante la réaction $NH_2O + O_2 = NO_2H + OH_2$ sur la réaction $NH_2O + O = NOH + OH_2$ (la concentration en O atomique restant faible à cause de son instabilité) et sur la réaction $NH_2O + NH_3 = N_2 + 2OH_2$.

Études des masses de contact du vanadium employées pour la fabrication de l'acide sulfurique; Krummenacher E. et Hecker A. (*Helv. Chim. Acta*, 1941, **24**, 71 E-79 E). — Construction d'un petit four d'essai dans lequel on fait passer SO_2 sur des masses au vanadium d'une manière analogue à celle qui est employée dans l'industrie et dans lesquels on peut mesurer la température en divers points de la masse. On indique la variation de la température pour différentes teneurs en acide vanadique et des vitesses de courant variables et on distingue une zone de préchauffage, une zone de réaction et une zone de fin de réaction. Les rendements sont inversement proportionnels à la vitesse de courant gazeux. Vis-à-vis du rendement, la teneur en V_2O_5 optima est 5-6 0/0. (Allemand.)

Influence catalytique sur la décomposition de l'oxyde de carbone et du méthane; Baukloh W. et Hellbrugge J. (*Arch. Eisenhüttenw*, 1941-1942, **15**, 163-166). — Étude de la réaction $2CO \rightleftarrows CO_2 + C$ au point de vue des phénomènes de gonflement destructif produit par le dépôt de carbone dans le catalyseur. Variation de l'influence catalytique (mesurée par le dépôt de carbone) de l'oxyde de fer avec la température de cuisson. Même étude pour des mélanges d'oxyde de fer et d'un corps susceptible de se combiner à lui : silice, chaux, alumine, oxyde de chrome. Influence à faible dose (0,5 et 10 0/0) de poisons de catalyseurs diminuant l'activité catalytique du fer : oxyde de zinc, sulfate de cadmium, oxyde de nickel, bioxyde de plomb, oxyde et chlorure de mercure, oxyde et sulfate de cuivre et acide borique (faible différence entre les résultats à 0,5 et à 10 0/0).

Le méthane subit également une décomposition avec dépôt de carbone catalysée par le fer, décomposition donnant lieu à des phénomènes destructifs encore plus marqués que dans le cas de l'oxyde de carbone.

Études sur les équilibres entre sulfures naturels; SCHENCK R. et FORST P. (*Z. anorg. Ch.*, 1942, **249**, 76-87). — Étude de divers systèmes binaires et ternaires. 1° Description de la préparation des composés définis S_4Co_9 et SCo. 2° Établissement du diagramme d'équilibre à 400°, Co–Sb–S en représentation triangulaire par la mesure de la composition du mélange H_2-SH_2 en équilibre avec les différentes phases; mise en évidence de la formation de cristaux mixtes ayant la composition 9 SbSCo + 2 S_4Co_9. 3° Déterminations analogues concernant le système Co-Bi-S à 450°. 4° Étude des systèmes SCo-SNi et SFe-SNi à 600°; il y a formation de cristaux mixtes dans les deux cas.

Équilibres dans les déplacements de métaux au sein des solutions de silicates fondus. Cas du plomb, du thallium et de leurs silicates; FOEX M. (*C. R.*, 1941, **212**, 607-609). — On a étudié l'action de Pb et Tl métalliques fondus respectivement sur des bains de silicate thalleux et de silicate de Pb fondus en creuset de silice. Les courbes donnant les quantités d'oxydes formées en fonction du temps sont inverses et tendent, par augmentation ou diminution de la quantité de OPb contenue dans le bain sous forme de silicate, vers une limite pratiquement atteinte au bout d'une heure et correspondant à l'équilibre :

$$2Tl^+ + Pb \rightleftarrows Pb^{++} + 2Tl$$

La composition de l'alliage en équilibre avec la solution dépend des proportions de silice contenues dans le bain.

Sur la transformation réciproque des complexes sulfato pentammine cobaltique et aquopentammine cobaltique-sulfate en solution aqueuse faiblement concentrée en acide sulfurique; ADELL B. (*Z. anorg. Ch.*, 1942, **249**, 251-262). — Étude de la réaction d'équilibre :

$$[Co(NH_3)_5SO_4]^+ + OH_2 \rightleftarrows [Co(NH_3)_5OH_2]^{+++} + SO_4^{--}$$

à la température de 25° par le tracé des courbes d'absorption lumineuse. Détermination de la constante d'équilibre dans le cas de l'hydratation et dans celui de l'acidification. Comparaison entre les chloro- et sulfato-complexes correspondants.

Énergie de formation et solubilité du sulfure ferreux; TREADWELL W. D. et GUBELI O. (*Helv. chim. Acta*, 1941, **24**, 137-148). — Nouvelle étude de l'équilibre :

$$SFe + H_2 \rightleftarrows Fe + SH_2$$

au moyen de la méthode de circulation; les résultats obtenus servent à déterminer la constante de solubilité de SFe formé à 14°C. Mesure de la chaleur de transformation de SFe à 298°C et calcul d'une petite correction aux valeurs de l'entropie de SH_2. (Allemand.)

Répartition des chaleurs de formation des molécules organiques entre les incréments des diverses liaisons. II. Chaînes normales et isomères; REBEK M. (*Monatsh.*, 1940, **73**, 259-268). — Application aux alcanes, aux cycloalcanes et aux alcènes d'une théorie précédemment développée par l'auteur (*Monatsh.*, 1940, **73**, 57-81) sur les chaleurs de formation des composés organiques.

Étude thermochimique concernant le problème de la rotation autour des liaisons C–C; JUNG G. et DAHMLOS J. (*Z. phys. Chem. A.*, 1942, **190**, 230-240). — On calcule, à partir des chaleurs de combustion de l'éthylène glycol, de l'éthylène glycol acétone, du *cis*-cyclopentanediol et de la *cis*-cyclopentane diol acétone, la différence entre les chaleurs de formation des 2 réactions :

Éthylène glycol + acétone
⟶ éthylène glycolacétone + eau.

cis-cyclopentanediol + acétone
⟶ *cis*-cyclopentanediol acétone + eau.

La valeur trouvée 1,9 k/cal. représente l'énergie potentielle réciproque des 2 groupes OH^- dans l'éthylène-glycol et explique la différence entre les constantes d'équilibre de formation des 2 combinaisons acétonées. Ces résultats confirment l'hypothèse d'une rotation autour de l'axe C-C.

Détermination photométrique de l'enthalpie libre de formation du chlorure de nitrosyle aqueux; SCHMID H. et MASCHKA A. (*Z. phys. Chem. B.*, 1941, **49**, 171-186). — L'étude photométrique de la réaction ClNO aq + OH_2 liq. = NO_2H aq. + ClH aq. fournit les valeurs de la constante thermodynamique :

$$K = \frac{a_{NO_2H} \cdot a_{ClH}}{a_{NOCl} \cdot a_{OH_2}} = 0{,}88.10^3 \pm 0{,}04.10^3$$

de la variation d'enthalpie libre $\Delta G = -4019$ cal. et de l'enthalpie libre de ClNO aqueux à 25° : + 16.015 cal.

Sur les énergies de formation et de dépolymérisation du paranitrure de phosphore; WÉTROFF G. (*C. R.*, 1941, **213**, 780-782). — La chaleur de combustion du $(PN)_n$ a été déterminée sur un échantillon obtenu à partir de $(Cl_2PN)_3$ par action de NH_3 liquide et pyrogénation : elle est de 3706 cal/g de paranitrure; ce nombre conduit pour la chaleur de formation de $\frac{1}{n}(PN)_n$ solide à la valeur 21 ± 1 K cal. L'énergie de dépolymérisation a été déterminée, faute de données expérimentales, en admettant que l'énergie de formation de la molécule PN est approximativement la moyenne proportionnelle des énergies de formation des molécules P_2 et N_2, ce qui conduit pour PN à — 14 ± 13 K cal et pour la chaleur de dépolymérisation de $(PN)_n$ à – 35 ± 14 K cal. Cette valeur, vraisemblablement supérieure à celle du P rouge, doit être de l'ordre de — 40 à — 50 K cal. par molécule PN.

