

14054  
B

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

1943



P. 334/43/II

P. 17/60

**BULLETIN**  
DE LA  
**SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE**

---

**ANNÉE 1943**

---

**Secrétaire général  
de la Société :**

**R. DELABY,**

Faculté de Pharmacie,  
4, Avenue de l'Observatoire, Paris (6<sup>e</sup>)

**Chefs de rubriques :**

Chimie physique et chimie minérale : H. GUÉRIN

Chimie organique : J. HARISPE

Chimie biologique : L. VELLUZ

**Rédacteur en chef  
du Bulletin :**

**G. CHAMPETIER,**

Institut de Chimie  
11 Rue Pierre-Curie, Paris (5<sup>e</sup>)

**COMMISSION D'IMPRESSION :**

MM. G. BERTRAND, A. DAMIENS, E. DARMOIS, J. DUCLAUX, A. LEPAPE, R. MARQUIS.

---

**SIÈGE DE LA SOCIÉTÉ : 28, RUE SAINT-DOMINIQUE, PARIS (7<sup>e</sup>)**

---

**MASSON ET C<sup>e</sup>, DÉPOSITAIRES**

**LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE**

**120, boulevard Saint-Germain, Paris (6<sup>e</sup>)**

# ABRÉVIATIONS ET TITRES EXACTS DES PÉRIODIQUES

extraits dans la documentation du

## Bulletin de la Société Chimique de France.

<i>Act. Phys. Chim. U. R. S. S.</i> .....	Acta Physica Chimica U. R. S. S.	<i>J. Amer. Pharm. Assoc.</i> .....	Journal of the americ. Pharmac. Assoc
<i>Amer. J. Physiol.</i> .....	American Journal of Physiology.	<i>J. biol. Chem.</i> .....	Journal of biological Chemistry.
<i>Amer. J. Science.</i> .....	American Journal of Science.	<i>J. Biochim. Japan</i> .....	Journal of Biochemistry of Japan.
<i>An. As. quim. Arg.</i> .....	Anales de la Asociacion quimica Argentina.	<i>J. Chem. Physics</i> .....	Journal of Chemical Physics.
<i>An. esp. Fisica Quim.</i> .....	Anales de la Sociedad española de Fisica y Quimica.	<i>J. Chem. Soc.</i> .....	Journal of the chemical Society.
<i>Analys.</i> .....	The Analyst.	<i>J. Chim. appl. Russe.</i> .....	Journal de Chimie appliquée Russe.
<i>Anesthésie et Analgésie.</i> .....	Anesthésie et Analgésie.	<i>J. Chim. gén. Russe.</i> .....	Journal de Chimie générale Russe.
<i>Ann.</i> .....	Justus Liebig's Annalen der Chemie.	<i>J. Chim. Phys.</i> .....	Journal de Chimie Physique et Revue générale des colloïdes.
<i>Ann. Chim.</i> .....	Annales de Chimie.	<i>J. Chim. Phys. Russe</i> .....	Journal de Chimie Physique (Russe).
<i>Ann. Chim. anal.</i> .....	Annales de Chimie analytique.	<i>J. Chim. Ukraine.</i> .....	Journal Chimique de l'Ukraine.
<i>Ann. Chim. app.</i> .....	Annali di Chimica applicata.	<i>J. exp. Med.</i> .....	Journal of experimental Medicine.
<i>Ann. Comb. liq.</i> .....	Annales des Combustibles liquides.	<i>J. Franklin Inst.</i> .....	Journal of the Franklin Institute.
<i>Ann. Fals. et Fraudes.</i> .....	Annales des Falsifications et des Fraudes.	<i>J. gen. Physiol.</i> .....	Journal of general Physiology.
<i>Ann. Ferm.</i> .....	Annales des Fermentations.	<i>J. immunol.</i> .....	Journal of Immunology.
<i>Ann. Inst. Mines Leningrad.</i> .....	Annales de l'Institut des Mines de Leningrad.	<i>J. indian. chem. Soc.</i> .....	Journal of the indian chemical Society.
<i>Ann. Inst. Pasteur</i> .....	Annales de l'Institut Pasteur.	<i>J. Pathol. Bacter.</i> .....	Journal of Pathology and Bacteriology.
<i>Ann. Mines</i> .....	Annales des Mines.	<i>J. Pharm. Belgique</i> .....	Journal de Pharmacie de Belgique.
<i>Ann. Physiol. Physico-chim. biol.</i> .....	Annales de Physiologie et Physico-Chimie Biologique.	<i>J. Pharm. Chim.</i> .....	Journal de Pharmacie et de Chimie.
<i>Arch. d. Pharm.</i> .....	Archiv der Pharmazie.	<i>J. Pharm. exp. Ther.</i> .....	Journal of Pharmacology and experimental Therapeutics.
<i>Arch. exp. Pathol. Pharm.</i> .....	Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie.	<i>J. pharm. Soc. Japan</i> .....	Journal of the pharmaceutical Society of Japan.
<i>Arch. intern. Pharmacod.</i> .....	Archives Internationales de Pharmacodynamie.	<i>J. phys. Chem.</i> .....	Journal of physical Chemistry.
<i>Arch. intern. Physiol.</i> .....	Archives Internationales de Physiologie.	<i>J. Physiol.</i> .....	Journal of Physiology.
<i>Arch. neerl. Physiol.</i> .....	Archives Néerlandaises de Physiologie de l'homme et des animaux.	<i>J. Physiol. Pathol. gén.</i> .....	Journal de Physiologie et de Pathologie générale.
<i>Arch. Phys. biol.</i> .....	Archives de Physique biologique.	<i>J. Physique.</i> .....	Journal de Physique et le Radium.
<i>Arch. Sc. phys. nat. Genève.</i> .....	Archives des Sciences physiques et naturelles de Genève.	<i>J. prakt. chem.</i> .....	Journal für praktische chemie.
<i>Atti Lincet.</i> .....	Atti della reale Accademia nazionale dei Lincet.	<i>J. Wash. Acad. Sc.</i> .....	Journal of the Washington Academy of Science.
<i>Ber. dtsch. chem. Ges.</i> .....	Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.	<i>Klin. Woch.</i> .....	Klinische Wochenschrift.
<i>Biochem. J.</i> .....	Biochemical Journal.	<i>Kolloid Z.</i> .....	Kolloid Zeitschrift.
<i>Biochem. Z.</i> .....	Biochemische Zeitschrift.	<i>Mikrochem. Acta</i> .....	Mikrochemica Acta.
<i>Biol. Bull.</i> .....	Biological Bulletin.	<i>Monatsh.</i> .....	Monatshefte für Chemie.
<i>Biol. Rev.</i> .....	Biological Reviews.	<i>Münch. med. Woch.</i> .....	Münchener medizinische Wochenschrift
<i>Brennstoff chem.</i> .....	Brennstoff chemie.	<i>Nature.</i> .....	Nature.
<i>Brit. J. exp. Pathol.</i> .....	British Journal of experimental Pathology.	<i>Pflüger's Arch.</i> .....	Archiv für gesamt Physiologie des Menschen und der Tiere.
<i>Brit. med. J.</i> .....	British medical Journal.	<i>Pharm. J.</i> .....	The Pharmaceutical Journal.
<i>Bull. Acad. Cracovie.</i> .....	Bulletin de l'Académie polonaise des Sciences et des Lettres de Cracovie.	<i>Phil. Mag.</i> .....	Philosophical Magazine.
<i>Bull. Acad. Roumaine.</i> .....	Bulletin de la Section des Sciences de l'Académie Roumaine.	<i>Phil. Trans. Roy. Soc. Londres.</i> .....	Philosophical Transactions of the royal Society London.
<i>Bull. Acad. roy. Belg.</i> .....	Bulletin de l'Acad. royale de Belgique.	<i>Phys. Rev.</i> .....	Physical Reviews.
<i>Bull. amer. Acad. Arts and Sc.</i> .....	Bulletin of the american Academy of Arts and Sciences.	<i>Physiol. Rev.</i> .....	Physiological Reviews.
<i>Bull. amer. Phil. Soc.</i> .....	Bull. of the amer. Philosophical Soc.	<i>Phys. Z. Sovj. Union.</i> .....	Physikalische Zeitschrift für Sovjet Union.
<i>Bull. chem. Soc. Japan</i> .....	Bulletin of the chemical Soc. of Japan.	<i>Proc. amer. Phil. Soc.</i> .....	Proceedings of the american Philosophical Society.
<i>Bull. Chim. pure et appl. Roumaine</i> .....	Bulletin de Chimie pure et appliquée (Roumanie).	<i>Proc. Amsterdam</i> .....	Proceedings of the Royal Academy of Sciences Amsterdam.
<i>Bull. Fac. Chim. Riga.</i> .....	Bulletin de la Faculté de Ch. de Riga.	<i>Proc. Cambridge Phil. Soc.</i> .....	Proceedings of the Cambridge Philosophical Society.
<i>Bull. Se. Pharm.</i> .....	Bull. des Sciences Pharmacologiques.	<i>Proc. imp. Acad. Japan</i> .....	Proceedings imperia Academy Japan.
<i>Bull. Soc. Chim. Belgique.</i> .....	Bull. de la Société Chim. de Belgique.	<i>Proc. nat. Acad. Sci. Washington</i> .....	Proceedings national Academy of Science (Washington)
<i>Bull. Soc. Chim. Biol.</i> .....	Bull. de la Société de Chim. Biologique.	<i>Proc. roy. Soc. Edinburgh.</i> .....	Proceedings of the royal Society of Edinburgh.
<i>Bull. Soc. Chim. Bohême.</i> .....	Bulletin de la Société Chim. de Bohême.	<i>Proc. roy. Soc. Dublin.</i> .....	Proceedings of the royal Society Dublin.
<i>Bull. Soc. Chim. France.</i> .....	Bull. de la Société Chim. de France.	<i>Proc. roy. Soc. A et B</i> .....	Proceedings of the royal Society London A et B.
<i>Bull. Soc. Chim. Pologne.</i> .....	Bull. de la Société Chim. de Pologne.	<i>Proc. Soc. exp. Biol. Med.</i> .....	Proceedings of the Society for experimental Biology and Medicine.
<i>Bull. Soc. Chim. Roumaine.</i> .....	Bull. Soc. de Chim. din Romaniaia.	<i>Quat. J. exp. Physiol.</i> .....	Quarterly Journal of experimental Physiology.
<i>Bull. Soc. Chim. Yougoslavie.</i> .....	Bull. de la Soc. Chim. de Yougoslavie.	<i>Rec. Trav. Chim. Pays-Bas.</i> .....	Recueil des Trav. Chim. des Pays-Bas.
<i>Bull. Soc. Franc. Minér.</i> .....	Bull. de la Soc. Française de Minéralogie.	<i>Rev. Acad. Sc. Madrid</i> .....	Revista Academica Ciencias Madrid.
<i>Bull. Soc. Rom. Stinte.</i> .....	Bull. de la Soc. Romana de Stinte.	<i>Rev. Scient. Inst.</i> .....	Revue of Scientific Instruments.
<i>Bull. Soc. Pharm. Bordeaux.</i> .....	Bull. de la Soc. de Pharm. de Bordeaux.	<i>Roczniki Chem.</i> .....	Roczniki Chemiji.
<i>Bur. Standards J. Research.</i> .....	Journal of the Bureau of Standards.	<i>Scientia</i> .....	Scientia.
<i>Canad. J. Research.</i> .....	Canadian Journal of Research.	<i>Scient. Papers Tokyo.</i> .....	Scientific Papers of Tokyo.
<i>Coll. Trav. Chim. Tchecoslovaquie</i> .....	Collection des Travaux Chimiques de Tchecoslovaquie.	<i>Sc. rep. Tohoku.</i> .....	Science reports Tohoku.
<i>Cellulosechemie.</i> .....	Cellulosechemie.	<i>Sitzungsberichte Abt. II a</i> .....	Anzeiger ou Sitzungberichte der Akademie der Wissenschaften Wien.
<i>Chemistry Industry.</i> .....	Chemistry and Industry.	<i>Skand. Arch. Physiol.</i> .....	Skandinavische Archiv für Physiologie.
<i>Chimie Industrie.</i> .....	Chimie et Industrie.	<i>Tohoku J. exp. Med.</i> .....	Tohoku Journal of experimental Medicine.
<i>C. R.</i> .....	Comptes Rendus de l'Acad. des Sciences.	<i>Trans. amer. electrochem. Soc.</i> .....	Transactions of the american electrochemical Society.
<i>C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.</i> .....	Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de l'U. R. S. S.	<i>Trans. Faraday Soc.</i> .....	Transactions of the Faraday Society.
<i>C. R. Soc. Biol.</i> .....	Comptes Rendus de la Soc. de Biologie.	<i>Trans. roy. Soc. Canada</i> .....	Transactions of the royal Society of Canada.
<i>C. R. Trav. Lab. Carlsberg</i> .....	Comptes Rendus des travaux du Laboratoire de Carlsberg.	<i>Trans. roy. Soc. London</i> .....	Transactions of the royal Soc. (London.)
<i>Dtsch. Med. Woch.</i> .....	Deutsche Medizinische Wochenschrift.	<i>Z. anal. Chem.</i> .....	Zeitschrift für analytische Chemie.
<i>Endocrinology.</i> .....	Endocrinology.	<i>Z. angew. Chem.</i> .....	Zeitschrift für angewandte Chemie.
<i>Enzymologia.</i> .....	Enzymologia.	<i>Z. anorg. Chem.</i> .....	Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie.
<i>Gazz. Chim. Italiana.</i> .....	Gazzetta Chimica Italiana.	<i>Z. Biol.</i> .....	Zeitschrift für Biologie.
<i>Giorn. Chim. Applic.</i> .....	Giornale di Chimica Applicata.	<i>Z. Elektrochemie</i> .....	Zeitschrift für Elektrochemie.
<i>Helv. Chim. Acta.</i> .....	Helvetica Chimica Acta.	<i>Z. Immunitätsforsch.</i> .....	Zeitschrift für Immunitätsforschung.
<i>Ind. Eng. Chem.</i> .....	Industrial and Engineering Chemistry.	<i>Z. phys. chem. A et B</i> .....	Zeitschrift für physikalische Chemie A et B.
<i>Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.</i> .....	Industrial and Engineering Chemistry (Analytical Edition.)	<i>Z. physiol. Chem.</i> .....	Hoppe Seyler's Zeitschrift für physiologische Chemie.
<i>Indian J. Physics.</i> .....	Indian Journal of physics.	<i>Z. Vitaminsch.</i> .....	Zeitschrift für Vitaminforschung.
<i>Japanese J. Chem.</i> .....	Japanese Journal of Chemistry.		
<i>J. amer. chem. Soc.</i> .....	Journal of the american chemical Society		
<i>J. amer. Med. Assoc.</i> .....	Journal of the american medical Association.		

## CHIMIE PHYSIQUE

## STRUCTURE DES ATOMES. RADIOACTIVITÉ

**La chimie nucléaire;** FLEISCHMANN R. (*Angew. Chem.*, 1940, 53, 485-498). — Mise au point donnant l'état de la question, spécialement sur la classification des réactions nucléaires et les énergies correspondantes, les diverses sortes de désintégration des noyaux radioactifs artificiels, l'isométrie nucléaire, les forces de liaison des éléments constitutifs des noyaux, les masses des éléments et leur variation liée à celle de l'énergie, la classification des noyaux connus, y compris les isotopes, radioactifs ou non, l'influence sur les masses et leur écart par rapport aux nombres entiers, de la parité ou de la non parité du nombre atomique et

du poids atomique, la fréquence de répartition dans l'univers des divers éléments, en fonction des poids atomiques et le rôle de la parité de ce nombre.

**L'importance du neutron pour la chimie;** SUSS H. (*Angew. Chem.*, 1940, 53, 522-524). — Indications de principe et exemples des possibilités offertes par l'action des neutrons dans la recherche chimique. Des mesures de radioactivité après irradiation au moyen de neutrons permettent le dosage d'un élément activable, ou le dosage des isotopes si leurs produits radioactifs de réaction avec les neutrons n'ont pas la

même période. On peut suivre le cours de certaines réactions d'échange entre atomes ou ions d'un même élément dans deux composés différents si, dans un des composés, ces atomes ou ions sont ceux d'un isotope radioactif par des neutrons. Le recul de noyaux radioactifs par capture d'un neutron peut les libérer de leurs combinaisons et permettre de suivre leurs réactions avec d'autres substances. Il produit d'autre part une activation chimique du reste de la molécule et par là des possibilités réactionnelles de ce reste.

## STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES MOLÉCULES

**Nature et importance de la liaison chimique;** GREMM H. G. (*Angew. Chim.*, 1940, 53, 288-292). — Les atomes qui s'unissent modifient mutuellement leurs enveloppes électroniques et engendrent des forces électriques d'où résulte la liaison chimique. En raison de la diversité du nombre d'électrons des couches externes et de leur polarisabilité, les liaisons chimiques ont plusieurs natures possibles : liaison « ionique » ou liaison hétéropolaire, liaison « atomique » ou homopolaire, liaison métallique, liaison par forces de Van der Waals. Dans le cas des cristaux, les mesures de diffraction de rayons X permettent de représenter la répartition de la densité électronique dans le réseau cristallin, et de reconnaître que les liaisons « atomiques » (diamant) correspondent à l'existence entre atomes de sortes de ponts de densité électronique non nulle, alors que les atomes unis par liaisons « ioniques » (sels) ou exclusivement par forces de Van der Waals sont séparés par des zones de densité électronique nulle, et que les atomes unis par liaisons « métalliques » sont enveloppés par un nuage électronique statistiquement homogène. Ces types de liaison se retrouvent avec une certaine régularité qui suit approximativement la classification périodique. Ils déterminent par ailleurs les propriétés physiques des composés.

**Quelques révisions de rayons de covalence et la règle d'additivité pour les longueurs de liaisons de covalence simples, partiellement ioniques;** SCHOMAKER V. et STEVENSON D. P. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1941, 63, 37-40). — On propose d'introduire dans l'équation représentant l'additivité des longueurs de liaison de covalence un terme correctif qui tiendrait compte de la nature partiellement ionique de la liaison, notamment des électronégativités dans le sens de Pauling. Les valeurs ainsi calculées sont comparées avec celles qu'on connaît pour de nombreuses molécules bi- et polyatomiques.

**Hyperconjugaison;** MULLIKEN R. S., RIEKE C. A. et BROWN W. G. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1941, 63, 41-56). — Un calcul de mécanique quantique montre l'importance que l'hyperconjugaison (conjugaison entre groupes moléculaires saturés) joue dans la structure de molécules organiques. On compare, pour diverses molécules, les énergies de conjugaison de divers ordres et les longueurs de liaison calculées avec les valeurs expérimentales.

## Induction, résonance et moments

**électriques;** SMYTH C. P. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1941, 63, 57-66). — Discussion de l'importance de la production de dipôles dans les molécules organiques par induction électrostatique due aux charges électriques existant dans la même molécule. Certains accroissements des moments électriques dans des séries homologues des halogénures alcoyloxy et des nitroparaffines sont interprétés par cet effet. À l'aide de données récentes sur les moments électriques de molécules tétraédriques avec Z (C, Si, Ge, Sn ou Pb) comme atome central et 1 ou 2 atomes halogènes X aux sommets on calcule la fraction de la liaison Z-X ayant un caractère ionique. La contribution de la résonance aux dipôles est discutée dans les cas cités et dans le cas des benzènes halogéné-substitués, pour lesquels on évalue également la fraction de caractère de double liaison inhérente à la liaison C-X.

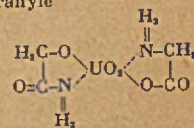
**Mesures diélectriques sur le chlorure polyvinyle plastifié au moyen de plastifiants externes et internes;** WURSTLIN F. (*Z. Elektrochemie*, 1942, 48, 311-314). — On établit les courbes de variation, en fonction de la température, de la tangente de l'angle de perte et de la constante diélectrique, pour des chlorures polyvinyliques diversement plastifiés. L'addition de plastifiants déplace les courbes du côté des basses températures, en relation avec l'augmentation de la mobilité des micro-éléments de la molécule. Avec les plastifiants « externes » (plastifiants ajoutés au chlorure de vinyle polymérisé), ces variations sont additives. Avec les plastifiants « internes » (substances polymérisables ajoutées à l'état de monomères au chlorure de vinyle avant copolymérisation), les courbes des mélanges de copolymères en proportions variables n'ont plus une allure moyenne entre celles des copolymères extrêmes.

**Sur l'anisotropie magnétique du caoutchouc;** COTTON-FREYTS (M<sup>me</sup> E.) (*C. R.*, 1942, 214, 485-488). — Des anneaux de caoutchouc suspendus dans l'entrefer d'un électro-aimant s'orientent fortement, que le caoutchouc soit para ou diamagnétique, souple ou cassant, et que l'anneau soit complet ou coupé. L'expérience réussit aussi bien avec les caoutchoucs communs vulcanisés qu'avec le latex coagulé. L'orientation se fait de telle sorte que la direction d'étirement des échantillons se place parallèlement aux lignes de force du champ, tandis que leur direction de compression se place perpendiculairement. L'explication de cette anisotropie magnétique doit se trouver dans

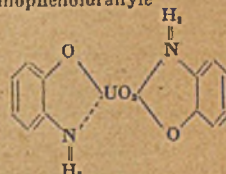
la répartition non homogène des éléments matériels de la substance.

**Sur l'absorption dans le visible des complexes internes polycycliques-3. Complexes aldiminiques de l'uranyle;** KISS A. V. et NYIRI G. (*Z. anorg. Ch.*, 1942, 249, 340-356). — Détermination des courbes d'absorption de 15 complexes de l'uranyle entre 700 et 800 m $\mu$  dans divers solvants:

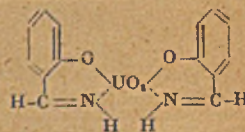
Glycocoluranyle



Orthoaminophénoluranyle



Salicylaldéimuranyle



ortho phénylènediamin uranyle, salicylaldéhyduranyle, salicylaldéhydénaphthylènediimuranyle, oxybenzalanilinuranyle, oxybenzaloxyanilinuranyle, salicylaldéhydéthylènediimuranyle, salicylaldéhydorthophénylènediimuranyle, oxyquinoléinuranyle, etc.

La constitution complexe change l'absorption propre de l'ion central et des radicaux liés. Étude de l'influence du solvant eau, alcool éthylique, chloroforme ou pyridine; actions électriques du milieu sur les liaisons coordinatives.

**Propriétés physico-chimiques noyau naphthalénique du chromophore. Analyse complète de spectres d'absorption. VI. HERTEL E. (Exposé à la 46<sup>e</sup> réunion de Deutschen Bunsen Gesellschaft. e. V., 10-12 juillet 1941) (*Z. Elektrochemie*, 1941, 47, 813-819). — Les moments dipolaires des dérivés naphthaléniques  $\beta$ -substitués sont supé-**

rieurs à ceux des dérivés  $\alpha$ -substitués. La cause de la différence réside dans le noyau naphthalénique et non dans une différence dans l'état électrique des substituants en  $\alpha$  ou en  $\beta$ , car les propriétés chimiques des  $\alpha$  et  $\beta$ -naphthylamines par exemple sont peu différentes. Les spectres d'absorption des dérivés  $\alpha$  ont entre eux des analogies marquées et diffèrent de ceux des dérivés  $\beta$  d'une façon caractéristique. Les dérivés disubstitués dans le même noyau se rapprochent des dérivés benzéniques correspondants, au point de vue des moments dipolaires, des spectres d'absorption et des facultés réactionnelles. Les spectres d'absorption des dérivés portant deux substituants identiques dans deux noyaux différents sont composés additivement des spectres des dérivés monosubstitués correspondants. Dans le cas où les deux substituants sont différents, les déplacements des domaines d'adsorption dépendent de l'effet varichrome des substituants.

**Contribution à la chimie du soufre.**  
**I. Sur le spectre Raman et la constitution du disulfure d'hydrogène;** FEHER F. et BAUNDLER M. (Exposé à la 46<sup>e</sup> réunion de *Deutschen Bunsen Gesellschaft* c. V., 10-12 juillet 1941) (*Z. Elektrochemie*, 1941, 47, 844-849). — Le spectre Raman de  $S_2H_2$  pur est analogue à celui de  $O_2H_2$ . Il n'est explicable que par l'union des 2 atomes S par valences principales. Comme dans  $O_2H_2$ , les 2 groupes S—H sont vraisemblablement orientés à 90° l'un de l'autre autour de l'axe S-S. Les vibrations fondamentales sont pour la catégorie symétrique, vibration de valence S—S: 510  $cm^{-1}$ ; vibration de valence H—S: 2.513  $cm^{-1}$ ; vibration de déformation: 882  $cm^{-1}$ ; pas de vibration de torsion autour de l'axe S—S; pour la catégorie asymétrique, vibration de valence H—S: 2.513  $cm^{-1}$ ; vibration de déformation 882  $cm^{-1}$ .

**Etude par effet Raman des complexes molybdomalate;** THEODORICO M. (C. R., 1942, 214, 312-315). — 1° Le molybdomalate d'ammonium neutre  $MoO_3 \cdot 2M(NH_4) \cdot nOH$ , ne présente plus au complet dans le spectre de ses solutions le groupe caractéristique de raies de l'acide molybdique soluble: la fréquence la plus basse est absente et la fréquence symétrique polarisée est à 924  $cm^{-1}$  au lieu de 950  $cm^{-1}$ . D'autre part, le spectre de l'acide malique se retrouve avec quelques modifications: bande, en

apparence triple, entre 1570 et 1688  $cm^{-1}$ , structure probable  $-C \begin{array}{c} \diagup O \diagdown \\ \diagdown O \diagup \end{array}$  comme dans le

dimolybdomalate, exaltation de certaines raies ou bandes. Les cristaux du même composé donnent le paquet caractéristique de raies, avec dédoublement de la raie symétrique en deux raies fines, 887 et 875  $cm^{-1}$ . 2° Le molybdomalate d'ammonium acide  $MoO_3 \cdot 2MH(NH_4) \cdot n'OH$ , donne le paquet caractéristique de raies de  $MoO_3$ , avec les fréquences 899 et 928  $cm^{-1}$ , et, quant au spectre de l'acide malique, une bande plus large 1570-1716  $cm^{-1}$ , qui fait admettre la présence de groupes asymétriques

$-C \begin{array}{c} \diagup O \diagdown \\ \diagdown O \diagup \end{array}$  à côté des groupes symétriques

$-C \begin{array}{c} \diagup O \diagdown \\ \diagdown O \diagup \end{array}$ . Ces résultats confirment entièrement les hypothèses et les schémas de E. Darmais.

**Quelques constantes physicochimiques du gaz-étalon oxygène;** MOLES E. (C. R., 1942, 214, 424-425). — L'auteur a révisé de façon homogène les résultats relatifs à la densité du gaz oxygène, en les rapportant à la valeur internationale conventionnelle  $\rho_{45} = 980,661$ . La Note donne les valeurs de la densité obtenues par les méthodes du ballon et du volumètre et ramenées aux conditions normales, les valeurs limites  $L_0$  de la densité, celles du volume moléculaire normal  $V_m$ . On en déduit pour la constante générale des gaz R la valeur 0,82056  $\pm 0,00001$  lit/atm, et pour le coefficient de compressibilité par centimètre du gaz-étalon la valeur moyenne 1,75  $\pm 0,05 \cdot 10^{-4}$ .

**Une nouvelle loi des tensions de vapeur;** DUCLAUX J. P. E. (*J. Chim. phys.*, 1941, 38, 78-98). — La loi classique de Dupré sur les tensions de vapeur se réduit pratiquement à une formule d'interpolation presque entièrement arbitraire. L'auteur a établi une formule assez différente ne comportant au contraire aucune constante arbitraire. Elle se base sur une relation expérimentale nouvelle entre les densités du liquide et de la vapeur d'une part, et la tension de vapeur d'autre part. Cette relation se vérifie dans un domaine allant du point triple à quelques degrés en-dessous du point critique. La courbe qui représente la varia-

tion de la tension de vapeur d'un liquide en fonction de la température est alors entièrement définie par les coordonnées de deux de ses points: le point triple et le point critique. Dans sa forme générale, la loi est indépendante de l'atmicité du gaz, de son moment moléculaire et de son état d'association ou de dissociation. L'application à des cas particuliers et l'étude de conséquences montrent que la loi nouvelle est autre chose qu'une simple formule d'interpolation.

**La courbe de potentiel interatomique et l'équation d'état pour l'argon;** RICE O. K. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1941, 63, 3-11). — L'auteur calcule, d'après les données expérimentales connues pour les propriétés d'argon solide: distances interatomiques, température caractéristique, chaleur de sublimation, etc., les termes nécessaires pour établir la courbe d'énergie potentielle. Suivant qu'on considère ou non l'effet de désordre dans le solide au-dessous du point de fusion on obtient deux courbes légèrement différentes: celle avec considération du désordre paraît être plus correcte. On montre que l'utilisation de la température caractéristique  $\theta$  de Debye ne conduit pas, dans le cas étudié, à des erreurs notables. La courbe potentielle permet de reproduire les valeurs expérimentales du second coefficient viriel  $B_p$  de l'équation d'état du gaz:  $pV = RT + B_p + C_p + \dots$

**Le point de fusion de mélanges, observé au microscope;** KOFLER L. et KOFLER A. (*Angew. Chem.*, 1940, 53, 434-435). — L'observation microscopique de la fusion de mélanges de solides permet la détermination du point de fusion de l'eutectique (s'il existe). Des corps ayant des P. F. très voisins peuvent être identifiés par les points de fusion des eutectiques qu'ils donnent avec un autre corps, ces P. F. d'eutectiques pouvant être très différents. Des corps instables n'ayant pas de P. F. ne peuvent être caractérisés par les P. F. de leurs eutectiques avec d'autres corps, ces P. F. pouvant être très inférieurs à la température de décomposition du corps instable. L'observation de deux P. F. d'eutectique pour un mélange binaire indique la formation de combinaison moléculaire. Le microscope permet aussi l'observation précise de la température de fin de fusion d'un mélange.

## PHYSIQUE CRISTALLINE

F. et WALLBAUM H. J. (*Z. anorg. Ch.*, 1942, 250, 110-120). — Détermination expérimentale de la structure du composé  $KNa$ ; même type cristallin que  $MgZn$ , ( $a = 7,48$ ;  $c = 12,27$ ;  $c/a = 1,64$ ).

Considérations sur quelques facteurs, principalement géométriques, susceptibles d'influencer la formule chimique des composés métalliques. Rappel des différentes natures de liaisons interatomiques dans le cas des combinaisons intermétalliques: règles de Hume-Rothery, de Grimm et Sommerfeld et de Zintl; étude générale sur la structure des composés binaires.

**Synthèses de Fourier par photographie;** HUGGINS M. L. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1941, 63, 66-69). — Amélioration de la méthode de Bragg qui permet d'obtenir optiquement la somme des séries de Fourier dans la projection des densités électroniques et des distances interatomiques lors des analyses de structures cristallines aux rayons X. La méthode est rendue plus automatique et rapide et plus quantitative.

La structure cristalline de l'acide

iodique; ROGERS M. T. et HELMHOLZ L. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1941, 63, 278-284). — Analyse aux rayons X de la structure cristalline de  $IO_3H$  (modification  $\alpha$ ). La maille élémentaire est orthorhombique et contient 4 molécules; groupe spatial  $D^2_{12}-P_{21}$ . Les 12 paramètres des atomes I et O ont été obtenus à l'aide des projections de Fourier et de Patterson. Il en résulte une structure analogue à celle de la pérowskite avec des groupes pyramidaux discrets de  $IO_3^-$ . L'aggrégation des molécules  $IO_3H$  dans le cristal est assurée par les liaisons des atomes H et, en plus faible mesure, par les liaisons O-I.