Les chaleurs de formation de gluorures de chrome F_3Cr, F_4Cr, et de magnésium F_2Mg et du trichlorure de chrome Cl_3Cr; WARTENBERG H. (*Z. anorg. Ch.*, 1942, **249**, 100-112). — On a déterminé les chaleurs de réaction suivantes :

a) Par solubilisation du magnésium dans l'acide fluorhydrique :

$$F_2 + Mg = F_2Mg + 261{,}4 \pm 1 \text{ kcal.}$$

b) Par réduction thermique du trifluorure de chrome au moyen du magnésium :

$$Ca + 3/2\,F_2 = F_2Cr + 266{,}1 \pm 1 \text{ kcal.}$$

c) Par réduction thermique du tétrafluorure de chrome au moyen de l'hydrogène :

$$F_2Cr + 1/2\,F_2 = F_4Cr + 20{,}4 \pm 1 \text{ kcal.}$$

d) Par solubilisation du chrome ou du trichlorure de chrome dans l'acide chlorhydrique :

$$Cr + 3/2\,Cl_2 = Cl_3Cr + 132{,}6 \pm 1 \text{ kcal.}$$

e) Le trifluorure de chrome F_3Cr possède la même structure cristalline que le trifluorure d'aluminium.

Le système fer, sulfure de fer, sulfure de calcium; VOGEL R. et HEUMANN Th. (*Arch. Eisenhüttenwesen*, **15**, 195-199). — Ce système a été étudié par des mesures thermiques et des examens de structure micrographique. Le sulfure de fer et le sulfure de calcium forment un système simple avec eutectique et avec possibilité d'une certaine solubilité du sulfure de fer dans le sulfure de calcium à l'état solide. La limite supérieure du point de fusion du sulfure de calcium est 2.450°. Le fer et le sulfure de calcium ne sont pratiquement pas miscibles. Dans le domaine ternaire existe un domaine de non miscibilité partant de la non miscibilité complète du fer et du sulfure de calcium pour aboutir à un point critique vers 1.800°. Il existe un eutectique ternaire dont la température est pratiquement la même que celle de l'eutectique fer-sulfure de fer. Les expériences indiquent la possibilité d'équilibres entre sulfure de calcium, sulfate de calcium, oxyde de calcium et soufre. L'action du calcium sur le sulfure de fer a été étudiée.

PHOTOCHIMIE. PHOTOGRAPHIE

La chloruration photochimique du tétrachloréthylène et son oxydation photochimique sensibilisée par le chlore; SCHOTT C. et SCHUMACHER H. J. (*Z. phys. Chem. B.*, 1941, **49**, 107-125). — La cinétique de la formation de C_2Cl_6 correspond à l'équation $d[C_2Cl_6]/dt = k[\text{J abs.}]^{1/2}[Cl_2]$. Le rendement quantique à 80°, pour une pression de 100 mm de Cl_2 est 340 mol/$h\nu$, l'intensité absorbée étant $1{,}6.10^{15}$ $h\nu$/sec. cm³. Le mécanisme de la chloruration comporte les réactions : $Cl_2 + h\nu = 2\,Cl$; $C_2Cl_4 + Cl = C_2Cl_5$; $C_2Cl_5 + Cl_2 = C_2Cl_4 + Cl$; $2C_2Cl_5 = 2C_2Cl_4 + Cl_2$; $2C_2Cl_5 = C_2Cl_4 + C_2Cl_6$. La cinétique de l'oxydation de C_2Cl_4 est représentée par l'équation $dp/dt = [\text{J abs}][O_2]/(k' + k''[O_2])$. Environ 80 0/0 de C_2Cl_4 sont transformés en CCl_3COCl et 20 0/0 en $COCl_2$, dont la proportion augmente lentement avec la température. Le coefficient de température est voisin de 1. La réaction est fortement inhibée par l'alcool. Le rendement quantique à 60°, pour des pressions partielles de 100 mm Cl_2 et 200 mm O_2 et une intensité lumineuse absorbée de $1{,}6.10^{15}$ $h\nu$/sec.cm³ est 230 mol/$h\nu$. La présence de O_2 inhibe fortement la chloruration, même avec des quantités de O_2 très faibles, pour lesquelles la vitesse de l'oxydation est très petite.

Décomposition photochimique des solutions d'acide ascorbique dans l'ultraviolet; GUINAND S. (*C. R.*, 1941, **213**, 1003-1004). — Des solutions aqueuses d'acide ascorbique ont été irradiées au moyen d'une lampe à vapeur de Hg avec ou sans interposition d'un filtre de glucose cristal transparent jusqu'à 2250 Å. La disparition de la bande d'absorption était suivie au moyen d'un spectrophotomètre à cellule photoélectrique et les densités optiques mesurées à 2650 Å, centre de la bande caractéristique de l'acide ascorbique. Le résultat, très net, montre que la destruction photochimique doit être attribuée aux radiations de l'ultra-

violet lointain, probablement 1942 et 1849 Å, contrairement aux conclusions de M. Vacher et Mlle Lortie (*Ibid.*, 1941, **213**, 726) qui l'attribuaient à la raie de résonance 2537 Å du Hg.

Le mécanisme de la formation de l'image latente photographique; Vassy Me A. (*J. Physique*, 1941 (8), **2**, 126-132). — Mise au point dans laquelle l'auteur rappelle les principales étapes franchies par la théorie depuis l'hypothèse de la photolyse du bromure d'argent jusqu'à l'introduction des idées modernes de la statistique quantique qui ont conduit à un édifice coordonnant la presque totalité des faits expérimentaux.

L'influence de la température de développement sur la gradation de négatifs photographiques; Burki F. et Jenny L. (*Helv. Chim. Acta*, 1941, **24**, 1155-1159). — Étude systématique du développement de diverses émulsions par 6 révélateurs différents à des températures comprises entre 14° et 23° C. et pendant des temps variables. L'influence de la température sur la gradation des clichés dépend du révélateur employé.

La désensibilisation du bromure d'argent; Girtanner V. (*Helv. chim. Acta*, 1941, **24**, 725-746). — Étude de la désensibilisation de la photolyse de BrAg dans les émulsions liquides; seuls la phénosafranine et le jaune de pinacryptol sont actifs. Mise au point d'une méthode colorimétrique pour le dosage de l'argent formé lors de la photolyse dans les émulsions liquides. Recherches des désensibilisateurs pour les émulsions sèches et de la concentration à laquelle il faut les employer. — **Désensibilisation et anticatalyse;** Baur E. (*Ibid.*, 747-753). — Tableaux comparatifs des réactions de catalyse et de photolyse sur des émulsions de BrAg et cinétique de ces deux séries de réactions comparables et des réactions correspondantes de désensibilisation et d'anticatalyse. (Allemand.)

SOLUTIONS. MÉLANGES LIQUIDES

L'entropie des mélanges liquides. I. La théorie de la loi de Raoult; Staverman A. J. et van Zanten J. H. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1941, **60**, 76-84). — La loi de Raoult pour les solutions diluées est dérivée théoriquement d'un modèle de l'état liquide à l'aide de la mécanique statistique. Cette méthode semble être mieux adaptée à ce problème que la méthode de Planck. On démontre que la diminution du potentiel moléculaire du solvant est produite par le fait que le nombre de configurations du mélange contient des facteurs qui prennent naissance à partir des molécules du corps dissous et proportionnels au nombre de molécules de solvant. Lorsque chaque molécule de corps dissous engendre un tel facteur, le mélange obéit à la loi de Raoult pour les dilutions élevées. (Anglais.)

Iso-p_e complexes osmotiques avec un liquide invariant et deux liquides variables; Schreinemakers F. A. H. et Werre J. P. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1940, **59**, 613-616). — Si deux liquides variables qui sont en contact osmotique avec un liquide invariant ont la même composition au début de l'osmose et naturellement aussi la même composition à la fin de l'osmose (c'est-à-dire celle du liquide invariant) ils auront cependant une composition différente à chaque moment de l'osmose. (Anglais.)