**Structure de fluorures complexes. La stéréochimie de quelques fluoriobates et oxyfluoriobates complexes. La structure cristalline de l'oxyfluoriobate de potassium-bifluorure de potassium;** OF,  $NbK_2F_7$ , HOARD J. L. et MARTIN W. J. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1941, 63, 11-17). — Étude aux rayons X. On distingue 3 types de structure stéréochimique de ces complexes; l'ion  $OF_2^-$ ,  $Nb^{5+}$  octaédrique, et les groupes  $OF_2^-$ ,  $Nb^{5+}$  à coordination 7 et les symétries  $C_2^v$  et  $C_3^v$ ; l'ion  $F_2^-$ ,  $Nb^{5+}$ , s'il existe, est

**Sur la théorie de la cristalloluminescence;** RACZ C. (C. R., 1942, 214, 371-374). — Le spectre de cristalloluminescence de  $ClNa$  est constitué par une large bande continue s'étendant de 2400 à 4500 Å, avec maximum symétrique vers 3400 Å. L'auteur propose une théorie basée sur le développement de germes à une dimension. Les deux processus de la cristalloluminescence s'expliqueraient par la rencontre de ces germes: la première luminescence, de courte durée, qui a lieu 5 ou 10 secondes après l'addition, correspondrait à la rencontre des germes sur une même lisière d'un plan réticulaire incomplet, et la seconde luminescence qui n'a lieu que deux minutes plus tard et suit une loi de déclin exponentielle, correspondrait à une rencontre sur l'arête. Ces hypothèses expliquent bien les différents faits expérimentaux observés, période d'induction, influence de l'agitation mécanique ou thermique et de la viscosité.

De l'influence des facteurs géométriques sur la formule stœchiométrique des composés métalliques, prouvée par la structure cristalline de  $KNa$ ; LAVES

très instable. La maille élémentaire de  $\text{OF}_2\text{Nb}_2\text{K}_2\text{H}$  est monoclinique avec  $a = 8,82$ ,  $b = 14,02$  et  $c = 6,82 \text{ \AA}$ ; groupes spatiaux  $C_{2v}^2 - C2/c$ . Les distances interatomiques sont calculées à l'aide des projections de Fourier et de Paterson. La formule  $\text{OF}_2\text{Nb}_2\text{K}_2\text{H}$  est justifiée.

Sur la morphologie des oxydes de plomb sublimés les plus fins. III. MELDAU R. et TEICHMULLER M. (*Z. Elektrochemie*, 1941, 47, 630-634). — Des examens par diffraction d'électrons montrent que  $\text{OPb}$  sublimé en particules fines a une certaine solubilité dans l'eau distillée, dans les conditions normales de température et de pression. La solubilité dépend du mode d'obtention de l'oxyde. Les ions  $\text{Pb}$  forment  $(\text{HO})_2\text{Pb}$  avec les ions  $\text{OH}$  de l'eau. L'hydroxyde cristallise dans le système hexagonal. Aux températures créées dans l'intérieur des cristaux par une irradiation électronique intense,  $(\text{HO})_2\text{Pb}$  perd  $\text{OH}$ , et se transforme en  $\text{OPb}$ . — *Id.*, IV (*Ibid.*, p. 634-638). — L'oxyde  $\text{O}_2\text{Pb}$  n'est pas morphologiquement modifié par l'eau.  $\text{Pb}$  sublimé, conservé à l'air et partiellement oxydé montre à l'examen par diffraction électronique des particules présentant des angles de  $90^\circ$  et aussi des angles pouvant résulter d'une combinaison de cubes et d'octaèdres. On n'a pu observer aucune apparence de l'existence d'un sous-oxyde  $\text{OPb}$ .

Variétés isomorphes d'apatites; DIHN P. et KLEMENT R. (*Z. Elektrochemie*, 1942, 48, 331-333). — Dans le réseau de l'apatite au fluor, le silicium et le soufre peuvent remplacer partiellement ou totalement le phosphore sans que le type de réseau change. On peut faire par synthèse une apatite  $\text{S}_2\text{O}_7\text{FNaCa}$ , ainsi que des apatites hydroxylées, sauf dans le cas de l'apatite sulfatée au sodium et au calcium formulée ci-dessus. En outre, le réseau de l'apatite peut subsister en cas de manque ou d'excès de certains atomes: par exemple il peut manquer des cations divalents, ou s'en trouver 11 pour 10 places.

L'arrangement des atomes dans les corps solides amorphes; GLOCKER R. et HENDUS H. (*Z. Elektrochemie*, 1942, 48, 322-331). — Avec une irradiation par des rayons X monochromatiques, on a pu obtenir, pour l'antimoine explosible et le sélénium vitreux des diagrammes présentant des bandes d'interférences bien visibles. L'analyse de Fourier permet de déterminer les distances des atomes et les indices de coordination et de considérer l'arrangement

des atomes comme analogue à celui des liquides.

Au sujet de la couche superficielle anodique sur le zinc; HUBER K. (*Z. Elektrochemie*, 1942, 48, 26-29). — De couches anodiques formées sur  $\text{Zn}$  dans des solutions sodiques, on peut détacher des écailles incurvées, tendant à se feuilletter, paraissant homogènes au microscope, et biréfringentes; leur biréfringence diminuant si on augmente l'indice de réfraction du milieu dans lequel elles sont examinées, ce qui est le caractère d'une biréfringence de forme. L'étude optique combinée à l'étude roentgéographique montre une structure de bâtonnets formés de chaînes de particules primaires d'oxyde de zinc, et orientés perpendiculairement à la surface de la base cristalline du métal support (et non à la surface visible du métal). La couleur de la couche semble sous la dépendance de cette structure; elle disparaît par pulvérisation, elle dépend de l'orientation cristallographique de la surface du métal, elle est le plus foncée sur les surfaces qui sont des bases cristallines.

Sur l'arrangement moléculaire dans les substances hautement polymérisées. Double réfraction, structure chimique et état d'arrangement dans des substances à molécules filiformes fêtrées ou nouées en réseau; MUELLER, H.-F. (*Angew. Chem.*, 1940, 53, 425-428). — (Résumé des travaux récents sur la question). — L'étude de la double réfraction prise par déformation, en particulier par étirage, par les hauts polymères renseigne sur le degré d'orientation ainsi donné aux molécules filiformes. La double réfraction est en relation avec la force de déformation élastique, le degré de déformation plastique, l'allongement par traction et sa variation suivant la température et avec le point de transformation.

Étude roentgéographique du coke; PIASTOCH K. et HOFMANN U. (*Angew. Chem.*, 1940, 53, 327-331). — Le coke est formé principalement de cristaux analogues à ceux du graphite, dimensions environ  $17 \times 23 \times 23 \text{ \AA}$ ; distance des plans des couches dans le cristal environ  $3,5 \text{ \AA}$ ; distance C-C dans les plans des couches, environ  $1,3 \text{ \AA}$ . De petites quantités de composés carbonés subsistent. Ils sont éliminés par chauffage à  $1100^\circ$ ; en même temps les cristaux grossissent progressivement (encore après 160 heures); dimensions  $25 \times 35 \times 35 \text{ \AA}$ . Le coke se place ainsi, dans la série des charbons entre le charbon brillant ( $16 \times 22 \times 22 \text{ \AA}$ ) et le

graphite de cornues ( $40 \times 40 \times 40 \text{ \AA}$ ). Le poids spécifique du coke, inférieur à celui du graphite, est dû à la présence de « cryptopores » intercrystallins non accessibles au xylène employé pour la détermination de densité. Le charbon initial contient des germes cristallins graphitiques de petites dimensions qui s'accroissent au cours de la cokéfaction.

Questions de priorité dans la théorie cinétique et thermodynamique de l'élasticité du caoutchouc. Réponse à la précédente communication; MEYER K. H. (*Helv. Chim. Acta*, 1939, 22, 1358-1362).

Sur l'histoire de la théorie de l'élasticité du caoutchouc. Réponse à la précédente communication; MEYER K. H. (*Helv. Chim. Acta*, 1939, 22, 1362-1364). — Polémique. (Allemand.)

Phases de cristaux liquides; cirés et cristalline dans des mélanges binaires de savons anhydres purs; VOLD M. J. (*Journ. Amer. Chem. Soc.*, 1941, 63, 160-168). — L'auteur a étudié à l'aide de la méthode du « fil chauffé » de Bernal et par dilatométrie et microscopie les changements de phase qui se produisent, entre la température ordinaire et le point de fusion, dans le palmitate de soude anhydre. Il a constaté la formation successive de plusieurs phases stables telles que « cirée », « sous-cirée » et « surcirée ». Les points de transition ont été déterminés avec une précision de  $3^\circ$ . À l'aide de diagrammes de la règle de phases, établis pour des mélanges binaires des sels sodiques anhydres des acides gras ( $\text{C}_{12}$ ,  $\text{C}_{14}$ ,  $\text{C}_{16}$  et  $\text{C}_{18}$ ) on a pu identifier la nature de quelques formes intermédiaires des composants purs.

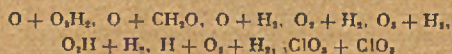
Phases stables se produisant entre les cristaux vrais et le liquide vrai avec des savons anhydres purs; VOLD M. J., MACOMBER M. et VOLD R. D. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1941, 63, 168-175). — L'existence de plusieurs phases intermédiaires entre la phase cristalline et la phase liquide, constatée dans le travail précédent pour le palmitate de soude, est retrouvée pour tous les sels sodiques des acides gras à un nombre d'atomes C pair, entre  $\text{C}_8$  et  $\text{C}_{24}$ , sans toutefois que le nombre des phases soit le même pour les divers savons. Les « points de fusion » qui ont été indiqués précédemment par divers auteurs pour ces composés sont souvent erronés, les écarts pouvant atteindre  $100^\circ$ .

## CINÉTIQUE ET ÉQUILIBRES CHIMIQUES. THERMOCHEMIE

Cinquante années de cinétique chimique; BODENSTEIN M. (46<sup>e</sup> congrès de la *Deutschen Bunsen-Gesellschaft e. V.*, 10-12 juillet 1941) (*Z. Elektrochemie*, 1941, 47, 667-672).

La cinétique chimique et le second principe; BAUR E. (*Z. Elektrochemie*, 1941, 47, 747-749). — Considérations sur des cas d'équilibre non symétrique et d'anticatalyse qui suggèrent des limites à l'application du deuxième principe.

Sur le problème de la cinétique et du mécanisme de réaction; GEIGER K. H. (*Z. Elektrochemie*, 1941, 47, 761-765). — Les recherches relatives à la cinétique des réactions comportent souvent une interprétation par plusieurs mécanismes réactionnels. On peut recourir, pour réduire ou lever cette indétermination, à des considérations théoriques sur la structure moléculaire et à la théorie de London sur les réactions chimiques. Exemples sur les réactions:



et sur la dissociation thermique de l'ozone, considérée comme réaction « quasi-monomoléculaire ».

La cinétique des réactions chimiques dans les gaz; SCHUMACHER H. J. (Exposé à la 46<sup>e</sup> réunion de *Deutschen Bunsen Gesellschaft e. V.*, 10-12 juillet 1941) (*Z. Elektrochemie*, 1941, 47, 673-680). — Rappel et comparaison des théories récentes sur les types de réactions, spécialement sur les réactions en chaîne.

La décomposition thermique homogène du cyclohexane et du méthylcyclohexane; SCHULZE G. R. et WASSERMANN G. (Exposé à la 46<sup>e</sup> réunion de *Deutschen Bunsen Gesellschaft e. V.*, 10-12 juillet 1941) (*Z. Elektrochemie*, 1941, 47, 774-778). — On étudie la décomposition thermique des corps susvisés vers  $550^\circ$  sous une pression initiale d'environ

260 mm Hg. La décomposition est un processus complexe; cependant, dans le domaine principal de réaction, elle peut se représenter par une équation du premier ordre. Le cyclohexane se décompose plus difficilement que le méthylcyclohexane. Avec les deux carbures, il se produit une période d'induction, plus prononcée dans le cas du cyclohexane.

Recherches sur la dissociation thermique des carbures d'hydrogène supérieurs; JOST W. et v. MUFFLING L. (Exposé à la 46<sup>e</sup> réunion de *Deutschen Bunsen Gesellschaft e. V.*, 10-12 juillet 1941) (*Z. Elektrochemie*, 1941, 47, 766-773). — Par une méthode statique, on étudie la décomposition thermique homogène des carbures: *n*-hexane, *n*-heptane, *n*-octane, diméthyl-2,5-hexane, triméthyl-2,2,4-pentane, cyclohexane, toluène, éthylbenzène, *n*- et *i*-propylbenzène. Pour les carbures aliphatiques normaux, l'augmentation de la longueur de la chaîne carbonée double la tendance à la dissociation

pour chaque atome C en plus. Des réactions secondaires de polymérisation empêchent de tirer, des courbes pression-température, des conclusions sur l'ordre de réaction et l'énergie d'activation. Ces réactions secondaires sont plus importantes encore dans le cas des carbures ramifiés. L'augmentation de ramification correspond à un accroissement de la quantité de H<sub>2</sub> formée et une disparition presque complète des carbures en C<sub>2</sub> au profit des carbures en C<sub>1</sub>. L'addition de Hg(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> supprime la période d'induction dans le cas du cyclohexane et accélère, dans le cas des carbures paraffiniques, l'augmentation de pression, chaque radical libre CH<sub>3</sub> provoquant la décomposition de 1,5 à 2 molécules de carbure. Pour les carbures benzéniques, l'allongement de la chaîne latérale double également la tendance à dissociation, par chaque atome C nouveau. Dans le cas de l'éthylbenzène, les réactions secondaires semblent particulièrement rapides.

**Réactions de polymérisation à évolution explosive.** Sur la cinétique de la polymérisation en chaîne. XII; SCHULZ G. V. (Exposé à la 46<sup>e</sup> réunion de *Deutschen Bunsen Gesellschaft e. V.*, 10-12 juillet 1941) (*Z. Elektrochemie*, 1941, 47, 749-761). — En présence de O<sub>2</sub> ou de peroxydes, la polymérisation du méthacrylate de méthyle comporte une période préparatoire plus ou moins longue, pouvant durer plusieurs heures, puis une accélération vive, avec élévation spontanée de température. L'allure explosive de cette phase n'est pas due à un empêchement de l'évacuation de la chaleur par suite de l'augmentation de la viscosité, mais à un processus de ramification des chaînes de réactions. Sous une atmosphère d'oxygène, on observe une période d'induction d'autant plus courte que la température est plus élevée, et la vitesse de réaction ainsi que sa tendance à évolution explosive passent par un maximum pour une température de 120°. Ces faits s'expliquent par la formation de peroxydes catalyseurs par l'oxygène.

**La réaction entre le protoxyde d'azote et l'hydrogène sur l'alumine;** VANCE J. E. et DIXON J. K. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1941, 63, 176-181). — On a étudié l'adsorption de H<sub>2</sub> et de N<sub>2</sub>O sur O<sub>2</sub>Al<sub>2</sub> anhydre et hydraté, de 0 à 400°, et la réaction catalytique entre ces 2 gaz sur le même adsorbant, à 330, 403 et 472°. L'adsorption de chacun des 2 gaz est instantanée et réversible jusqu'à 250°, température au delà de laquelle le protoxyde commence à se décomposer et l'adsorption de H<sub>2</sub> devient activée. L'addition de OH<sub>2</sub> affecte fortement les 2 adsorptions. L'équation cinétique de la réaction entre les 2 gaz est:

$$\omega = k_1 p_{\text{NO}}^2 p_{\text{H}_2}^n + \frac{k_2 p_{\text{NO}}^2 p_{\text{H}_2}^n}{p_{\text{OH}_2}}$$

où  $\omega$  est le nombre de mol. OH<sub>2</sub> formées par min.,  $n$  est un exposant fractionnaire variant avec la température entre 0,33 et 0,66. Cette relation montre qu'une partie de la réaction se produit sur la surface de l'alumine non hydratée et inhibée par l'eau et l'autre sur la partie de la surface, hydratée et non inhibée. Les énergies d'activation apparentes sont évaluées.

**Calcul de la vitesse d'oxydation du bioxyde d'azote en oxyde azotique par absorption partielle ou totale du produit NO<sub>2</sub>, résultant, à l'aide d'absorbant, tel que l'acide sulfurique ou une solution de soude;** PERKTOLD F. (*Die Chemie*, 1942, 55, 243-244). — Addition à l'article précédent (*Die Chemie*, 1941, 54, 451).

**L'oxydation des solutions d'acide oxalique par l'oxygène élémentaire en présence de manganèse;** BACZKO K. von et SCHRÖBER E. (Exposé à la 46<sup>e</sup> réunion de *Deutschen Bunsen Gesellschaft e. V.*, 10-12 juillet 1941) (*Z. Elektrochemie*, 1941, 47, 801-805). — Dans les conditions des expériences, la consommation d'acide oxalique est proportionnelle au temps, la réaction, en ce qui concerne l'acide elle est d'ordre zéro. La vitesse de cette consommation diminue cependant de moitié si la consommation initiale est réduite au tiers. La formation de O<sub>2</sub>H<sub>2</sub> est proportionnelle à la destruction de l'acide oxalique. En présence de Mn<sup>2+</sup> ou Mn<sup>3+</sup>, O<sub>2</sub>H<sub>2</sub> se décompose d'autre part suivant une réaction du 1<sup>er</sup> ordre. Une augmentation de la concentration de SO<sub>2</sub>H<sub>2</sub> gêne l'oxydation. La vitesse de destruction de l'acide oxalique semble peu varier avec la pression de O<sub>2</sub>. Elle peut être représentée par l'une des formules suivantes:

$$V = k[C_2O_4H_2]_0 [Mn^{2+}] \quad \text{ou}$$

$$V = k[C_2O_4H_2]_0 [Mn^{2+}] p_{O_2}^{1/4}$$

On indique un mécanisme de réactions en chaîne qui rend compte de ces résultats.

**Réactions auxquelles prennent part des substances solides;** WAGNER C. (Exposé à la 46<sup>e</sup> réunion de *Deutschen Bunsen Gesellschaft e. V.*, 10-12 juillet 1941) (*Z. Elektrochemie*, 1941, 47, 696-704). — Mise au point sur la base de travaux récents des questions suivantes: répartition des processus entre réactions sur les surfaces de séparation des phases et processus de diffusion, calcul des constantes de vitesses de réaction à partir des mobilités d'ions et électrons dans un champ électrique. Exemples sur la réaction entre Cu et Cl à basse pression, sur la décarburation de Fe par les mélanges CO-CO<sub>2</sub>, sur le chromage superficiel de Fe, sur l'oxydation de métaux à haute température, spécialement de Cu en OCu<sub>2</sub>, sur la formation de I<sub>2</sub>HgAg<sub>2</sub> à partir de IAg et I<sub>2</sub>Hg, sur la réaction Cu + ClAg = Ag + ClCu, et sur la formation d'hydrates à partir de sels anhydres dans une atmosphère de OH<sub>2</sub>.

**Le phénomène de prédissociation et la chimie;** LETORT M. (*J. Chim. Phys.*, 1941, 38, 101-122). — Le phénomène de prédissociation des molécules, découvert par Victor Henri en 1923, se rattache à l'existence dans les spectres de bandes continues, ne se décomposant pas en raies fines. Les mouvements électroniques et de vibration atomique sont quantifiés, tandis que la vitesse de rotation moléculaire varie de façon continue. Outre cette disparition de la structure fine de rotation, les autres caractères expérimentaux sont l'affaiblissement considérable dans le spectre d'émission des bandes diffusives du spectre d'absorption, et la grande activité photochimique des longueurs d'onde correspondant aux bandes diffusives. L'auteur donne une interprétation du phénomène et de ses caractéristiques et montre son intérêt pour les trois grands problèmes de la chimie-physique: photochimie, thermochimie et cinétique chimique.

**Contribution à la dynamique des gaz en vue de l'utilisation des recherches sur les flammes dans les espaces tubulaires;** DAMKÖHLER G. et SCHMIDT A. (*Z. Elektrochemie*, 1941, 47, 547-567). — Considérations théoriques et mathématiques relatives au cas du déplacement uniforme d'un piston dans un tube, assimilé à l'avancement à vitesse constante du front de flamme, à la compression en avant d'un piston en mouvement accéléré, correspondant à une

flamme de combustion accélérée, à la réflexion de l'onde de choc primaire sur les parois solides, à l'impossibilité thermodynamique de chocs par décompression, etc...

**Les explosions dans les gaz;** JOST W. (Exposé à la 46<sup>e</sup> réunion de *Deutschen Bunsen Gesellschaft e. V.*, 10-12 juillet 1941) (*Z. Elektrochemie*, 1941, 47, 680-687). — Résumé des idées actuelles sur les réactions accélérées et explosives, la possibilité d'accélération spontanée, les explosions par réaction en chaînes ramifiées, le cognement des moteurs à explosion et le mode d'action des antidétonants.

**Le problème physicochimique de l'allumage des mélanges gazeux dans les moteurs. II. Auto-allumage et cognement;** ZEISE H. (Exposé à la 46<sup>e</sup> réunion de *Deutschen Bunsen Gesellschaft e. V.*, 10-12 juillet 1941) (*Z. Elektrochemie*, 1941, 47, 779-800). — Résumé des résultats acquis, spécialement sur les points suivants: processus élémentaires possibles dans l'auto-allumage et le cognement, processus élémentaires mis en jeu dans les moyens d'éviter le cognement, relations entre l'auto-allumage, le retard à l'allumage et l'énergie d'activation.

**Étude des lois de combustion des poudres colloïdales. Sur la validité de la loi V = a + bP;** MURAOUR H. (*Chimie et Industrie*, 1942, 47, 602-606). — Les résultats expérimentaux montrent que la loi de combustion des poudres colloïdales est bien de la forme V = a + bP. L'origine du terme a doit être recherchée dans un apport d'énergie par conductibilité indépendant de la pression et proportionnel au temps: ce terme est indépendant de la température des gaz émis par la poudre (température d'explosion); tandis que b est une fonction exponentielle de cette même température.

**Fluorescence et phosphorescence des cristaux phosphorescents;** SCHLEDE A. (*Angew. Chem.*, 1940, 53, 378-383). — Un résumé des travaux des dernières années sur le mécanisme de la luminescence des cristaux phosphorescents montre que l'établissement d'une théorie satisfaisante nécessite encore des travaux étendus, spécialement d'ordre expérimental.

**Sur la constitution des sulfures alcalino-terreux phosphorescents;** TIEDE E. et SCHIKORE W. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1942, 75, 589-590). — Les auteurs confirment la règle de Tiele selon laquelle le diamètre du métal activant doit être plus petit que le diamètre du métal de base. L'examen du diagramme Debye montre que le sulfure de base a conservé son réseau cristallin. Les températures d'activation par Cu, de SZn, SCa et SSR sont respectivement de 330°-350°, 510° et 460°.

**Efficacité catalytique des alliages du cuivre avec le nickel, le palladium et le platine. Recherches catalytiques sur les alliages X<sub>2</sub>;** RIENACKER G. (Exposé à la 46<sup>e</sup> réunion de *Deutschen Bunsen Gesellschaft e. V.*, 10-12 juillet 1941) (*Z. Elektrochemie*, 1941, 47, 805-809). — On compare les activités catalytiques vis-à-vis de la décomposition HCOOH → H<sub>2</sub> + CO, et de l'hydrogénation de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, des divers alliages binaires Cu-Ni, Cu-Pd, CuPt qui constituent en toutes proportions des cristaux mixtes ayant même réseau cristallin. Dans chaque système binaire, les alliages ont une activité qui, d'abord voisine de celle de Cu, saute brusquement à une activité voisine de celle de l'autre métal. Ce saut se produit pour 20 0/0 d'atomes Ni, 75 0/0 d'atomes Pd, ou



47 0/0 — suivant qu'il s'agit de la décomposition de HCOOH ou de l'hydrogénation de  $C_2H_4$  — 44 0/0 ou 16 0/0 d'atomes Pt. En présence d'un support (kieselgur), l'hydrogénation de l'acide cinnamique n'est activée par les mixtes Cu-Ni que pour les teneurs supérieures à 60 0/0 d'atomes Ni, alors qu'en l'absence de support, l'activité est beaucoup plus importante dès les teneurs de 30 0/0 d'atomes Ni. Pour divers systèmes binaires contenant Cu, le changement du mode de liaison entre atomes par passage de l'état non ordonné (répartition statistique des atomes) à l'état ordonné correspond en général à une baisse de l'énergie d'activation de la décomposition de HCOOH, d'environ 7,5 kcal.

Le comportement de l'oxyde de fer en présence de certains oxydes étrangers aux températures voisines de 1300°; SCHMAL N. G. (Exposé à la 46<sup>e</sup> réunion de *Deutschen Bunsen Gesellschaft e. V.*, 10-12 juillet 1941) (*Z. Elektrochemie*, 1941, 47, 835-843). — Les mesures directes de pression de O<sub>2</sub> dans l'équilibre  $6O_2Fe_3 = 4O_2Fe_2 + O_2$ , en présence de certains oxydes étrangers à température constante, et les diagrammes isothermes pression-teneur de la phase solide en oxygène montrent que OGI, O<sub>2</sub>Al, et SiO<sub>2</sub> ont peu d'influence. OGI ne forme pas de spinelle avec O<sub>2</sub>Fe<sub>3</sub>, mais est adsorbé. O<sub>2</sub>Al, forme des cristaux mixtes mais la combinaison OFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Al, n'a pas été mise en évidence. SiO<sub>2</sub> ne forme pas de silicate ferrique mais est adsorbé. TiO<sub>2</sub> et O<sub>2</sub>Cr, ont une influence très forte sur l'équilibre, TiO<sub>2</sub> formant un titanate ferrique. Dans les mélanges avec O<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>, l'oxyde O<sub>2</sub>Fe, provoque la décomposition de O<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>, jusqu'au stade OMn au lieu de O<sub>2</sub>Mn<sub>3</sub>, et il se forme le spinelle Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·OMn.

Détermination de valeurs plus précises des constantes d'équilibre et des degrés de dissociation pour quelques équilibres gazeux importants; ZEISE H. (*Z. Elektrochemie*, 1942, 48, 23-26). — Des valeurs expérimentales trouvées par Dwyer R. J. (*Phys. Rev.*, 1941, 59, 928) pour la variation d'énergie au zéro absolu par la réaction  $OH_2 = H + OH$ :  $\Delta E = 117,6 \pm 0,5$  kcal/mol., on déduit  $\Delta E = 66,36 \pm 0,5$  pour la réaction  $OH_2 = 1/2 H_2 + OH$  et  $\Delta E = 100,64 \pm 0,1$  pour la réaction  $OH = O + H$  et des valeurs corrigées de  $\log K_p$  ( $K_p$  = constante d'équilibre) et de  $\alpha$  (degré de dissociation en 0/0) pour un domaine étendu de températures et de pressions.

L'équilibre gazeux  $C_2H_4 \rightleftharpoons C_2H_2 + H_2$ ; ZEISE H. (*Z. Elektrochemie*, 1942, 48, 30-32). — Les calculs de statistique quantique relatifs à cet équilibre publiés par E. A. Guggenheim (*Trans. Faraday Soc.*, 1941, 37, 97) ne sont qu'une confirmation de ceux de l'auteur d'après les données théoriques de Pitzer (1937) récemment améliorées (1940).

Les changements d'état isentropiques dans les gaz en voie de dissociation et la méthode de dispersion des sons pour l'étude de réactions homogènes très rapides dans les gaz; DAMKÖHLER G. (*Z. Elektrochemie*, 1942, 48, 62-82, 116-131). — On établit des formules de validité générale, indépendantes d'hypothèses pour l'exposant  $m$  des isentropes  $pV^m = \text{constante}$ , ainsi que pour l'interprétation des résultats de mesure de dispersion d'ultrasons. Ces mesures ne renseignent directement que sur l'équilibre des réactions totales, des hypothèses accessoires étant nécessaires en ce qui concerne les réactions élémentaires. Pour les dissociations de O<sub>2</sub> et de CO<sub>2</sub>, on calcule les exposants

isentropiques  $m$ , et, à 2600° K., pour une pression totale de 1 atm., on établit les caractéristiques de la dispersion de sons: variations, avec la fréquence, de la vitesse du son, des constantes d'amortissement en amplitude et en longueur d'onde. A 2600° K., sous 1 atm. de pression totale, la réaction  $CO + O_2 \rightarrow CO_2 + O$  devrait accompagner la réaction  $CO + O + M \rightarrow CO_2 + M$ , et pourrait même être prépondérante. On établit le partage de la dispersion de sons d'après son origine: frottement et conduction de chaleur, et réactions du milieu. Un échange irréversible d'impulsion, d'énergie et de particules de natures diverses a lieu dans la direction de propagation du son et perpendiculairement. La constante d'amortissement rapportée à la longueur d'onde est déterminée surtout par le temps d'installation de l'équilibre chimique, mais peut aussi être modifiée par l'amortissement dû au frottement et à la conduction calorifique. Le domaine de dispersion de sons accessible aux mesures est limité vers les basses fréquences, mais le résonateur de Helmholtz permettra sans doute de l'étendre au-dessous de 10<sup>2</sup> Herz.

Les équilibres CO<sub>2</sub>/CO en présence de Ni/ONi ou Ni + O<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Ni et l'influence exercée sur eux par l'état physique des solides prenant part à la réaction; FRICKE R. et WEITBRECHT G. (*Z. Elektrochemie*, 1942, 48, 87-106). — On étudie les équilibres CO<sub>2</sub>/CO à diverses températures, sur les systèmes Ni/ONi et Ni + O<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Ni et on examine les phases solides par roentgéographie aux points de vue des constantes de réseau, des altérations du réseau et des grosseurs des particules. Dans le système Ni + O<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Ni, on observe de fortes augmentations d'activité en relation avec la dimension de particules très faible de Ni et de O<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Dans ce cas, la position de l'équilibre est influencée par le développement de la surface du système, dans une mesure telle que la chaleur de formation du spinelle ne peut se déduire avec certitude de la variation des constantes d'équilibre en fonction de la température, si le spinelle est formé à partir de constituants inactifs. Les chaleurs de formation de spinelles déterminés jusqu'ici d'après des changements d'équilibres de cette nature avec la température sont trop élevées et fausses, du fait que le contenu d'énergie des substances de départ dépend de la température.

Sur la décomposition de Boudouard en présence des systèmes Ni/ONi et Ni + O<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Ni; FRICKE R. et WEITBRECHT G. (*Z. Elektrochemie*, 1942, 48, 106-110). — Dans le système Ni/ONi/CO<sub>2</sub>/CO, il v a un cas où, au lieu d'atteindre par réduction ou par oxydation de la phase solide un équilibre stable, on observe que les valeurs du rapport  $p_{CO_2}/p_{CO}$  sont faussées par les petites quantités de carbone dissoutes dans Ni, qui ne disparaissent que très lentement par l'action de CO, en excès. Dans le système Ni + O<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Ni/CO<sub>2</sub>/CO, on observe par contre un équilibre régulier. Le carbone déposé au début dans la régulation de l'équilibre par réduction du solide est rapidement éliminé par CO<sub>2</sub>, en raison de la grande finesse et de la haute activité catalytique de Ni résultant de la réduction de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Ni.