Sur la calorimétrie des solutions aqueuses d'alun ordinaire, de chlorure de magnésium et de chlorure cuivrique; Perreu J. (*C. R.*, 1941, **213**, 612-615). — Les mesures ont été faites sur les solutions binaires à 16° et au calorimètre de Bertholet. Pour Cl_2Mg, 6 aq. et Cl_2Cu 2 aq., la chaleur différentielle de dissolution s'annule pour une concentration déterminée; la chaleur intégrale de dissolution est positive en solution étendue et négative en solution concentrée. L'existence de ce point mort dans les effets thermiques de dissolution, qui rapproche ces sels de $(SO_4)_3Al_2$, Cl_3Mn et Cl_3Fe est leur seule particularité intéressante.

Sur la solubilité des sels et des mélanges de sels aux températures supérieures à 100°; Benrath (*Z. anorg. Ch.*, 1942, **249**, 245-250). — Établissement des diagrammes d'équilibre des systèmes formés par l'eau et l'un des composés suivants: tétraborate de sodium, hyposulfite de sodium, acide borique, saccharose, acide succinique, sulfate d'hydrazine, nitrate d'uranyle, nitrate de strontium, chromate de sodium, oxalates de potassium et d'ammonium, aux températures supérieures à 100° et à toutes les concentrations.

Note sur la relation existant entre les chaleurs de dissolution de quelques trichlorures et la concentration en acide chlorhydrique du milieu; Klemm W. (*Z. anorg. Ch.*, 1942, **249**, 23-25). — Lorsque l'on compare les chaleurs de dissolution des trichlorures d'aluminium, de gallium, d'indium, de lauthane, de fer, indiquées par divers auteurs, on constate que les valeurs données décroissent lorsque la concentration en acide chlorhydrique du solvant augmente. De nouvelles déterminations précisent cette relation.

Contribution à l'histoire de la viscosimétrie; Höppler F. (*Koll. Z.*, 1942, **98**, 1-5). — L'auteur passe rapidement en revue les appareils servant aux mesures de viscosité et montre comment on utilisait cette propriété dans l'Égypte antique pour la mesure de la température.

Le mode de représentation de la viscosité le plus utile, en particulier celle des colloïdes; Philippoff W. (*Koll. Z.*, 1942, **98**, 90-92). — Discussion de la propriété des termes viscosité, coefficient de viscosité, viscosité propre, etc...

Sur l'orientation des cristaux liquides par les surfaces frottées; étude théorique et conséquences; Chatelain P. (*C. R.*, 1942, **214**, 32-34). — L'interprétation la plus simple des faits expérimentaux récemment exposés (*Ibid.*, 1941, **213**, 875) consiste à admettre la création d'un champ électrique, composé de doublets que le frottement alignerait suivant sa propre direction D. Ces doublets sont peut-être dus aux impuretés, molécules de corps gras ou couples d'ions apportés par les solides frottés, mais plus vraisemblablement molécules grasses. Ce phénomène de l'orientation des liquides nématiques est en tout cas très voisin du phénomène des figures de souffle étudié par Lord Rayleigh et Baker. D'autre part, il offre une analogie frappante de résultats avec l'action des plages adhérentes étudiée par Lehmann et par Mauguin. Pratiquement, l'étude du frottement systématique permet de déterminer à l'avance l'action exacte des parois dans les mesures des constantes physiques relatives aux liquides nématiques.

ÉLECTROCHIMIE

Sur le transport des acides forts et des bases fortes lors de l'électrolyse en solution aqueuse; Jolibois P. (*C. R.*, 1941, **212**, 858-860). — L'électrolyse d'une solution aqueuse d'acide fort donne lieu du côté de la cathode à une fuite de l'acide et à son remplacement progressif par de l'eau sensiblement pure. Le phénomène est général pour les acides forts et aussi pour les bases fortes en inversant les pôles. Il a été vérifié pour ClH, IH, HONa, HOK, HOLi. Il impose les conclusions suivantes: les ions n'errent pas librement dans la solution mais toute portion d'électrolyte contient, même au cours de l'électrolyse, un nombre sensiblement égal d'ions H et d'anions. H_2 dégagé à la cathode n'est pas emprunté à l'acide mais à l'eau de la couche créée par l'électrolyse. Les transports d'acides ou de bases vers l'anode ou la cathode sont analogues en tous points à la cataphorèse. Cette cataphorèse n'exclut pas l'hypothèse de la charge des ions H ou OH ainsi que des ions qui leur sont associés, mais elle implique une liaison très forte entre les ions de signe opposé, liaison que le courant électrique ne peut rompre.

Sur la vitesse de transport des acides forts et des bases fortes dans l'électrolyse aqueuse; Jolibois P., Fer F. et Lateulade R. (*C. R.*, 1941, **213**, 993-996). — Les auteurs ont mis au point un dispositif permettant de mesurer la vitesse de la cataphorèse subie par les acides forts et les bases fortes en solution aqueuse. Les nombres trouvés pour des solutions $N/1000$ concordent assez exactement avec les valeurs données par d'autres auteurs pour la mobilité des ions, ce qui s'explique parfaitement puisque l'analyse des ions dans les compartiments anodique et cathodique après bilan complet du dépôt électrolytique conduit forcément au même résultat que l'étude du déplacement par cataphorèse de l'acide ou de la base, quel que soit l'électrolyte : en effet, dès le passage du courant, l'électrode ne plonge que dans l'eau pure ou dans un acide ou dans une base. Mais la prétendue vitesse de déplacement des ions H ou OH n'a jamais été directement mesurée comme la vitesse de cataphorèse, elle a été seulement déduite de la formule de Kohlrausch en supposant que l'hydrogène dégagé à l'anode appartient à l'acide alors qu'il provient en réalité de l'eau, selon ce qui a été démontré (*Ibid.*, 1941, **212**, 858).

Influence de la température sur l'activité et le rayon de l'ion zinc dans les solutions de benzène-sulfonate de zinc; Brouty M. L. (*C. R.*, 1941, **212**, 602-604). — Les mesures faites à 5°, 15°, 25° et 35° font ressortir une variation linéaire de E_0 en fonction de la température et une variation légère de a avec la température et dans le même sens que celle-ci. L'interprétation des résultats est en accord avec la théorie de Debye-Hückel, mais seulement sous la forme généralisée que lui ont donnée Gronwall, La Mer et Sandved.

Activité moyenne des solutions d'azoture de thallium; BROUTY M. L. (*C. R.*, 1942, **214**, 258-261). — Le coefficient d'activité moyen de N_3Tl en solution, à différentes concentrations, a été déterminé expérimentalement par la méthode des f.e.m., elles-mêmes mesurées par la méthode d'opposition. La détermination du potentiel normal par la méthode de La Mer conduit à la valeur :

$$E_0 = 6298 \pm 1.10^{-4} \text{ V}$$

qui correspond à un rayon ionique moyen $a = 3{,}5$ Å. Les coefficients d'activité calculés à partir de ce potentiel normal varient entre 0,886 et 0,971 pour des concentrations allant de 0,0145 à 0,0010 molécules de N_3Tl par litre de solution.

Le changement de polarité de l'élément fer-zinc par formation de couches protectrices en solution aqueuse; ROTERS H. et EISENSTECKEN F. (*Arch. Eisenhüttenw*, **15**, 59-62). — Dans un élément de pile zinc-fer formé d'un échantillon d'acier et d'une plaque d'acier galvanisé, de zinc pur ou d'alliage zinc-fer plongés dans de l'eau distillée ou de l'eau salée à 1 0/0 le zinc devient positif. L'évolution en fonction du temps de la force électromotrice et de l'intensité sont étudiées ainsi que la dissolution du fer et la structure (micrographie) des métaux utilisés. Ces phénomènes ne modifient en rien l'expérience acquise sur la protection du fer contre la corrosion par le zinc.