La signification mathématique et physique des « grandeurs moléculaires » partielles des constituants d'un mélange et l'établissement de la loi de Duhem-Margules; FREDENHAGEN K. (*Z. Elektrochemie*, 1942, 48, 136-145). — Les « grandeurs moléculaires » d'un mélange, telles que le

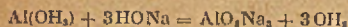
volume moléculaire, la pression totale, l'énergie libre, sont en général des fonctions, non seulement des nombres de molécules des constituants, mais aussi des actions mutuelles des constituants. Les grandeurs  $g$  de Lewis, définies par différenciation partielle par rapport aux nombres de molécules, représentent non les grandeurs moléculaires des constituants, mais des grandeurs caractéristiques de l'ensemble des processus physico-chimiques qui ont une influence sur les « grandeurs moléculaires » du mélange. Par différenciation partielle de l'énergie libre par rapport aux nombres de molécules, on n'obtient que des « valeurs apparentes » des énergies libres des constituants, qu'on ne doit pas évaluer aux valeurs vraies déduites des tensions de vapeur, sinon dans le cas où l'énergie libre du mélange ne dépend que des nombres de molécules et non d'actions mutuelles des constituants. La loi de Duhem-Margules n'est donc valable que dans ce cas particulier.

Physique spectrale et thermodynamique. Le calcul des énergies libres, des entropies, des chaleurs spécifiques et des équilibres à partir des données spectroscopiques et la validité du troisième principe. V. Progrès entre 1935 et 1940 (suite); ZEISE H. (*Z. Elektrochemie*, 1941, 47, 595-617). — Résumé des travaux publiés sur la rotation libre et l'empêchement de la rotation d'atomes ou groupes d'atomes dans les molécules gazeuses, en particulier éthane, tétraméthylméthane, propane, propylène, cyclopropane, méthylacétylène, allène, éther diméthyléthylique, oxyde d'éthylène, diméthylacétylène, *cis*- et *trans*-butylène-2, *n*- et *i*-butanes, *n*-pentane, triméthyl-2.2.4-pentane, chlorure d'éthyle, dichlorure, chlorobromure et dibromure d'éthylène, trichloro-1.1.2-éthane, tétrachloréthane, méthylamine, diméthylamine, sulfure diméthyléthylique, zinc-méthyle, méthanol, éthanol, alcool isopropylique, acétone, mercaptan méthylé, nitrite de méthyle, acide formique, formaldéhyde. — *Ibid.* (1941, 47, 644-660). — Méthodes de calcul des fonctions thermodynamiques pour des molécules à rotation interne limitée ou empêchée. — Valeurs théoriques et empiriques nouvelles des fonctions thermodynamiques de carbures d'hydrogène.

Affinité et phénomènes thermiques lors de la formation de cristaux mixtes dans le système chrome-nickel; GRUBE G. et FLAD M. (*Z. Elektrochemie*, 1942, 48, 377-389). — D'après des mesures de pression de O<sub>2</sub> dans l'équilibre entre O<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub> et Cr entre 780° et 1300°, on trouve, pour la chaleur de formation de O<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub> à haute température 265,6 kcal. On mesure la chaleur spécifique de O<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub> entre 1.000° et la température ordinaire et on calcule la chaleur de formation de O<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub> à la température ordinaire: 269,1 kcal. On calcule de même les chaleurs de formation de O<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub> à partir de cristaux mixtes Cr-Ni, d'après les mesures de pression de O<sub>2</sub> à l'équilibre entre O<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub> et les cristaux mixtes. Ces chaleurs de formation diminuent à mesure que la teneur en Ni augmente. Les précédents résultats permettent de calculer la chaleur de formation moléculaire des alliages, et les énergies libres mises en jeu dans la formation des cristaux mixtes. On établit la relation entre ces données thermiques et le fait connu que la réduction d'oxydes est facilitée par la présence de métaux plus nobles ou de leurs oxydes.

Contribution à la thermochimie de l'aluminium. I.; ROTH A., WIRTHS G. et BERENDT H. (*Z. Elektrochemie*, 1942, 48, 264-267). — On mesure la chaleur de dissolution de l'hydrargillite dans HONa à 30 0/0, à

77°3. Valeur trouvée — 5,46 kcal par mol  $\text{Al}(\text{OH})_3$  dans 400 g de solution. Valeur ramenée à 20° : — 3,80 kcal. On en déduit, en tenant compte de la chaleur de dissolution de  $\text{HONa}$ , la chaleur de réaction  $\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{HONa} + \text{eau} = \text{solution d'aluminate de Na dans 400 g de HONa à 30 O/0} + 24,49 \text{ kcal}$ . Comme on n'a jamais obtenu d'aluminate de Na solide défini, on ne peut calculer la chaleur de réaction correspondant à :



Sur la thermochimie des alliages. IX. Sur les chaleurs de formation de quelques alliages et les relations entre le dégagement ou l'absorption de chaleur et le changement de volume dans la formation des alliages; KUBASCHESKI O. (*Z. Elektrochemie*, 1941, 47, 623-630). — Des procédés décrits précédemment (Seith et Kubaschewski, *Z. Elektrochemie*, 1937, 43, 743; Kubaschewski et Walter, *Z. Elektrochemie*, 1939, 45, 630, 732) sont utilisés pour la détermination des chaleurs de formation de  $\text{LiTi}$ ,  $\text{NaTi}$ ,  $\text{ZnTe}$  et, pour la partie riche en Te du système  $\text{NaTe}$ . La chaleur de formation de  $\text{MgTi}$  est estimée approximativement. Entre les chaleurs de formation et les changements de volume lors de la constitution des alliages existe la relation empirique :

$$\Delta W = 0,56 \Delta V + 0,014 \Delta V^2 + 0,0003 \Delta V^3 + 40 - 5 KZ,$$

$\Delta V$  = changement de volume,  $KZ$  = indice de coordination caractérisant le type de structure).

La correction de l'échange de chaleur dans la calorimétrie des combustibles; SIMEK B. G. (*Brennstoff Chemie*, 1942, 23, 1-156). — Nouvelle expression de la formule de Regnault-Pfaundler. Présentation d'un monogramme permettant de calculer la correction.

Les variations de pression partielles dans un système binaire avec la température; FREDENHAGEN K. et TRAMITZ J. (*Z. Elektrochemie*, 1942, 48, 353-361). — On compare les courbes de tension de vapeur partielle des constituants au-dessus d'un mélange et celles des constituants purs (abscisses  $1/T$ , ordonnées  $\log p$ ). Lorsqu'il y a seulement dilution mutuelle des 2 constituants, les courbes des tensions de vapeur d'un constituant au-dessus du mélange et au-dessus du corps pur sont parallèles; leur distance dépend de la dilution, qui est pratiquement indépendante de la température. Lorsque les constituants réagissent chimiquement, les courbes considérées ont des inclinaisons différentes, parce que le nombre des molécules formées par la combinaison dépend de la température dans une mesure calculable d'après les chaleurs de formation des composés formés. Lorsque le mélange produit des chan-

gements des forces intermoléculaires, la distance des courbes dépend de ces changements, qui, pour les 2 constituants, peuvent être analogues (les pentes des courbes sont alors les mêmes) ou plus rarement de sens contraires.

Relations entre pression d'oxygène, température et composition dans le système  $\text{O}_2\text{Fe}-\text{O}_2\text{Fe}_2$ ; SCHMAL N. G. (Exposé à la 46<sup>e</sup> réunion de *Deutschen Bunsen Gesellschaft e. V.*, 10-12 juillet 1941) (*Z. Elektrochemie*, 1941, 47, 821-835). — D'après des mesures faites au cours de la décomposition isothermique du système  $\text{O}_2\text{Fe}-\text{O}_2\text{Fe}_2$ , entre 1290° et 1410°, et celles d'autres auteurs, on précise les relations entre la pression de  $\text{O}_2$ , la température et la composition de la phase solide, jusqu'à une pression de  $\text{O}_2$  égale à la pression atmosphérique et on établit à nouveau le diagramme d'état du système  $\text{O}_2\text{Fe}-\text{O}_2\text{Fe}_2$ , comportant en outre l'indication des deux isobares correspondant à 760 et 159 mm. de pression de  $\text{O}_2$ . Les valeurs calculées de la chaleur de formation de  $\text{O}_2\text{Fe}_2$  à partir de  $\text{O}_2\text{Fe}$  et  $\text{O}_2$  diffèrent peu des valeurs mesurées directement à la température ordinaire et données par la documentation.

Études de diffraction de rayons X dans le système  $\text{OCu}-\text{O}_2\text{Fe}_2$ ; MILLIGAN W. O. et HOLMES J. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1941, 63, 149-150). — Les diagrammes de rayons X donnés par des mélanges de  $\text{OCu}$  et  $\text{O}_2\text{Fe}_2$ , copécipités à 25° de solutions aqueuses, n'indiquent pas la formation d'un ferrite de Cu. Résultat analogue avec les échantillons formés à 100°. Ce composé, par contre, est formé par chauffage à 1000°, et il est le seul composé donné par le système à cette température.

Études sur le système  $\text{OLi}-\text{OGLi}-\text{B}_2\text{O}_3$ ; MENZEL H., SLIWINSKI S. (*Z. anorg. Ch.*, 1942, 249, 357-385). — Les produits étudiés ont été préparés par fusion d'un mélange de carbonate de lithium, d'hydroxyde de glucinium et d'acide borique. Description détaillée du procédé analytique utilisé.

Examen aux rayons X, action de la vapeur d'eau dans des conditions déterminées, mesure des densités et des indices de réfraction.

On a pu ainsi délimiter un domaine vitreux; en dehors de celui-ci, on a caractérisé les borates définis  $\text{BO}_2\text{Li}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3\text{Li}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $3\text{OGLi}$ . On a également mesuré leur transparence aux rayons X; comparaison avec le verre Uviol et l'aluminium qui ont une opacité plus faible que les verres étudiés.

Les forces de champ électrostatique des cathions et leurs relations avec les processus de dévitrification, avec la formation de composés définis et avec

les points de fusion des silicates; DIETZEL A. (*Z. Elektrochemie*, 1942, 48, 9-23). — Les propriétés des verres peuvent être interprétées par la considération des forces de champ

des cathions  $\frac{z \cdot e}{a^2}$ ,  $z$  étant la valence du cathion, et  $a$  sa distance aux anions. Dans les silicates, borates et phosphates binaires, il ne se forme des verres homogènes ou des composés cristallisés que si les forces de champ des cathions sont assez différentes de celles des ions  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{B}^{3+}$ ,  $\text{P}^{5+}$ . Sinon, le système se sépare en 2 phases ou redonne les 2 oxydes. Cette tendance à séparation est diminuée par l'addition d'un 2<sup>e</sup> cathion de faible force de champ. Dans les systèmes ternaires ou quaternaires la tendance à séparation, pour un cathion déterminé, est d'autant plus grande que les forces de champ des autres cathions sont plus faibles. Des combinaisons ternaires définies ne se forment que si les forces de champ des cathions diffèrent assez pour que  $\Delta z/a^2$  soit plus grand que  $\sim 0,05$ . Au-dessous de cette valeur, on observe seulement la formation d'eutectiques ou de cristaux mixtes. Le nombre des combinaisons ternaires possible est en général d'autant plus élevé que  $\Delta z/a^2$  est plus grand. L'alumine présente des anomalies à ces règles. Le degré maximum d'acidité possible dans un système binaire, c'est-à-dire  $\eta_{\text{max}}$  = nombre maximum de mol.  $\text{SiO}_2$  pour  $1/n$  mol. d'oxyde  $\text{O}_n\text{R}_m$ , est  $\frac{0,36}{z/a^2}$ ;  $z/a^2$  correspondant à la force de champ du cathion R. Dans les systèmes ternaires,  $\eta_{\text{max}}$  est la somme des valeurs de  $\eta$  calculées pour chacun des cathions. Il existe une relation entre les volumes de  $\eta_{\text{max}}$  et les points de fusion des systèmes simples de silicates.

Influence d'ions étrangers sur les équilibres entre l'acier et les scories liquides; HERASYMENKO P. (*Z. Elektrochemie*, 1941, 47, 588-594). — Si on admet la dissociation électrolytique complète des scories, les lois observées pour les équilibres entre métaux et halogénures fondus sont valables pour les équilibres entre acier et scories, en particulier l'influence de la composition de la phase scorie fondue et de la grosseur des ions sur les constantes d'équilibre. Dans le cas des scories basiques du four Martin, les ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{O}^-$  élèvent la constante d'équilibre  $K = \frac{C_{\text{Mn}} \cdot (\text{Fe}^{2+})}{(\text{Mn}^{2+})}$  de la réaction  $\text{Mn} + \text{Fe}^{2+} = \text{Fe} + \text{Mn}^{2+}$ . Par contre les ions  $\text{Mg}^{2+}$ , qui ont sensiblement le même diamètre que  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Mn}^{2+}$ , sont sans influence sur K. La répartition de P entre acier et scorie est représentée par la constante  $K_{\text{P}}^{\text{Fe}} = \frac{C_{\text{P}} (\text{Fe}^{2+})^2}{(\text{PO}_3)^2}$ , qui diminue quand la teneur en ions  $\text{Ca}^{2+}$  augmente et est indépendante de la teneur en  $\text{O}^-$ .

## PHOTOCHEMIE. PHOTOGRAPHIE

Le coefficient de température, 1,4 entre 25° et 35° correspond à une énergie d'activation apparente de 6 kcal  $\pm$  2. Le processus d'ensemble comporte les réactions :

- (1)  $\text{Cl}_2 + h\nu = \text{Cl} + \text{Cl}$
- (2)  $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{Cl} = \text{C}_2\text{H}_3 + \text{CH}$
- (3)  $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = \text{C}_2\text{H}_3\text{Cl} + \text{Cl}$

La rupture de la chaîne se produit par disparition du radical  $\text{C}_2\text{H}_3$ , selon un mécanisme encore inconnu (réaction 4). L'énergie d'activation apparente est voisine de celle de la réaction (3) qui est environ 5 kcal.

Les réactions photochimiques des halogènes avec les composés carbonés

aliphatiques. II.; SCHUMACHER H. J. (*Angew. Chem.*, 1940, 53, 501-505). — Exposé des progrès réalisés dans ces dernières années dans la connaissance des processus photochimiques des types de réactions suivants: substitution d'un halogène à l'hydrogène, substitution d'un halogène à un autre, addition de 2 atomes d'halogène à une double liaison, addition de 2 atomes d'halogène à une triple liaison, avec tableaux rassemblant les résultats quantitatifs sur les rendements quantiques et sur les énergies d'activation des réactions.

Sur le problème de la sensibilisation des halogénures d'argent par les colorants du groupe cyanines; GÖTZE J. et

$$-\frac{d[\text{Cl}_2]}{dt} = k_{\text{obs}}[\text{Cl}_2]$$

SOCHER H. (*Angew. Chem.*, 1940, 53, 499-501). Extrait d'une publication parue en Annexe n° 40 au *Journal du V. D. Ch.*, comportant une partie relative aux méthodes de synthèse des diverses catégories de

cyanines, et une partie relative aux questions physicochimiques posées par les propriétés de ces colorants en solution, par leur adsorption et par la sensibilisation en relation avec le spectre d'absorption des colorants.

Un procédé physico-chimique de séparation des tons dans la photographie d'images; ZICKENDRAHT H. jun. (*Helv. Chim. Acta*, 1939, 22, 1004-1023).

#### SOLUTIONS. MÉLANGES LIQUIDES

Sur la thermodynamique des solutions de substances polaires dans des solvants non polaires; HARTMANN H. (Exposé à la 46<sup>e</sup> réunion de *Deutschen Bunsen Gesellschaft e. V.*, 10-12 juillet 1941) (*Z. Elektrochemie*, 1941, 47, 856-859). — La théorie relative à la constitution, autour de dipôles centraux, d'essaims ou nuages de molécules dipolaires, grâce à l'action des champs de forces électriques n'est pas contredite par les résultats expérimentaux thermodynamiques. Elle s'accorde avec les relations entre les concentrations et les abaissements observés du point de solidification.

Sur l'établissement des lois des solutions idéalement diluées; GEHLEN H. (*Z. Elektrochemie*, 1942, 48, 110-112). — En partant des potentiels chimiques, on peut, au moyen d'une formule fondamentale, établir d'une manière mathématiquement simple, l'ensemble des lois des solutions idéalement diluées.