Différence du potentiel au contact métal-solution à travers les métaux en couche mince; DESTRIAU G. et LEGENDRE P. (*C. R.*, 1942, **214**, 65-67). — On a étudié expérimentalement la relation $e = f(\varepsilon)$, e étant la f.e.m. du couple en cours de polarisation dans une cellule électrolytique formée de deux électrodes de métaux M et M' plongeant dans la solution d'un sel de M, et ε l'épaisseur de métal M apportée sur M'. Les mesures ont été faites à intensité constante et avec des densités de courant faibles. On a réalisé des dépôts de Zn sur Pb, Ag, Au et de Cu sur Ag et Au. Les épaisseurs de Zn qui réduisent de moitié la f.e.m. sont d'autant plus élevées que les solutions sont plus diluées et les supports plus électropositifs. Les épaisseurs de Cu qui donnent le même résultat sont beaucoup plus faibles et tendent au contraire à croître avec la concentration.

Le potentiel électrique extérieur de métaux dans une chute de température; LÄMMERMANN H. et LANGE E. (*Z. phys. Chim. B.*, 1941, **49**, 219-234). — Si, dans un métal dans lequel est maintenue une chute de température, on suppose que seuls les électrons sont mobiles et déterminent le potentiel, on établit que le coefficient de température du potentiel extérieur changé de signe — $d\psi/dT$ est égal au coefficient de température dA/dT du travail de sortie des électrons. La relation théorique entre les coefficients de température $d\psi/dT$ et $d\varphi/dT$ des potentiels extérieur et intérieur et la force « thermique » $\varepsilon_{I/II}$ est :

$$\varepsilon_{I/II} = \frac{d^{I}{}_{\Delta}{}^{II}{}_{\psi}}{dT} - \frac{d_{I}\psi}{dT} + \frac{d_{II}\varphi}{dT} = \frac{d^{I}{}_{\Delta}{}^{II}{}_{\varphi}}{dT} - \frac{d_{I}\varphi}{dT} + \frac{d_{II}\varphi}{dT}$$

Des mesures nouvelles de $d\psi/dT$ et de dA/dT donnent des valeurs inférieures à 10^{-7} volt/degré dans des métaux privés de gaz dans le vide. Pour les métaux en présence de l'air, $d\psi/dT$ est supérieur à 10^{-6} volt-degré. La différence réside dans l'influence des couches d'adsorption sur la valeur absolue du potentiel voltaïque et sur le travail de sortie des électrons. Dans l'air ou l'azote humide, $d\psi/dT$ s'élève à quelques millivolts par degré, et dans l'air ou l'azote parfaitement sec, $d\psi/dT$ est sensiblement nul.

Mécanisme de la surtension des ions N_3^- et OH^-; AUDUBERT R. et VERDIER E. T.. (*C. R.*, 1941, **213**, 870-872). — L'étude des surtensions anodiques des ions N_3^- et OH^- en fonction de l'intensité du courant a été faite par électrolyse, entre électrodes de Pt, de solutions de N_3Na et de HONa, aux températures de 1°,5, 20°, 42°, 57° C., aux concentrations N et $N/1000$ et avec des courants allant de 5.10-5 à 10.10-5 A. Les valeurs obtenues sont parfaitement reproductibles, même pour les plus faibles intensités, si l'on évite avec soin toute polarisation brutale de l'électrode. Les résultats montrent que la formule générale donnée pour la polarisation anodique s'applique bien à la surtension de l'azote et de l'oxygène. L'influence du champ au voisinage de l'électrode sur le processus de décharge des ions se manifeste par des portions rectilignes des courbes : cette influence peut porter soit sur l'hydratation de l'ion, soit sur sa déformabilité.

Équilibre d'oxydo-réduction, équilibre d'acidité et spectres d'absorption pour les oxyquinones; SCHWARZENBACH G. et SUTER H. (*Helv. chim. Acta*, 1941, **24**, 617-638). — Les dioxy-2,5-benzoquinones-1-4, dioxy-2,5-dichloro 3,6-benzoquinone 1-4, dioxy-2,5-dinitro 3,6-benzoquinone 1,4 sont réduits réversiblement dans les hydroquinones correspondantes, sans que pendant la réduction il apparaisse de radicaux comme intermédiaires. On donne les potentiels d'oxydo-réduction de ces processus pour différentes valeurs du *pH*. Les mesures d'acidité des dioxyquinones montrent qu'il s'agit d'acides forts; la dioxybenzoquinone a aussi des propriétés basiques marquées et donne des sels-onium dans SO_4H_2; elle absorbe surtout dans l'UV où l'on remarque une forte bande caractéristique de la structure énol. (Allemand.)

L'électrolyse d'acides gras contenant du deutérium. III. Le mécanisme de la formation de propylène et de propane lors de l'électrolyse des acides butyriques; SCHANZER W. et CLUSIUS K. (*Z. phys. Chem. A.*, 1942, **190**, 241-253). — Des recherches antérieures sur l'électrolyse des acides acétique et propionique ont montré qu'il n'y avait pas échange entre l'atome H lié au C et l'eau de dissolution; d'autre part, la formation de C_3H_6 à partir de l'ion $(C_3H_5CO_2)^-$ a lieu après formation de CO_2 et déshydrogénation du CH_3 provenant de C_4H_8 intermédiaire. Par électrolyse d'acide butyrique contenant du deutérium sur le C en α et par analyse isotopique de C_3H_6 et de C_4H_8 résultant, on montre qu'il y a échange certain entre l'H en α et l'eau de dissolution, que la formation de C_3H_6 a lieu par déshydrogénation du groupe carboxyle lié au C en β; il n'y a pas de transport intramoléculaire d'atomes d'H. La formation de C_3H_8 est due à une hydrogénation selon 2 modes des radicaux propyles, l'une donnant C_3H_8, l'autre C_4H_8.

Expériences sur la séparation électrolytique du manganèse des solutions de chlorure manganeux; THANHEISER G. et HUBOLD R. (*Mitt. K. W. I. Eisenforsch*, 1941, **23**, 1-19). — L'électrolyse du chlorure manganeux seul ne donne pas des résultats satisfaisants. Ceux-ci peuvent être obtenus en présence de fortes concentrations en manganèse en présence de chlorure d'ammonium, la concentration en chlorure d'ammonium étant particulièrement importante (résultats optima avec 47-82 g/l de Mn et 160 g/l de $ClNH_4$). Le chlorure d'ammonium améliore la stabilité de l'électrolyte. Le meilleur rendement en courant a été obtenu avec 10 Am/dm². Pendant l'électrolyse le bain s'acidifie. La formation du dépôt s'améliore quand la vitesse d'agitation augmente. Une bonne précipitation se fait même à chaud (42 et 58°) avec amélioration du rendement en courant. En l'absence de diaphragme on n'obtient que de mauvais dépôts. Les courbes de la quantité de manganèse en fonction du temps permettent de constater que les irrégularités des expériences sont dues à des chutes de manganèse. Pour avoir de bons résultats il faut un dépôt en fins cristaux. La concentration en manganèse peut diminuer beaucoup sans abaisser la vitesse de dépôt. Celui-ci se fait aussi bien sur des cathodes en cuivre qu'en alliage V2A. L'état des cathodes (poli, finesse du grain) a une légère influence.

Sur quelques particularités du fonctionnement de l'accumulateur au plomb; surtension et production d'ozone au pôle positif en fin de charge à basse température; BRINER E. et YALDA A. (*Helv. Chim. Acta*, 1941, **24**, 109 E-118 E). — L'accumulateur au Pb a été plus spécialement étudié dans le domaine des potentiels situés au-dessus du régime normal de charge et de décharge. Les mesures de f. é. m. ont été faites entre — 45° et + 20° en utilisant comme électrolyte SO_4H_2 à la concentration eutectique. La f. é. m. normale de l'accumulateur diminue très légèrement avec l'abaissement de température, mais la f. é. m. limite augmente beaucoup par refroidissement. Aux basses températures et au-dessus d'une certaine intensité, O_2 dégagé en fin de charge à la plaque positive renferme une certaine proportion d'O_3; on a mesuré le rendement énergitique de la production d'O_3. Aux températures des mesures, le potentiel d'une plaque positive d'accumulateur, constituée en électrode à gaz, n'est pas influencé par l'addition d'O_3 à O_2, alors que cette addition provoque une forte augmentation du potentiel d'une électrode au Pb. Il y aurait accumulation d'oxygène atomique sur la plaque positive qui provoquerait la formation de O_3 et les f. é. m. élevées en fin de charge. (Français.)

Remarques sur la chimie de l'arc au charbon à haute densité de courant; FINKELNBURK W. (*Z. Phys. Chem. B.*, 1941, **49**, 297-302). — Les processus physiques et chimiques dans l'arc à haute densité de courant (plus de 100 A/cm²) et sur ses électrodes diffèrent sensiblement de ceux qui se passent avec l'arc ordinaire (densité $<$ 30 A/cm²). Ils posent des problèmes nouveaux, spécialement dans le cas des arcs à « mèches » métallisées.

MÉTAUX. ALLIAGES. SOLUTIONS SOLIDES

Recherches sur les solutions solides O_2-N_2; PRIKHOTKO A. et YAVNEL A. (*Acta, Phys. Chim. U. R. S. S.*, 1939, **11**, 783-796). — Les mesures de T° sont faites aux limites des phases optiquement différentes. On trace une courbe du type diagramme d'état. Avec ce diagramme et le spectre d'absorption on déduit que par accroissement de la température la solution solide de O_2 dans N_2 subit

une désintégration et un réarrangement. Les spectres des mélanges sont comparés aux spectres d'absorption de l'oxygène-α.

Points de vue de la chimie des substances dispersées et points de vue voisins pour les métaux durs agglomérés; Skaupy F. (*Koll. Z.*, 1942, **98**, 92-95). — Définition de ces alliages contenant des carbures de W, Ti, Ta introduits en poudre. Généralités sur leurs préparations.

Sur la thermochimie des alliages; Weibke F. (*Angew. Chem.*, 1940, **53**, 71-80). — Résumé des recherches sur le sujet au cours des dernières années, en particulier sur la détermination des chaleurs de formation des alliages, soit par mesures calorimétriques directes, soit indirectement par mesures de tensions de vapeur ou de forces électromotrices, et sur l'établissement de diagrammes d'états pour divers alliages de Ca, de Mg et les systèmes Au-Cu et Ag-Sb.

Sur le temps d'inhibition au début de la décomposition des austénites; Jolivet H. et Portevin A. (*C. R.*, 1941, **213**, 687-689). — Le temps d'inhibition qui précède la transformation isotherme de décomposition des austénites par croissance et germination dans les domaines supérieur et intermédiaire *Ar'* et *Ar''* n'est pas susceptible d'une détermination précise sur les courbes chronographiques. En le représentant conventionnellement par l'abcisse correspondant au 1/100 de l'amplitude totale de transformation, on trouve pour un acier C 0,65, Mn 1,5, Mo 0,5 que, pour des conditions définies de décomposition isotherme dans le domaine Ar' : le temps d'inhibition varie, avec la température du maintien isotherme, croît avec la température de préchauffage, est influencé par le traitement initial précédant le préchauffage, est réduit par un maintien préalable dans la zone d'inhibition et supprimé par tout début de transformation. Le temps d'inhibition est affecté spécialement par les facteurs qui modifient les conditions de germination et ce temps correspond vraisemblablement à la durée d'apparition de germes isolés du constituant qui est à l'origine de la transformation (cémentite pour Ar').

Le diagramme du système fer-nickel-aluminium; Dannöhl W. (*Arch. Eisenhüttenw.*, 1941, **15**, 321-330). — Nouvelle étude thermique et magnétique du système fer-nickel-aluminium. Étude des structures (micrographie). Le nouveau diagramme est en accord avec les résultats des mesures antérieures.

Contribution à l'étude de l'absorption de l'azote par le fer pur fondu et par les alliages Fe-C, Fe-P, Fe-Cr; Kootz Th. (*Arch. Eisenhüttenw*, 1941, **15**, 77-82). — Le fer ou l'alliage fondu dans un creuset en terre réfractaire sous une couche de scorie O_3Al_2-OCa est traversé par un courant d'azote. L'absorption de l'azote en fonction du temps se fait suivant une courbe exponentielle. La solubilité de l'azote dans le fer pur à 1.600° et sous une atmosphère est de 0,046 0/0. Elle augmente lentement et linéairement avec la température. Elle varie suivant la racine carrée de la pression de l'azote. Le carbone et le phosphore réduisent beaucoup, cette solubilité alors que le chrome l'augmente beaucoup. La combustion du carbone dans le fer chasse une grande quantité d'azote.

Mécanisme de la précipitation dans les cristaux d'alliage aluminium-argent pendant le durcissement structural; Guinier A. (*C. R.*, 1942, **214**, 34-37). — Les modifications successives d'un monocristal provenant d'une solution solide Al-Ag à 20 0/0 de Ag sursaturée après trempe, soumis à des revenus à différentes températures, ont été mises en évidence par diffraction des rayons X. Les diagrammes conduisent à l'interprétation suivante : immédiatement après la trempe, la solution solide devient hétérogène, les atomes Ag se concentrent en noyaux de petites dimensions, avec une certaine périodicité manifestée par la présence d'un anneau dans la diffusion centrale : la distance moyenne de deux noyaux est de 60 Å dans l'alliage étudié. Leur composition tend vers celle de la phase γ, soit Ag_2Al, et les atomes y sont partiellement ordonnés. Enfin le réseau cubique se transforme dans ces noyaux, où la concentration en atomes Ag est anormalement grande, en un réseau hexagonal plus stable, celui de la phase γ.

Sur l'état et la diffusion de l'hydrogène dans le fer pur à la température ordinaire; Chaudron G. et Moreau L. (*C. R.*, 1941, **213**, 790-792). — Il existe des différences fondamentales entre les deux modes de chargement du fer en hydrogène qui sont l'électrolyse d'une solution acide avec cathode de fer et l'absorption superficielle d'hydrogène par décapage du métal. Les essais faits sur du fer pur privé de ses gaz par bombardement électronique montrent que : le chargement électrolytique dans une solution de SO_4H_2 augmente la dureté superficielle par une distorsion du réseau produite par l'insertion des atomes H; le recuit à 300° fait disparaître cet écrouissage spécial. Dans le cas du chargement par décapage, l'absorption de gaz est corrélative d'une attaque intergranulaire, avec formation de soufflures sur le contour des grains cristallins, d'où la fragilité dite de décapage; la majeure partie des gaz est alors à l'état d'inclusion, car la dureté du métal n'a pas varié. L'impureté gazeuse ne modifie donc pas les propriétés d'un métal pur uniquement par sa proportion mais aussi, comme les impuretés solides, par la place qu'elle occupe dans la structure de ce métal.

Sur le dégazage des substances solides; Huttig G., Theimer H. et Breuer W. (*Z. anorg. Ch.*, 1942, **249**, 134-145). — Étude expérimentale et théorique sur le dégagement gazeux se produisant au cours du chauffage des substances solides. Description d'expériences concernant le cuivre, le fer, l'étain en poudres ainsi que l'alumine.

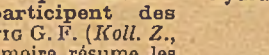
Phénomènes de frittage à l'intérieur des poudres qui sont constituées par un seul élément. Contribution à l'explication des processus de la céramique des métaux et de la céramique des oxydes. III. Communication récapitulative de l'évolution des phénomènes chimiques auxquels participent des substances solides; Huttig G. F. (*Koll. Z.*, 1942, **98**, 6-33). — Ce mémoire résume les connaissances expérimentales actuelles concernant les phénomènes de frittage à l'intérieur de poudres de Cu, Fe, Sn, Pb, Au, Ni, Mo, W, O_3Fe_2, O_3Al_2, OZn, OGl, OCu, O_4Fe_3, Al, ClNa et de verres. L'évolution des phénomènes est suivie par des mesures de f. é. m., de solubilité, les échanges avec divers milieux liquides (isothermes d'adsorption vis-à-vis de la vapeur de CH_3OH, vis-à-vis de matières colorantes dissoutes), par des mesures de densité, de résistivité, de solidité, de dureté et les spectres de rayons X.