Sur un maximum de solubilité de l'anhydride borique dans l'acide nitrique concentré; TROMBE F. (*C. R.*, 1942, 214, 488-490). — L'étude des solubilités de  $B_2O_3$  dans l'ensemble des mélanges eau-acide nitrique (de 0 à 100 0/0 de  $NO_3H$ ) à 30° a permis d'observer: 1° Entre 0 et 60 0/0 de  $NO_3H$  un minimum de solubilité de  $B_2O_3$ , soit 0,6 0/0 pour 30 0/0 de  $NO_3H$ , correspondant à une dissolution sous forme d'acide orthoborique  $BO_3H_3$ . 2° Entre 60 et 91 0/0 de  $NO_3H$ , d'abord une constance de la solubilité à 0,95 0/0 puis un accroissement considérable jusqu'au maximum de 25 0/0 pour 91 0/0 de  $NO_3H$ , cette phase correspondant à un équilibre entre les acides ortho et méta-boriques. 3° Entre 91 et 100 0/0 de  $NO_3H$ , une décroissance lente de la solubilité puis, à partir de 94 0/0, le parallélisme de la courbe avec la droite représentant le rapport stœchiométrique  $B_2O_3 \cdot OH_3$ , d'où dissolution sous forme d'acide métaborique avec en plus une faible proportion (1,5 à 2 0/0) de  $B_2O_3$ .

La tension superficielle de solutions électrolytiques en fonction de la concentration. II.; JONES G. et RAY W. A. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1941, 63, 288-294). — Les mesures effectuées sur des solutions aqueuses de 8 sels de types différents confirment le résultat déjà trouvé antérieurement par les auteurs, à savoir que la tension superficielle décroît avec l'augmentation de la concentration en solution extrêmement diluée (jusqu'à 0,001 n environ); dans ce domaine, les sels se comporteraient donc comme des substances douées d'une activité capillaire. En solution plus concentrée, la tension superficielle croît avec la concentration. L'existence réelle de ce minimum est toutefois subordonnée à la vérification expérimentale, non encore faite, d'une théorie de Langmuir, d'après laquelle l'épaisseur de la pellicule liquide adhérente à la paroi dans un capillaire n'est pas la même pour l'eau pure et pour une solution électrolytique. Ni l'équation de Onsager et Samaras ni celle de Dole ne représentent correctement les résultats de ces mesures.

Sur les mesures précises et pratiques de la tension superficielle; PICON M. et MANGEOT A. (*J. Pharm. Chim.*, 1942, 2, 145-154 et 193-215). — Après une étude historique sur les diverses mesures absolues et relatives de la tension superficielle des liquides, on étudie expérimentalement et en détail les modalités d'exécution par les méthodes du poids des gouttes, de l'arrachement d'un anneau, à l'aide de la balance de torsion ou de la balance à poids, enfin par la méthode de la pression gazeuse en tube capillaire, que l'on a réalisé en micro-méthode sur une seule goutte de liquide. La méthode de l'arrachement d'un anneau donne de bons résultats, à la condition d'effectuer les corrections d'Harkins et Jordan; par contre, la méthode du poids des gouttes, manque de précision. Le procédé de la pression gazeuse en tube capillaire possède une exactitude et une précision

remarquables, sans emploi de tables de correction.

Étude des tensions de vapeur des mélanges acide nitrique-chloroforme et acide nitrique-éther éthylique; DESMAROUX J., DALMON R. et VANDONIR R. (*C. R.*, 1942, 214, 352-354). — Par une méthode dynamique basée sur l'entraînement des vapeurs par un courant d'air et leur condensation, on a calculé les pressions partielles des constituants en fonction de la concentration. Le mélange  $NO_3H-CHCl_3$  à 0° ne se comporte pas comme une solution idéale, les constituants semblent émettre leurs vapeurs comme s'ils étaient juxtaposés; la détermination des points de trouble en fonction de la concentration et de la température montre qu'à 0° on ne se trouve en effet pas très loin du domaine de non-miscibilité. Dans les mélanges  $NO_3H-C_2H_5O$  à 0°, les courbes de variation des pressions partielles en fonction de la concentration mettent en évidence l'existence d'une combinaison équimoléculaire qui se dissout dans l'excès d'éther; un excès de  $NO_3H$  produit immédiatement une décomposition avec dégagement de vapeurs nitreuses.

Vitesses de dissolution et de diffusion dans les mélanges alcool-eau; ROEHL E. J., KING C. V. et KIPNES S. (*Journ. Amer. Chem. Soc.*, 1941, 63, 284-287). — Les auteurs ont mesuré les vitesses de dissolution de Mg et de Zn par  $ClH$  et de Mg par l'acide acétique dans des mélanges alcool-eau (entre 0 et 100 0/0); ils ont mesuré les vitesses de diffusion des deux acides dans les mêmes mélanges. Ils en concluent que la dissolution dans  $ClH$  est pratiquement déterminée par la diffusion de l'acide, tandis que dans l'acide acétique et les solutions contenant plus de 45 0/0 d'alcool d'autres facteurs interviennent.

#### ÉLECTROCHIMIE

Les coefficients osmotiques et d'activité de chlorures trivalents en solution aqueuses à 25°; MASON C. M. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1941, 63, 220-223). — Détermination des coefficients d'activité des chlorures d'aluminium et de plusieurs terres rares et des coefficients d'activité de  $Cl_3Sm$  et de  $Cl_3Eu$ .

Étude thermodynamique du système sulfate de zinc-acide sulfurique-eau à 25°; TARTAR H. V., NEWSCHWANDER W. W. et NESS A. T. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1941, 63, 28-36). — On a déterminé, à l'aide de mesures de tensions de vapeur et de forces électromotrices, les activités de  $OH_2$ ,  $SO_3H_2$  et  $SO_3Zn$ , pour des solutions de diverses molarités. Les données obtenues ont été utilisées pour calculer  $\Delta F$  et  $\Delta H$  de la réaction:  $SO_3Zn + OH_2 \rightarrow Zn + SO_3H_2 + 1/2 O_2$ , et les rendements énergétiques dans le procédé industriel de préparation électrolytique de Zn.

Activité individuelle des ions  $Tl^+$  et  $N_3^-$  dans les solutions d'azote de thallium; BROUTY M. L. (*C. R.*, 1942, 214,

480-483). — Les mesures des coefficients d'activité des ions  $Tl^+$  et  $N_3^-$  ont été faites sur des solutions de  $N_3Tl$  à 25° par la méthode des f. e. m. Les courbes correspondant aux variations du potentiel normal en fonction de la concentration sont très différentes pour les deux ions. La courbe relative à  $N_3^-$  permet l'extrapolation de Lewis qui conduit à la valeur:

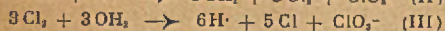
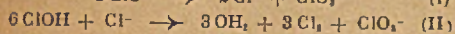
$$E_{N_3^-} = -2948 + 1.10 \cdot V,$$

prévue par la théorie de Debye. La courbe relative à  $Tl^+$  impose le recours à la méthode de La Mer, qui conduit à la valeur  $E_{Tl^+} = 3339.10 \cdot V$ , en bon accord avec celles de la documentation et correspondant à un rayon ionique  $a = 0,6 \text{ \AA}$ . La théorie de Debye-Hückel, dans sa forme généralisée par Gronwall, La Mer et Sandved rend compte des phénomènes expérimentaux pour un domaine de concentrations allant des solutions les plus diluées à 0,01 M au moins.

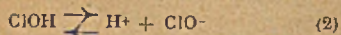
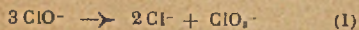
Sur la force des acides hypohalogénés. Contribution à la théorie des réactions simultanées; SKRABAL A. (*Z. Elektrochemie*, 1942, 48, 314-327). — Dans les systèmes

Ponts hydrogène et conductibilité électrolytique; WULFF P. et HARTMANN H. (Exposé à la 46<sup>e</sup> réunion de *Deutschen Bunsen Gesellschaft e. V.*, 10-12 juillet 1941) (*Z. Elektrochemie*, 1941, 47, 858-867). — Les mesures de conductibilité du système dioxane-eau- $ClH$  ne permettent pas de conclusion sur la théorie de Hückel sur la conductibilité par échange de protons. La théorie de Hückel sur la diffusion des ions hydrogène ne rend pas compte des résultats expérimentaux. Dans les milieux non aqueux, ceux-ci s'expliquent mieux en considérant la conductibilité comme se produisant par « ponts d'échange » réalisés par association de groupes  $OH$  avec des liaisons par ponts hydrogène. Cette hypothèse peut être étendue aux milieux aqueux, en accord avec les faits suivants: la vitesse plus grande de déplacement des ions  $H$  et  $OH$  par rapport aux autres ions, la différence des vitesses de déplacement de ces ions entre eux, le coefficient de température plus petit de ces vitesses, par rapport aux autres ions, la variation jusqu'ici considérée comme anormale de la conductibilité des acides et des bases avec la pression.

de réactions simultanées, on peut considérer divers systèmes de réactions indépendantes, en particulier un système formé par les réactions qui se succèdent dans le temps, et un système choisi d'après la considération des vitesses de réaction. Dans le cas de la formation de chlorates à partir des solutions de blanchiment, le premier système



est donné par l'observation; l'autre système



conduit à une loi des vitesses de formation de chlorate

$$\frac{d[\text{ClO}_3^-]}{dt} = k \frac{[\text{Cl}^-][\text{ClOH}]^2}{[\text{Cl}_2]}$$

en accord avec les mesures. La réaction (I) est assez lente pour que les mesures de pH permettent de calculer une valeur  $3.6 \cdot 10^{-6}$  de la constante de dissociation de ClOH, en accord avec les autres mesures. Par contre, la constante de dissociation de BrOH, calculée d'après des mesures de pH ( $2.06 \cdot 10^{-6}$ ) est environ 100 fois plus forte que la valeur plus exacte  $2 \cdot 10^{-11}$ , donnée par les mesures cinétiques, parce que la formation de bromate est beaucoup plus rapide que celle du chlorate, et est liée à une augmentation d'acidité. La constante de dissociation de IOH peut être, avec quelque incertitude, déduite de mesures cinétiques; valeur trouvée environ  $5 \cdot 10^{-12}$ .

L'analyse et la cinétique des solutions de chlorures décolorants; SKRABAL A. (*Monatsh*, 1941, 73, 269-304).

Mécanisme du passage du courant à travers les couches à haute résistance formées par polarisation anodique; AUDUBERT R. et CORNEVIN S. (*J. Chim. phys.*, 1941, 38, 46-58). — Les auteurs ont étudié le processus électrochimique de la décharge sur des anodes de Ta, Al, Mg ou Si, en déterminant les courbes de polarisation anodique  $v = f(\eta)$ . Les courbes obtenues ont même forme générale pour ces diverses électrodes. On peut en rendre compte quantitativement en admettant que le passage du courant à travers la couche de barrage se fait grâce aux ions OH et en tenant compte de l'énergie d'activation de ces derniers. En combinant à ce processus le processus inverse d'ionisation, qui ne doit pas être négligé étant donnée la faible valeur de l'intensité dans les systèmes étudiés, on établit une relation théorique qui représente de façon très satisfaisante les données expérimentales. L'énergie cinétique due à la chute du potentiel anodique participe à l'activation ionique et une étude quantitative faite sur le Ta permet d'en calculer les facteurs de transmission.

Sur la question de la polarisation chimique par précipitation et dissolution de métaux à partir d'électrolytes; MASING G. (*Z. Elektrochemie*, 1942, 48, 85-86). — Les courbes expérimentales de polarisation par dépôt ou dissolution de Cu dans les solutions de cyanures complexes sont symétriques par rapport à l'origine des coordonnées (potentiels/intensité de courant). La seule explication possible est que la polarisation « chimique » par dépôt de métal est

déterminée par la lenteur du processus de décharge des ions.

Études sur les électrodes hydrogène/calomel/acid chlorhydrique et hydrogène/sulfate mercureux; MUELLER F. et REUTHER H. (*Z. Elektrochemie*, 1942, 48, 220-227). — Le potentiel normal de l'électrode au calomel, calculé d'après des mesures à l'abri de l'air avec la chaîne: calomel, ClH 0,1 m est  $E_{1/2}^{\circ} = + 0,2679$  V. Mesuré directement comme force électromotrice sur la chaîne (d'activité ionique moyenne égale à 1 à 25°): Hg/ClH<sub>g</sub>, ClH 1, 184 m/H<sub>2</sub> (Pl), ou a trouvé  $E^{\circ} = + 0,2677$  V. On réalise une chaîne d'activité moyenne d'ions H<sup>+</sup> égale à 1 en combinant une électrode à SO<sub>2</sub>Hg avec une électrode à H<sub>2</sub> en employant SO<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 3,826 m. Le potentiel normal correspondant est  $E_{1/2}^{\circ} = + 0,6154$  V. On a mesuré les coefficients de température, isothermes ou non, des potentiels d'un certain nombre des chaînes considérées.

Sur la cause du « potentiel asymétrique » des électrodes de verre; BRAUER W. (*Z. Elektrochemie*, 1941, 47, 638-639). — Des électrodes dont les deux faces n'ont subi aucun traitement ou des traitements identiques avec attaque alcaline ne présentent qu'un potentiel asymétrique très faible. Le polissage d'une seule face produit un potentiel asymétrique élevé. Des électrodes polies sur les deux faces mais non soumises à l'attaque alcaline ont un potentiel asymétrique qui varie avec le temps en passant par un maximum. La solution en contact avec la face travaillée la dernière est d'abord négative. Le soufflage à l'air sur une face de plaque chauffée à 400° à l'étuve électrique produit une très forte force électromotrice.

Potentiels voltaïques intéressants la météorologie, dans les phases constituées par OH<sub>2</sub>; LANGE E. (Exposé à la 46<sup>e</sup> réunion de « Deutschen Bunsen Gesellschaft e. V. », 10-12 juillet 1941) (*Z. Elektrochemie*, 1941, 47, 867-876). — On mesure les potentiels sur les surfaces des diverses phases formées par OH<sub>2</sub> dans l'air humide, en se servant de la méthode d'ionisation, au moyen d'une sonde au polonium et d'un électromètre ou voltmètre à tubes. Pour le système givre frais/glace dans l'air, le potentiel est en moyenne 0,30 V. Le givrage formé sur la glace à température plus élevée que -10° C. dans l'air humide ne produit aucun potentiel sensible. Pour le système eau/glace dans l'air, le potentiel est -0,10 V. En présence de nappes naturelles ou artificielles, des valeurs moitié moins grandes peuvent être observées. Le résultat est qualitativement en accord avec la charge négative électrocinétique et de contact prise par l'eau vis-à-vis de la glace.

Le potentiel Cu/Cu<sup>++</sup> dans des solutions concentrées de sulfate de cuivre à diverses températures; MULLER F. et REUTHER H. (*Z. Elektrochemie*, 1941, 47, 640-644). — On a déterminé la force électromotrice de la chaîne Cu (amalg.)/SO<sub>4</sub>Cu, SO<sub>4</sub>Hg<sub>2</sub>/Hg, entre 11°5 et 50° C., pour des concentrations moléculaires en SO<sub>4</sub>Cu de 0,506; 0,976; 1,253 et les solutions saturées, ainsi que pour des solutions à 0,56 m SO<sub>4</sub>Cu + 2,71 m SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub>. Les valeurs trouvées ainsi que le potentiel normal Cu (amalg.)/Cu<sup>++</sup> calculé sont en accord avec les résultats d'autres auteurs.

Recherche polarographique dans l'eau de substances douées d'activité superficielle; SCHWARTZ K. E., SCHRÖDER H. J. et v. STACKELBERG M. (*Z. Elektrochemie*, 1942, 48, 6-9). — Un appareil polarographique simple à électrode à goutte de mercure tra-

versé par un courant lent de l'eau à étudier mesure et enregistre les valeurs du maximum de courant. Celles-ci sont abaissées par la présence de substances à activité superficielle, telles que les colloïdes, et constituent une mesure de la teneur de l'eau en ces substances. Les valeurs des maxima et la sensibilité de leur variation dépendent du rapport  $C_E/C_R$ ,  $C_E$  et  $C_R$  étant les concentrations respectives en électrolyte et en substance réductible ajoutée à l'eau, telle que O<sub>2</sub> ou un sel de Cu<sup>II</sup>. L'étalonnage de l'appareil est fait avec une eau saturée de O<sub>2</sub> et contenant 0,03 nClK ainsi que des doses variables d'agar-agar. Il peut servir au contrôle permanent des eaux industrielles, des eaux potables, des eaux fluviales, etc...

Sur le comportement polarographique de la lactoflavine. I. Détermination du potentiel d'oxydoréduction; BRDICKA R. et KNOBLOCH E. (*Z. Elektrochemie*, 1941, 47, 721-728). — La lactoflavine constitue un système réversible d'oxydo-réduction même en présence de l'électrode à goutte de mercure, sa réduction et l'oxydation de son leucodérivé se produisant sous le même potentiel  $\pi_{1,2}$ , dont la variation avec le pH correspond à la formule:

$$\pi_{1,2} = 0,188 + 0,020 \log \frac{5,01 \cdot 10^7 + [\text{H}^+]}{6,31 \cdot 10^{10} + [\text{H}^+]} - 0,058 \text{ pH}$$

et qui est identique au potentiel d'oxydoréduction. Les courbes courant/potentiel, principalement en milieu acide, n'ont pas de centre de symétrie et par suite ne permettent que des conclusions qualitatives sur la formation des produits intermédiaires d'oxydoréduction. Ces courbes présentent en solution acide un premier palier caractéristique dont le niveau est indépendant de la concentration en lactoflavine, mais qui disparaît aux dilutions d'environ  $4 \cdot 10^{-3}$  m.

L'état actuel du problème de la standardisation de l'échelle des pH et les valeurs du potentiel des électrodes de référence; MUELLER F. et REUTHER H. (*Z. Elektrochemie*, 1942, 48, 288-297). — En maintenant l'équation de définition  $\text{pH}_{1/2}^{\circ} = E - E_0/0,05915$ , et en déterminant  $E_0$  pour l'électrode à solution saturée (ou à solution  $n/10$ ) de calomel, on obtient des valeurs de pH définies thermodynamiquement. Une série de valeurs nouvelles ainsi définie est donnée pour les solutions tampons les plus importantes à 25° et à 38° C. Pour les études techniques ou celles où une certaine approximation suffit, on peut négliger la considération des potentiels de diffusion et adopter des valeurs de  $E_0$  qui, en milieu acide fort ou en présence de tampons, conduisent au plus petit changement possible des valeurs du pH.

Un « disque à calcul » pour l'utilisation de recherches potentiométriques, en particulier de mesures de pH au moyen d'électrodes de verre d'Iéna; KRATZ L. (*Z. Elektrochemie*, 1942, 48, 132-134).

Introduction du processus Cd → Cd<sup>++</sup> dans les transformations productrices de courant de l'accumulateur au plomb (communication préliminaire); v. THYSEN-BORNEMISZA (*Z. Elektrochemie*, 1941, 47, 618). — Après réduction de la cathode de l'accumulateur, on peut, en poursuivant la charge en présence de SO<sub>4</sub>Cd, y déposer du cadmium. Lors de la décharge, Cd se dissout, puis le processus ordinaire de décharge de l'accumulateur au plomb se produit. Pendant les 8 premières heures, la décharge avec dissolution de Cd s'effectue sous 2,15 V. Après consommation totale de Cd métallique, la décharge se poursuit entre 2 et 1,8 V., dans les conditions de l'accumulateur normal.

## CHIMIE PHYSIQUE

## STRUCTURE DES ATOMES. RADIOACTIVITÉ

Les rayonnements  $\gamma$  et les niveaux d'excitation nucléaires du dépôt actif de l'actinon; SURUGUE J. (*J. physique*, 1942, 3, 71-77). — L'auteur a rassemblé les données concernant les rayonnements des corps provenant de l'actinon. Les rayonnements  $\gamma$  émis au cours des désintégrations successives ont été analysés et l'on a examiné les conclusions que l'on pouvait tirer sur les états d'excitation des noyaux formés et sur la nature des rayonnements produits par leur retour à l'état fondamental.

Le comportement dans une atmosphère gazeuse des rayons de recul de désintégration  $\alpha$ ; BERTHELOT A. et YUSA (M<sup>10</sup> T.) (*J. Physique*, 1942, 3, 96-104). — Les auteurs ont étudié à la chambre de Wilson à très basse pression les trajectoires données par les atomes de recul produits par les désintégrations de An et de Ac A. Le phénomène de choc atomique est spécialement examiné: on a trouvé une section efficace de  $10^{-17}$  cm<sup>2</sup>. L'examen des atomes d'hydrogène projetés permet d'établir la relation vitesse-parcours des protons de très faible énergie. Les auteurs discutent le rôle possible des microgouttelettes d'eau

dans un certain nombre de phénomènes observés.

Rayons atomiques à grande vitesse; AMDUR I. et PEARLMAN H. (*J. Chem. Physics*, 1940, 8, 7-12). — Exposé d'une méthode générale de production de rayons atomiques à grande vitesse par l'emploi du tube à l'hydrogène atomique de Wood avec différents oxydes (OCu, O<sub>2</sub>W, O<sub>2</sub>Mo et les oxydes de Pb) et de mesures d'intensité. La méthode est appliquée à des rayons d'hydrogène atomique avec des énergies de 200 à 800 volt électrons. La mesure de la section transversale des collisions de ces atomes lorsqu'ils sont dispersés par l'hydrogène moléculaire confirme l'hypothèse que cette dispersion est principalement due aux forces de répulsion entre le rayon et les particules dispersives.

Sur la scission de noyaux lourds; STRASSMANN F. (*Angew. Chem.*, 1941, 54, 249-252). — Mise au point, d'après les travaux récents, de la question des éléments obtenus à partir des derniers corps du système périodique, en particulier de l'uranium, des isotopes de l'uranium, du transuranium, etc.

Énergies et périodes des désintégrations  $\alpha$ . I. Les énergies; BERTHELOT A. (*J. Physique*, 1942, 3, 17-28). — L'auteur examine les variations de l'énergie de désintégration  $\alpha$  en fonction du nombre des constituants nucléaires des éléments radioactifs naturels; il conclut à l'existence d'une discontinuité dans la variation des énergies de liaison des protons et des neutrons. En utilisant également les énergies de désintégration  $\beta$  il lui a été possible de calculer les énergies de condensation des derniers protons et neutrons de tous les éléments de nombre de charges 82, 83 et 84. Il relie l'existence des photons énergétiques émis par Th C' et T Ra C' à la discontinuité des énergies de liaison. — II. Les périodes; Id., *Ibid.*, 1942, 3, 52-56). — L'auteur propose, pour étudier la variation de la période de désintégration  $\alpha$  en fonction de l'énergie, de grouper les éléments non par famille radioactive comme on le fait d'ordinaire, mais par famille d'isotopes. En utilisant ce mode de groupement, il procède à une réévaluation des rayons nucléaires qui conduit à des valeurs intermédiaires entre celles de Gamow et celles de Bethe. Il examine enfin la signification de la relation énergie-période pour les corps à structure fine.

## PROPRIÉTÉ DES ATOMES — POIDS ATOMIQUES

Poids atomique de l'holmium; HAEGG G. (*Svensk Kemisk Tidskrift*, 1941, 53, 110-112). — Comparaison de résultats donnés par le spectrographe de masses d'Aston, par les méthodes chimiques et par les propriétés de préparations mixtes de dysprosium et d'holmium. (Suédois.)

Sur le déplacement des atomes de chlore de <sup>37</sup>ClH au moyen de Cl<sub>2</sub>As,

Cl<sub>2</sub>P, Cl<sub>2</sub>PO, Cl<sub>2</sub>C, Cl<sub>2</sub>Si, Cl<sub>2</sub>S, et ClK; CLUSIUS K. et HAIMERL H. (*Z. phys. Chim.* B, 1942, 51, 347-351). — On fait réagir les chlorures indiqués à température normale avec ClH gazeux contenant 3 0/0 de <sup>37</sup>ClH et 97 0/0 de <sup>35</sup>ClH. Après refroidissement à -145°, on extrait ClH, encore volatil à cette température, par congélation au moyen de N<sub>2</sub> liquide. On détermine sa densité, dont la variation mesure l'import-

tance du déplacement de chlore. Avec Cl<sub>2</sub>As, Cl<sub>2</sub>P, ce déplacement est rapide; il est plus lent avec Cl<sub>2</sub>PO et plus encore avec Cl<sub>2</sub>Si et Cl<sub>2</sub>S, nul avec Cl<sub>2</sub>C; il est limité à la surface avec ClK. On attribue les échanges d'atomes de chlore à la formation de composés d'addition labiles entre ClH et les chlorures.

## MOLECULES. STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES MOLECULES

Sur la détermination viscosimétrique des grosseurs de particules des hauts polymères; MATTHES A. (*Angew. Chem.*, 1941, 54, 517-520). — On montre que la grandeur:  $\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c}$  considérée par Staudin-

ger, la grandeur ( $\eta$ ) définie par Hess, et celle qu'on appelle en Amérique « intrinsic viscosity » sont identiques et correspondent à la tangente de la direction de la courbe de la viscosité relative pour la concentration  $c = 0$ . On propose d'appeler cette grandeur « viscosité fondamentale » (Grundviscosität). Pour sa détermination expérimentale, la

formule approchée  $\ln \frac{\eta}{\eta_0}$  est préférable à la

forme  $\frac{\eta_{sp}}{c}$ ; ou mieux encore une des formules connues liant la viscosité à la concentration.

Sur les répartitions de poids moléculaires produites lors de la dégradation de substances à molécules caténiformes (Sur la cinétique de la dégradation des molécules caténiformes. II); SCHULZ G. V. (*Z. Phys. Chem. B.*, 1942, 51, 127-143). — La formule de Kuhn:

$$\eta_p = a^2(1-a)^{p-1}$$

donnant la répartition des degrés de poly-

mérisation dans un produit de dégradation de molécules en chaînes, où  $n_p$  est le nombre de molécules de degré de polymérisation  $P$  et  $a$  la fraction des liaisons rompues, est valable si le degré de polymérisation moyen est notablement diminué par la dégradation, ou si, avant dégradation, la substance avait déjà une répartition des poids moléculaires correspondant à ladite formule. Si une substance de degré de polarisation uniforme  $P_0$  est seulement peu dégradée, la répartition des degrés de polarisation est donnée par:

$$n_p = \left(a^2 + \frac{2a}{P_0}\right)(1-a)^{p-1} - \frac{a^2}{P_0} P(1-a)^p$$

On établit la relation:

$$\frac{P_2}{P} = \frac{2\beta}{(\beta-1)^2} \left[ \frac{\beta-1}{\beta} + \beta-1 \right] = U + 1$$

entre  $P$ , degré moyen de polymérisation (moyenne arithmétique des degrés de polymérisation) et le degré de polymérisation  $P_2$  déterminé par viscosimétrie,  $\beta$  étant le degré de dégradation  $\frac{P_0}{P}$ , et  $U$  le degré d'hétérogénéité, qui, ainsi, ne dépend que de  $\beta$ .

Note sur la densité de la vapeur de mercure. Complément à la communication sur le poids moléculaire du soufre à l'état gazeux; KLEMM W. et KILIAN H.

(*Z. phys. Chem. B.*, 1942, 51, 306-307). — Le calcul des corrections à apporter aux résultats du précédent travail (KLEMM et KILIAN, *Z. phys. Chem. B.*, 1941, 49, 279) fait disparaître l'excédent de 1 à 2 0/0 que présentait aux hautes températures le poids moléculaire du soufre gazeux. Les écarts ne sont plus que ceux qui séparent l'état de gaz réel de celui de gaz parfait. Les mesures confirment, d'autre part, l'état monoatomique de la vapeur de mercure, même très près du point d'ébullition.

La signification, pour la chimie, de la configuration électronique « semi-complète »; KLEMM W. (*Chem. Ztg.*, 1942, 66, 365-368). — Dans la série des ions trivalents des terres rares, l'ion Gd<sup>3+</sup> comporte, au niveau 3 f, 7 électrons sur le maximum 14 de la couche. A cette configuration « semi-complète » correspond un maximum relatif de stabilité par rapport aux ions voisins de la série, ce maximum étant cependant moins accusé que pour les ions La<sup>3+</sup> et Lu<sup>3+</sup> pour lesquels la configuration électronique est complète, avec 0 et 14 électrons 3 f, respectivement. La position particulière du gadolinium se retrouve marquée par des points anguleux sur des courbes exprimant diverses propriétés: travail de décharge des ions <sup>3+</sup>, constantes de réseau des oxydes, chaleurs de dissolution des chlorures et iodures, volumes atomiques. Dans la série des élé-

ments de transition, le manganèse, avec 5 électrons du niveau 3 *d* sur un maximum de 10, représente aussi une configuration semi-complète, qui correspond à une stabilité de l'ion  $Mn^{2+}$  supérieure à celle de ses voisins dans la série. Cette position spéciale se marque par un minimum de la coloration des ions, par le type de réseau des sulfures et séléniures, un maximum des volumes moléculaires des oxydes et des iodures, le comportement magnétique, un maximum des chaleurs de formation des composés, un minimum du nombre possible des sulfures, etc.

**Déterminations comparatives de poids moléculaires par osmométrie et par viscosimétrie sur des nitrocelluloses fractionnées et non fractionnées;** HUSEMANN E. et SCHULZ G. V. (*Z. phys. Chem. B.*, 1942, 52, 1-22). — Par comparaison de mesures osmométriques et viscosimétriques, on détermine la limite des erreurs accidentelles dans le calcul des poids moléculaires à partir de ces mesures. Dans la limite de ces erreurs, la relation de Staudinger  $Z_n = K_m P$ ; ( $Z_n$  = indice de viscosité =  $\lim_{c \rightarrow 0} (\eta_{sp}/c)$ ;  $P$  = degré de polymérisation) est

valable pour des nitrocelluloses fractionnées (par addition d'eau à des solutions acétoniques) entre les poids moléculaires 17.000 et 396.000. Pour les nitrocelluloses (fractionnées) dégradées hydrolytiquement,  $K_m = 8,2 \cdot 10^{-4}$ ; pour celles qui sont dégradées par oxydation (action de l'air sur une solution cuproammoniacale avant nitration),  $K_m = 10,2 \cdot 10^{-4}$ . Les valeurs de  $K_m$  pour les nitrocelluloses non fractionnées sont plus élevées (jusqu'à 50 à 70 0/0). Les différences permettent de calculer le degré d'hétérogénéité. Celui-ci, pour une dégradation du coton jusqu'à 1/20 de la longueur primitive des chaînes celluloses, est moindre qu'il ne le serait si toutes les liaisons glucosidiques avaient la même constante de dégradation (hypothèse de W. Kuhn).

**Sur la répartition des poids moléculaires dans les celluloses dégradées et un principe de constitution périodique de la molécule de cellulose;** SCHULZ G. V. et HUSEMANN E. (*Z. phys. Chem. B.*, 1942, 52, 23-49). — Des déterminations osmométriques et viscosimétriques de poids moléculaires sur des celluloses naturelles ou hydrolytiquement dégradées montrent que la cellulose naturelle a une structure régulière à longue période. La cellulose de coton est moléculairement homogène avec un degré de polymérisation de  $3100 \pm 100$ . Les chaînes moléculaires comportent 5 liaisons particulièrement instables, régulièrement espacées, dont la vitesse d'hydrolyse est  $10^4$  fois plus grande que celle des liaisons  $\beta$ -glucosidiques normales. La dégradation hydrolytique amène ainsi une prépondérance de chaînes dont le degré de polymérisation est  $1/6$  du degré primitif, soit  $510 \pm 20$ . La cinétique montre qu'à l'intérieur de ces chaînes, il n'existe plus de point d'hydrolyse privilégié. Les points d'attaque privilégiés primitifs correspondraient à l'insertion dans la chaîne de restes xylose qui pourraient provenir de la décarboxylation de restes glycuroniques régulièrement distribués. Dans la cellulose naturelle, les chaînes sont vraisemblablement associées de façon que les points singuliers se correspondent. Cette hypothèse est en accord avec les différences de solubilité et de résistance chimique des celluloses naturelles et des celluloses régénérées, dans lesquelles ladite correspondance n'existe plus.