Sur la fragilité de revenu des aciers; Jolivet H. et Chouteau R. (*C. R.*, 1941, **213**, 788-789). — La fragilité dite de revenu apparaît à partir d'une certaine vitesse critique mise en évidence par des refroidissements après revenu, effectués à vitesse constante. Ce fait se rattache à l'existence, pendant le refroidissement, d'un domaine de température où la fragilité apparaît avec une vitesse notable. On a mis ce domaine directement en évidence en étudiant la cinétique d'apparition de la fragilité aux diverses températures par la méthode des séjours isothermes, et on a précisé l'influence des conditions initiales (température et durée du revenu) et du sens du prélèvement (long ou travers). La fragilité n'est pas en relation avec le mode de décomposition de l'austénite ni avec les phénomènes de trempe et de revenu proprement dits, mais ne se manifeste cependant qu'après un chauffage préalable dans le domaine austénitique à température suffisamment élevée; il peut s'agir d'une dispersion initiale par mise en solution et précipitation de phases dont la nature n'est pas précisée.

Influence de la structure sur la résistance au fluage d'un acier austénitique; Sédille M. et Morlet E. (*C. R.*, 1941, **213**, 615-617). — Les aciers étudiés avaient une structure composée de grains d'austénite et de carbures complexes déposés entre les grains par le traitement de stabilisation. La grosseur des grains est variable selon qu'on a affaire à un état moulé, corroyé ou laminé. Les essais montrent que la résistance au fluage dépend notablement de cette grosseur des grains d'austénite : dans certains cas, la vitesse de fluage entre la 25e et la 35e heure d'un acier à gros grain a été plus de dix fois plus faible que celle d'un acier à grain fin.

Corrosion du plomb dans l'industrie chimique; Oesterfeld G. et Portmann A. (*Helv. Chim. Acta*, 1941, **24**, 389 E-397 E). — Diverses méthodes employées pour étudier les corrosions subies par le plomb, sous forme de Pb ou d'alliages, utilisés dans l'industrie chimique. Emploi du spectre d'étincelles; méthodes analytiques dans le cas des alliages. Photographies de surfaces de Pb attaquées.

La séparation et la mesure de l'épaisseur de couches d'« eloxal » sur l'aluminium pur; Treadwell W. D. et Obrist A. (*Helv. Chim. Acta*, 1941, **24**, 998-1005). — On peut, d'une manière générale, séparer l'aluminium de son oxyde par action d'un mélange éther-acide chlorhydrique. La méthode peut également servir pour séparer les couches d'« éloxal », obtenues en oxydant Al pur dans un bain de $(CO_2H)_2$. La mesure de l'épaisseur de la couche se fait par micrométrie; on obtient les mêmes résultats en employant la méthode de Werner au Br. et HCH_3OH. On a mesuré également la capacité électrique des couches et on montre qu'elles répondent à la constitution d'un oxyde hydraté qui aurait la formule :



Altération du cuivre par les acides gras; Dubrisay R. (*C. R.*, 1941, **213**, 837-839). — Une lame de Cu plongeant entièrement dans de l'eau surmontée d'une couche de benzène, toluène ou xylène contenant en solution de l'acide stéarique ou palmitique, présente une corrosion qui se manifeste par l'apparition de sel cuivrique, vert et insoluble, à la surface de séparation (*ibid.*, 1938, **207**, 1101; 1940, **210**, 533). Ce fait ne peut s'interpréter que par la formation, sous l'action simultanée de l'eau et des agents atmosphériques, d'un composé cuivrique non absolument insoluble dans l'eau et qui vient réagir à la surface de séparation sur l'acide gras en solution dans le carbure.

L'auteur justifie cette interprétation et analyse la marche du phénomène. La présence de O_2 dans l'atmosphère est indispensable à la corrosion, celle de CO_2 ne l'est pas, mais accélère le phénomène. L'apparition d'ions cuivriques dans des solutions tampons renfermant des tortillons de Cu électrolytique est manifeste en milieu neutre ou acide et plus rapide dans les milieux plus acides. Les mêmes expériences faites en surmontant la couche aqueuse d'une solution palmitique ou stéarique dans le xylène montre que la formation du savon cuivrique à la surface de séparation se manifeste au contraire d'abord dans les milieux neutres ou faiblement alcalins, puis dans les milieux acides, où le phénomène se complique du fait de la décomposition du stéarate ou du palmitate cuivrique par l'acidité de la solution aqueuse.

Sur la théorie des phénomènes de corrosion. XIX. Les lois de la rouille et de la passivité du fer dans les solutions neutres alcalines et oxydantes; Muller W. J. (*Anzeiger*, 1940, 77, 34-38).

Sur l'activation du fer passif dans l'acide nitrique; Bonhoeffer K. F. (*Z. Elektrochemie*, 1941, 47, 147-150). — 45e Congrès de la Deutsche Bunsen-Gesellschaft e. V. Leipzig, 25-26 octobre 1940. — On a étudié l'activation par polarisation cathodique en mesurant les intensités de courant cathodique et les changements de potentiel de l'électrode de fer ainsi polarisée. Toutes autres conditions étant égales, le produit de l'intensité du courant de polarisation par sa durée reste constant dans un certain domaine de durée, et correspond à une quantité d'électricité de 10^{-4} coulombs/cm². Le potentiel du fer passif tombe rapidement d'environ 1 V à environ 0,5 V, sans réduction de NO^3H ni de la couche passive d'oxyde, ce qui consomme environ $2,10^{-5}$ coulombs/cm². L'électrode passive absorbe ensuite jusqu'à 10^{-4} coulombs/cm² sans que le potentiel 0,5 V change, et la couche d'oxyde est réduite. L'oxyde de la couche passive a donc une valeur anormalement élevée de la pression de O_2 de décomposition, qui correspond au potentiel ∽ 0,5 V au lieu de la valeur sensiblement nulle calculée pour l'oxyde normal.

PROPRIÉTÉS DES SURFACES — ADSORPTION — COLLOIDES

Une nouvelle méthode d'examen des structures superficielles : radiographie et microradiographie par réflexion; Trillat J. J. (*C. R.*, 1942, **214**, 164-166). — La méthode utilise l'effet photoélectrique des rayons X sur la surface d'un objet métallique. Deux techniques sont employées selon qu'on désire étudier une surface de plusieurs centimètres carrés ou de quelques millimètres carrés seulement. Si l'on n'envisage que l'étude macrographique (ségrégations, hétérogénéité), il suffit de disposer au contact de la surface un papier photographique peu sensible aux rayons X. Pour l'étude micrographique on emploie un film Lippmann dont on fait ensuite l'agrandissement. Le procédé, qui a l'avantage de ne pas nécessiter la destruction ou l'altération de l'objet examiné, trouve son application dans l'étude de la corrosion, des effets thermiques, des pigments chargés, etc.

Sur la radiographie par réflexion; Guinier A. et Devaux J. (*C. R.*, 1942, **214**, 223-225). — J. J. Trillat a étudié la radiographie par réflexion des surfaces métalliques en utilisant des rayons X de très courte longueur d'onde. Le mécanisme et les résultats du phénomène sont très différents si l'on emploie des rayons X de grande longueur d'onde. Les auteurs ont étudié, en fonction de la longueur d'onde du rayonnement incident, le contraste entre les deux plages d'une pellicule photographique exposée à ce rayonnement et dont une partie est appliquée sur une surface métallique. L'effet renforçateur du support sur la couche sensible est alors la somme de deux effets dont l'importance relative varie avec la longueur d'onde des rayons incidents : l'effet commence pour la longueur d'onde λ et est dû alors uniquement au rayonnement K de fluorescence, puis reste à peu près constant pour les longueurs d'onde moyennes, augmente ensuite jusqu'aux courtes longueurs d'onde où il est dû uniquement à l'action des photoélectrons sur l'émulsion. La comparaison des images obtenues avec divers rayonnements permet ainsi de déterminer la limite d'absorption d'un élément inconnu, méthode d'analyse extrêmement simple, ne nécessitant pas de spectrographe et s'adaptant particulièrement aux métaux de Cr à Zn.

Contribution à la connaissance de la structure des liquides en couche capillaire; Radulescu D. (*Kolloid Z.*, 1942, 98, 34-42). — Les isothermes de désorption de substances pures en couches capillaires sont en escalier et l'on peut déduire de ces paliers le rayon de la « section d'action » de la molécule avec une grande précision. On montre que les chaleurs d'évaporation de la couche capillaire est presque deux fois celle du liquide normal, on peut déterminer l'épaisseur de cette couche capillaire qui, selon les liquides, est de 10 à 20 diamètres moléculaires. Il est à peu près impossible de rendre compte par des formules simples à une ou deux constantes de l'équilibre hétérogène à la limite des phases (liquide-gaz, liquide-solide). Application au cas des échanges basiques dans la permutite.

Sur la différence des chaleurs d'adsorption de l'ortho- et du para-hydrogène; Cremer E. (*Z. phys. Chem. B.*, 1941, 49, 245-246). — Les chaleurs d'adsorption de l'ortho- et du para-hydrogène sur l'oxygène solide sont différentes. $\lambda_{ortho} - \lambda_{para} \geqslant 90$ cal. La différence s'explique par l'empêchement de la rotation de la molécule ortho par l'influence des molécules voisines d'oxygène.

Mesures sur l'adsorption de van der Waals de gaz (H_2, D_2, CH_4, N_2, Ne) sur lamelles de nickel; Van Itterbeeck A. et Borgus J. (*Z. phys. Chem. B.*, 1941, 50, 128-142). — En vue de vérifier la théorie potentielle de Polanyi, on a mesuré l'adsorption sur Ni de H_2, D_2, CH_4, N_2 à la température de N_2 liquide et de Ne, H_2 et D_2 à la température de H_2 liquide. On vérifie en particulier pour les fonctions $q(v)$ du potentiel d'absorption en fonction du « volume d'adsorption » (quotient du volume adsorbé par la densité liquide) la relation $q_{N_2}/q_{Ne} = \sqrt{a_{N_2}/a_{Ne}}$, a_{N_2} et a étant les constantes de van der Waals correspondantes, ainsi que la relation de Polanyi $Q = q + q_l$, où Q est la chaleur d'adsorption calculée, q l'énergie potentielle de Polanyi et q_l l'énergie de liquéfaction. Pour H_2 et D_2, les courbes de potentiel sont différentes, le potentiel de H_2 étant supérieur à celui de D_2. On établit par extrapolation au zéro absolu que $q^{(0)}_{D_2}/q^{(0)}_{H_2}$ est voisin de 1. Les résultats s'expriment aussi, dans l'hypothèse d'une adsorption en plusieurs couches, par la formule :

$$X = \frac{v_m C p}{(p_0 - p)\,[1 + (C-1)p/p_0]}$$

(X = volume adsorbé; v_m = volume adsorbé correspondant à une couche monomoléculaire; C = constante de la relation $E_a - E_l = RT \ln C$, où E_a et E_l sont les énergies d'adsorption et de liquéfaction; p = pression d'équilibre; p_0 = pression de saturation).

L'adsorption mixte de l'amylène et de l'éthylène sur charbon actif; Magnus A. et Spalt A. (*Z. phys. Chem. B.*, 1941, 49, 187-195). — On mesure l'adsorption de l'amylène à 100°, de l'éthylène à 0° et 100° et des mélanges gazeux des deux corps à 100°. L'adsorption mixte se produit de telle sorte que l'amylène bloque les points les plus actifs du charbon, sans être gêné par la présence de l'éthylène.

L'influence de la température sur la coacervation complexe de la gélatine et de la gomme arabique; Bungenberg de Jong H. G., Hoskam E. G. et Brandhof-Schaegen L. H. (*Proc. Amsterdam*, 1941, 44, 1104-1111). — Étude des variations des proportions optima dans les mélanges de gélatine et de gomme arabique avec les variations de température et de l'équilibre entre les proportions de colloïde et d'eau en présence d'un sel neutre. Lorsque la température s'élève, les proportions optima du mélange restent constantes, le volume du coacervat décroît légèrement, sa solubilité augmente légèrement et la proportion d'eau qu'il contient décroît faiblement.

Phénomènes de déplacement dans les gouttes de coacervat placées dans un champ de diffusion et dans le champ électrique; Bungenberg de Jong H. G. et Hoskam E. G. (*Proc. Amsterdam*, 1941, 44, 1099-1103). — Étude des phénomènes observés à la température ordinaire dans la gélatine contenant des coacervats neutralisés par addition d'électrolytes appropriés. Il se produit un courant de déplacement expliqué par la condensation combinée du coacervat avec l'accroissement de la tension interfaciale. On étudie d'autre part, l'action du champ électrique sur la vacuolisation du coacervat complexe. On applique les résultats obtenus à la théorie du phénomène de désintégration.

Recherches sur la récupération des gaz nitreux par adsorption. III. Sur la récupération des gaz nitreux par le gel de silice; Briner E. et Squaitamatti B. (*Helv. Chim. Acta*, 1941, 24, 421-434). La capacité d'adsorption du gel de SiO_2 est notablement accrue par l'abaissement de température. Existence d'une teneur optima pour la capacité d'absorption vis-à-vis des gaz nitreux selon la teneur en eau du gel. Les colorations particulières du gel dans différentes conditions de température et de composition des pays s'explique par absorption de N_2O_4 ou de N_2O_3 qui gardent les mêmes couleurs que celles qu'ils ont à l'état liquide. Selon le mécanisme suggéré, le gel agit successivement comme adsorbant de NO, et de O_2, comme accélérateur de la peroxydation de N_2O_3, comme réactif chimique de l'eau qu'il contient qui réagit avec le peroxyde ou l'anhydride nitreux absorbés. Lors de la désorption par chauffage, on recueille les gaz nitreux concentrés et à métaux de peroxydation élevé. Le gel de SiO_2 peut être utilisé avec certains avantages

pour la récupération rapide et complète des gaz nitreux, même fortement dilués. (Français.)

Sur la mise en évidence expérimentale de couches de savon adsorbées; Brill R. et Rieder F. (*Angew. Chem.*, 1940, **53**, 100-103). — Par immersion de feuilles minces de nitrocellulose dans des solutions de stéarate de sodium très diluées, on y dépose des couches de savon adsorbées. On fait traverser l'ensemble par un faisceau électronique qui donne un diagramme de diffraction montrant que les molécules de savon sont fixées perpendiculairement au support et forment un ensemble à symétrie cristalline hexagonale. Les couches adsorbées sont facilement éliminées par lavage, mais cette élimination est plus difficile sur des couches fixées depuis plusieurs jours ou adsorbées à chaud.

La diffusion de quelques savons en milieu salin; Lamm O. (*Koll. Z.*, 1942, **98**, 45-52). — Description d'un nouvel appareil en verre, avec bouchons rodés et filtre de verre, permettant d'effectuer des mesures de diffusion. Mesure de la diffusion en fonction de la concentration de savons potassiques des acides caprylique, caprique, laurique en milieu salin (ClK) ou alcalin (HOK). On observe déjà la formation de micelles dans le laurate dans une solution 0,005 *n*, dans le caprate 0,03 *n*, dans le caprylate 0,3 *n*. Au-dessus de cette concentration, on n'observe pas de relation entre les coefficients de diffusion et la concentration. Le coefficient de diffusion du myristate de K est beaucoup plus faible.

L'état du point de vue de la chimie colloïdale des solutions qui peuvent être filées; Erlring H. (*Koll. Z.*, 1942, **98**, 164-170). — La viscosité de structure et les propriétés élastiques sont en rapport étroit avec la possibilité de filage d'une solution. Les conditions permettant le filage sont liées avec la coagulation ou la formation de gel.

Électrochimie du sol d'agar; Pauli W. et Sternbach L. (*Helv. chim. Acta*, 1941, **24**, 317-339). — Un sol purifié d'agar est entièrement caractérisé par son comportement lors de l'électrodialyse et de l'électrodécantation. Lorsqu'on dilue la forme acide, on aboutit à une limite pour les coefficients d'activité $a_H/n_H = f_A = 0{,}66$. Cette limite est identique avec les coefficients obtenus par analyse m SO_4/n_H. La forme de la courbe de conductibilité présente de nombreuses similitudes avec celle de chaînes de sels d'acides gras (savons). (Allemand.)

Rapports de stabilité d'organosols de quelques composés de haut poids moléculaire; Erbring H. (*Koll. Z.*, 1940, **90**, 257-268). — Étude optique et viscosimétrique du processus de précipitation de diverses solutions colloïdales de produits de synthèse, par addition d'alcools homologues. Les produits étudiés sont : le chlorure de polyvinyle, le polyisobutylène, l'ester méthylique de l'acide polyméthacrylique, la benzylcellulose, les polystyrols, le caoutchouc, l'acétylcellulose. Les études de trouble et les mesures de transparence ont été faites au moyen du photomètre de Zeiss muni d'une cellule photoélectrique. L'action précipitante des alcools homologues sur le chlorure de polyvinyle et le polyisobutylène diminue régulièrement lorsque le PM de l'alcool augmente; le phénomène est inverse pour l'ester méthylique de l'acide polyméthacrylique et est régulier de l'alcool méthylique à l'alcool nonylique. La benzylcellulose a un maximum de stabilité pour l'alcool hexylique. Les mesures de transparence ont donné les mêmes résultats que les mesures de trouble. On a cherché à établir une relation simple entre le pouvoir précipitant de l'alcool et le nombre de C qu'il contient. On suppose que le processus de précipitation est dû à l'action des dipoles de l'alcool : le pouvoir précipitant varie linéairement avec l'inverse de la constante diélectrique.

Considérations théoriques sur les émulsions et leur floculation; Dobrowsky A. (*Kolloïd Z.*, 1941, **95**, 286-296). — On sait que par augmentation de l'énergie interne, on peut préparer les émulsions à partir de phases liquides. L'énergie sert à vaincre la tension superficielle. L'énergie interne de la phase émulsionnée augmente avec le degré de dispersion. Dans ce travail, l'auteur a calculé le partage de l'énergie de la masse totale de la phase émulsionnée au moyen de la formule en $e^{-N/}$ de Boltzmann-Einstein et il a déduit, du rapport entre le niveau d'énergie et le degré de dispersion, le mode de partage des particules de différentes grosseurs dans l'émulsion. Pour chaque grandeur de particule, la loi de Stokes donnant la vitesse de chute est respectée. En supposant qu'il existe une grosseur maxima pour les particules, on calcule le temps auprès duquel les individus de différentes grosseurs se séparent de l'émulsion; pour chaque grosseur, il existe un temps de chute caractéristique (depuis la surface de l'émulsion jusqu'à la limite de séparation de la phase floculée). On met en évidence 2 fonctions : Φ_t qui représente le volume séparé au temps t et constitué par les individus floculés ayant un temps de chute caractéristique plus petit que t, et ψ_t correspondant aux particules dont le temps de chute caractéristique est plus grand que t. Ce sont 2 fonctions linéaires lorsque l'on représente en ordonnées les volumes selon l'intégrale de Gauss et en abscisse le log de t. Les résultats expérimentaux de Lederer sont en accord avec les résultats théoriques exposés ici.

Méthode électrique permettant la transformation d'un aérosol en organosol; Pauthenier M. et Brun E. (*C. R.*, 1941, **213**, 313-314). — Le dispositif déjà décrit (*Ibid.*, 1941, **212**, 1081) au sujet de la mesure des gouttelettes de brouillard en suspension dans l'huile, permet aussi d'amener toutes les particules solides d'un gaz poussiéreux à l'intérieur d'un liquide isolant et se prête également à la préparation de certains organosols.

Détermination de la résistance de sédiments d'aérosols; Beischer D. (*Kolloïd Z.*, 1939, **89**, 214-219). — Mise au point d'une méthode permettant de déterminer expérimentalement la résistance à la rupture de sédiments filiformes obtenus à partir de suspensions colloïdales en milieux gazeux. Les résultats ont été comparés avec ceux que Hamaker a calculé en partant de l'action de forces de London-van der Waals entre 2 particules sphériques. On constate dans certains cas un accord, alors que, dans d'autres cas, les valeurs mesurées sont plus grandes que les valeurs calculées par Hamaker, probablement parce que les particules se cimentent les unes aux autres par diffusion superficielle, ou à cause de l'action de forces de Coulomb additionnelles entre 2 particules polaires.

Recherches sur les fumées d'oxydes métalliques au moyen du microscope électronique universel; von Ardenne M. et Beischer D. (*Z. Elektrochemie*, 1940, **46**, 270-277). — L'appareil permet d'atteindre un pouvoir résolutif de 30 Å; on peut l'équiper pour examen sur champ clair ou sur champ obscur, et lui adjoindre un appareillage stéréoscopique, ainsi qu'une chambre de réaction avec laquelle on peut rendre visible et suivre sur chaque cristallite ou particule élémentaire la marche d'une réaction ou la croissance de cristaux et d'agrégats. On peut mesurer les grosseurs particulaires, non seulement en valeur moyenne, comme le permettent d'autres méthodes de diffraction de rayon X ou d'électrons, mais en valeurs individuelles et établir statistiquement les courbes de fréquence des valeurs individuelles. Ces valeurs sont données à titre d'exemple pour OMg. On suit la transformation de OMg en carbonate, à l'air, la croissance des aiguilles de OZn en présence de vapeur de Zn, la formation de sphérules de OPb, montrant l'existence préalable de sphérules liquides de Pb; on voit la différence de structure particulaire de $O_3Fe_2\gamma$ obtenu à partir du fer pentacarbonyle par thermolyse ou photolyse.

Signification scientifique et industrielle de la notion d'aérosols; Muller F. (*Kolloïd Z.*, 1940, **90**, 1-10). — L'auteur rappelle qu'un aérosol est constitué par un liquide ou un solide en suspension à l'état divisé dans un gaz. L'étude systématique des aérosols est d'une grande importance scientifique en météorologie et d'une grande importance industrielle (dépoussiérage) de même que la connaissance de leur vitesse de coagulation. Apport du microscope électronique qui peut servir à la numération des particules et à la mesure de leur diamètre; mesure de leur charge électrique. Importance de l'étude des propriétés optiques des aérosols (surtout pour l'examen des nuages en météorologie).

Recherches sur la répartition en grandeur des particules; Berg S. (*Kolloïd Beih.*, 1941, **53**, 149-376). — L'auteur envisage d'abord le fractionnement d'une substance par tamisage. Si les particules sont petites, le tamisage est inexact. Le fractionnement basé sur l'action d'une force extérieure, sur la pesanteur par exemple, a lieu en communiquant aux particules une certaine vitesse qui dépend de la grandeur de celles-ci; dans le cas de fractionnement de cette espèce désigné sous le nom de méthodes de viscosité, le rapport entre la vitesse et la grandeur des particules est donné par la loi de Stokes qui est basée sur leur sphéricité, comme en général, elles ne sont pas sphériques, le concept de grandeur des grains est hypothétique; Andreasen a montré par des études de sédimentation que la loi de Stokes s'applique avec exactitude à des particules de quartz non sphériques dispersées dans l'eau. L'auteur définit par la grandeur $C(k)$ le rapport de la concentration des particules à la hauteur h après une sédimentation de durée t et la concentration uniforme c des particules au début de l'expérience (temps 0); k désigne la grandeur des particules à la hauteur h au bout du temps t. Il utilise ce concept dans l'étude des méthodes à la pipette et à l'aréomètre, de la méthode de Crowther et la méthode d'absorption de la lumière et il expose une nouvelle méthode d'étude des suspensions : la méthode de la balance à immersion qu'on plonge profondément dans la suspension étudiée. Utilisation et propriétés de cette balance construite en verre et en métal ferromagnétique de manière à ce qu'on puisse la déplacer à l'intérieur du liquide au moyen d'un aimant; divers types sont proposés suivant la grosseur des grains. Étude au moyen de cet appareil de la sédimentation dans un champ de pesanteur et dans un champ de forces centrifuges de particules dont on a par ailleurs étudié le mode de sédimentation selon la grosseur des particules (quartz calciné, fragments de porcelaine pulvérisés). Cas de l'ultracentrifugation et du phénomène de formation de zones.