**Sur la répartition des poids moléculaires par dégradation de molécules en**

**chaîne comportant des points faibles régulièrement répartis;** SCHULZ G. V. (*Z. phys. Chem. B.*, 1942, 52, 50-60). — Calcul théorique de la variation du degré d'hétérogénéité moléculaire en fonction du degré de dégradation, à partir de molécules en chaîne de même longueur comportant, à intervalles régulièrement espacés, des liaisons dont la vitesse de coupure est plus grande que celle des autres liaisons. Exemples numériques et graphiques sur la cellulose supposée formée de molécules de degré de polymérisation 3100, à chaînes divisées en 6 parties égales par 5 liaisons « faibles ».

**Les principes de la constitution des sels « complexes internes »;** PFEIFFER P. (*Angew. Chem.*, 1940, 53, 93-98). — Exposé d'ensemble des idées actuelles sur les complexes organiques où un élément minéral contribue à la formation d'un cycle par une valence secondaire, en particulier sur la capacité comparative des éléments minéraux à la formation de ces complexes, sur la structure pentagonale ou hexagonale des cycles formés, sur la disposition des autres groupements autour de l'atome minéral (type tétraédrique et type plan), sur l'effet Colton particulièrement prononcé de certains de ces complexes.

**La polarisation diélectrique de l'alcool benzylique;** HÜCKEL W. et WENZKE U. (*Z. phys. Chem. B.*, 1942, 51, 144-156). — On étudie la variation, en fonction de la concentration, de la polarisation de l'alcool benzylique en solution dans le cyclohexane, le benzène ou  $Cl_4C$ . Dans le cyclohexane, les courbes représentant la polarisation en fonction de la concentration ont des formes analogues pour des températures diverses: 20°, 40°, 60°. Dans le benzène, les courbes changent de forme dans un domaine étroit de température autour de 35°. Dans  $Cl_4C$ , les courbes changent de forme de façon analogue, mais plus progressive, entre 40° et 60°.

**Recherches préparatoires sur l'influence des changements de structure et de texture sur la susceptibilité magnétique;** ZIMENS K. E. et HEDYALL J. A. (*Svensk Kemisk Tidskrift*, 1941, 53, 12-23). — On a mesuré les susceptibilités magnétiques de  $TiO_2$  (amorphe, rutile, anatase), S (rhombique, monoclinique), Se (hexagonal, monoclinique, amorphe rouge),  $SZn$  (blende, wurtzite),  $CO_2Na \cdot 10OH_2$ ;  $SO_3 \cdot 4,3OH_2$ ;  $(SO_3)_2AlK$ ; alun; kaolin. La grosseur des particules, les états intermédiaires des changements cristallographiques, l'éclairement n'ont pas d'influence sur la susceptibilité dans les conditions des mesures. Par contre, on constate des différences correspondant aux modifications cristallographiques de  $TiO_2$ , S, Se,  $SZn$ . Dans les hydrates de  $CO_2Na$ , et de  $(SO_3)_2AlK$ , l'influence de l'eau est calculable additivement. (Allemand).

**Remarque sur le comportement magnétique des complexes du nickel avec l'acide amino-triacétique et l'acide éthylène diamine tétracétique;** KLEMM W. et RADDATZ K. H. (*Z. anorg. chem.*, 1942, 250, 204-206). — Détermination de la susceptibilité et du moment magnétique en fonction de la température de ces substances, précédemment décrites par Brintzinger et Hesse (*Z. anorg. Chem.*, 1942, 249, 113 et 299).

**Sur le comportement magnétique de quelques complexes internes des imines de l'aldéhyde salicylique;** KLEMM W. et RADDATZ K. H. (*Z. anorg. Chem.*, 1942, 250, 207-222). — Les complexes du nickel

avec les imines de l'aldéhyde salicylique, méthylimine, éthylènediimine, orthophénylènediimine, sont diamagnétiques; il existe cependant une forme paramagnétique de la méthylimine. L'hydroxyde de salicylaldéhyde-éthylène diimine cobalt III est également diamagnétique ou très faiblement paramagnétique.

On a également étudié le magnétisme de divers complexes des imines de l'aldéhyde salicylique avec le fer trivalent.

**Compléments aux mémoires I et II sur le diamagnétisme des ions;** KLEMM W. (*Z. anorg. Chem.*, 1942, 250, 223-225). — Remarques sur les valeurs publiées récemment par V. C. G. Trew (*Trans. Faraday Soc.*, 1941, 37, 476) pour les susceptibilités diamagnétiques d'un certain nombre d'ions. L'auteur donne les résultats de quelques nouvelles déterminations.

**Propriétés réfractométriques de solutions aqueuses de mélanges d'électrolytes;** SPACU G., MURGULESCU I. G. et POPPER E. (*Z. phys. Chem. B.*, 1942, 52, 117-126). — Un procédé de calcul permet de déterminer les indices de réfraction de solutions de mélanges d'électrolytes dans le cas où il n'y a pas de réactions chimiques, en particulier pour des couples de sels à anion commun. On peut alors reconnaître s'il y a ou non formation de complexes et déterminer la composition des ions complexes, d'après les courbes représentant les différences entre les indices calculés et les indices observés, en fonction de la proportion relative des deux sels constituants. On établit ainsi l'existence du complexe  $[Cl, Cd]K$ , celle des complexes  $[Cl, Cd]K$ , et  $[Cl, Cd]K$  étant douteuse.

**Sur l'influence mutuelle de groupes chromophores à travers des systèmes comportant des groupes d'électrons  $\pi$  fermés.** (Analyse complète des spectres d'absorption. VII); HERTEL E. et SIEGEL U. (*Z. phys. Chem. B.*, 1942, 52, 167-183). — Deux groupes azoïques s'influencent mutuellement (déplacement vers les grandes longueurs d'ondes du domaine d'absorption de plus grande longueur d'onde) lorsqu'ils sont en para sur un noyau benzénique et aussi lorsqu'ils sont en 1,5 ou en 2,7 sur un noyau naphthalénique, c'est-à-dire séparés par un système fermé d'électrons  $\pi$ , même si un tel système ne peut être formulé avec un groupe de doubles liaisons conjuguées. On a préparé pour la première fois les dérivés suivants: *p*-diméthylaminobenzène-azo-nitronaphtalène-1,5, F. 201°-202°; *p*-diméthylaminobenzène-azo-nitronaphtalène-1,4, F. 181°; bis-(*p*-diméthylaminobenzène-azo)-1,5 naphthalène, F. > 300°; bis-(*p*-diméthylaminobenzène-azo)-2,7 naphthalène, F. 263°; bis-benzol-2,7 naphtylènediamine, F. 167°-168°.

**Calcul des fréquences propres des chaînes aliphatiques normales.** Application à la structure des paraffines; PARODI M. (*J. Physique*, 1941 (8), 2, 58-62). — Étude des modes de vibration des paraffines en raisonnant sur des modèles mécaniques coulés et en tenant compte des conditions aux limites particulières qu'introduit la présence des groupements  $CH_3$ . Détermination des conditions qui permettent à plusieurs modèles de même structure, mais de longueurs différentes, d'avoir une ou deux fréquences propres communes.

**Calcul approché de quelques fréquences propres de carbures aliphatiques ramifiés;** PARODI M. (*J. Physique*, 1942, (8), 3, 121-123). — L'auteur décrit une méthode de calcul des fréquences propres de vibration de quelques carbures alipha-

tiques ramifiés: isopentane, méthyl-3 pentane, diméthyl-2,3, pentane, tétraméthyl-2,3,3 butane.

**Vibrations de réseau des cristaux et vibrations correspondantes de leurs solutions;** WEISSMAN S. I. et FREED S. (*J. Chem. Physics*, 1940, 8, 227-228). — Les cristaux de chlorure d'europium hydraté présentent des structures faibles de spectre d'absorption mais précisent les répétitions des intenses figures provenant des transitions électroniques dans les ions europium. Ces répétitions apparaissent de chaque côté de ces figures à des intervalles qui sont attribués aux oscillations du réseau, aussi bien thermiques qu'optiquement excitées. Les spectres des solutions aqueuses du chlorure d'europium et de nitrate d'europium sont parallèles aux structures spectrales des cristaux. Dans la région d'absorption des cristaux, les solutions absorbent aussi. Les structures des spectres des solutions sont un peu plus diffuses que les structures correspondantes des spectres des cristaux.

**Structure du composé d'addition du chlorure d'aluminium et de l'anhydride sulfureux;** GERDING H. et SMIT E. (*Z. phys. Chem. B.*, 1942, 51, 200-216). — Grâce à un appareillage spécial, on peut former, par union directe dans le vide de  $\text{Cl}_2\text{Al}$  et de  $\text{SO}_2$ , leur composé d'addition équimoléculaire, dont on examine le spectre Raman avec mesures de la dépolarisation pour les raies les plus fortes. Parmi les modèles moléculaires imaginés, celui qui s'accorde le mieux avec les résultats obtenus est un modèle correspondant à  $\text{Cl}_2\text{Al}_2\text{SO}_2$ , à symétrie  $D_{2h}$ , avec coordinance tétraédrique des atomes Al et S.

**Le spectre Raman du bromure d'aluminium;** GERDING H. et SMIT E. (*Z. phys. Chem. B.*, 1942, 51, 217-218). — La comparaison des fréquences déterminées par RUSSENBAUM E. J. (*J. Chem. Physics*, 1940, 8, 643), avec les fréquences déterminées par les auteurs, et d'autre part, avec les spectres Raman de  $\text{Cl}_2\text{Al}$  et  $\text{I}_2\text{Al}$ , ne fournit aucune raison pour attribuer à  $\text{Br}_2\text{Al}$ , une symétrie  $D_2$  (structure éthane), au lieu de la symétrie  $D_{2h}$  attribuée aux deux autres halogénures.

**Les propriétés thermiques de l'ensemble des dérivés fluorochlorés du méthane;** SEGER G. (*Die Chemie*, 1942, 55, 58-59) (Extrait d'une publication parue comme supplément n° 43 du journal du *Verein Deutscher Chemiker*). — D'après les résultats de mesure publiés, on établit des formules et des graphiques qui permettent de prévoir, pour les cas n'ayant pas encore fait l'objet de déterminations expérimentales, les températures d'ébullition, les températures critiques, les densités à l'état liquide et leur variation en fonction de la température, les densités critiques, les courbes de tensions de vapeur (dont l'ensemble constitue une surface courbe représentée par un diagramme à trois dimensions), les chaleurs de vaporisation, les chaleurs spécifiques. Ces déterminations sont utilisables en vue de l'emploi des composés de cette série comme agents frigorifiques.

**Pour la connaissance du processus de fusion;** EUCKEN A. (*Die Chemie*, 1942, 55,

**Études sur l'effet Raman. CXXXV. Composés azotés XXIII. Mononitroparaffines;** WITTEK H. (*Z. phys. Chem. B.*, 1942, 51, 187-199). — On a étudié les spectres des nitroparaffines  $\text{R-NO}_2$ , pour  $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3, (\text{CH}_2)_3, \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ , avec mesures de polarisation pour les 4 derniers corps. Pour les 4 premiers, les raies du spectre ont été réparties entre les vibrations de chaîne et les vibrations C-H. Pour  $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, (\text{CH}_2)_3, \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ , le doublement de la fréquence de valence de  $\text{NO}_2$  à  $1380 \text{ cm}^{-1}$  a tous les caractères d'une résonance de Fermi et est attribuable à la coïncidence fortuite de la vibration de déformation symétrique de CH avec la vibration de valence symétrique de  $\text{NO}_2$ .

**Études sur l'effet Raman. CXXXVI. Substances azotées. XXIV. Nitrates d'alcyles;** WITTEK H. (*Z. phys. Chem. B.*, 1942, 52, 153-166). — Les mesures sur les nitrates  $\text{NO}_2\text{O.R}$ , avec  $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, n$  et  $i, \text{C}_4\text{H}_9, n$  et  $i$ , avec détermination de la polarisation des raies montrent que le groupe  $\text{NO}_2\text{O}$  des nitrates d'alcyles a la même structure que le groupe  $\text{NO}_2\text{C}$  des nitroparaffines. La résistance élastique des deux liaisons  $\text{NO}_2$  — dans les nitrates et les dérivés nitrés est peu différente, mais les angles valentiels du groupe  $\text{NO}$ , dans les nitrates sont plus grands de  $10^\circ$  à  $15^\circ$ . Ces conclusions sont en partie contradictoires avec les conclusions tirées par RAGOWSKI (*Ber.*, 1942, 75, 244) de mesures de dispersion d'électrons par  $\text{NO}_2\text{CH}_3$  et  $\text{NO}_2\text{O.C}_2\text{H}_5$ .

**Sur les processus d'association dans les huiles de graissage;** LINKE R. (*Angew. Chem.*, 1941, 54, 260-262). — Les courbes représentant le Log de la viscosité en fonction de  $1/T$  permettent de reconnaître dans une substance l'existence d'associations moléculaires. Celles-ci se manifestent, aux basses températures, par l'écart des courbes par rapport à la droite  $\log \nu = B/4,57 T + A$  qui correspond à des substances non associées. Aux températures élevées, grâce à la dissociation thermique des associations moléculaires, les courbes sont rectilignes. Les huiles de graissage présentent des phénomènes de ce genre, qui permettent de

reconnaître des associations et leur variation avec la température, phénomènes qui conditionnent le pouvoir lubrifiant.

**Sur la viscosité des colloïdes moléculaires (300° communication sur les composés macromoléculaires);** STAUDINGER H. (*Chem. Ztg.*, 1942, 66, 380-384). — On définit, pour les substances macromoléculaires comme pour les substances à petites molécules, un « indice de viscosité » :

$$Z_\eta = \lim_{c \rightarrow 0} \left( \frac{\eta_{sp}}{c} \right)_c \rightarrow 0$$

( $\eta_{sp}$  = viscosité spécifique d'une solution,  $c$  = concentration en grammes par litre). Des formules empiriques permettent de calculer  $Z_\eta$  à partir de mesures de viscosité faites à des concentrations assez fortes, pour lesquelles les mesures sont plus précises que pour les concentrations très faibles.  $Z_\eta$  est indépendant de la grandeur moléculaire pour les molécules sphéroïdales, il est proportionnel au poids moléculaire pour une même série de substances à molécules purement linéaires ou à molécules ramifiées dont le degré de ramification est constant. Il est une fonction plus compliquée du poids moléculaire pour des molécules à ramification croissant avec la grandeur, ou des molécules filiformes déformables ou enchevêtrées. Son étude en fonction du poids moléculaire donne donc des renseignements sur la forme des molécules.

**Les problèmes de physique moléculaire du graissage;** WOLF K. L. (*Die Chemie*, 1942, 55, 295-298). — D'après les résultats expérimentaux connus, on étudie les relations entre les qualités d'une substance comme lubrifiant et sa constitution, en soulignant l'influence de l'association moléculaire. Des tableaux montrent spécialement les variations des coefficients de frottement par rapport à un métal (mercure, laiton), des tensions superficielles, des tensions interfaciales lubrifiant/mercure, des travaux et des forces d'adhérence liquide/métal. On rappelle l'influence de la constitution dipolaire du liquide et de l'orientation des dipôles par rapport à la surface de séparation liquide/métal.

## CONSTANTES PHYSIQUES

163-172). — Interprétation et classification des processus de fusion d'après les travaux publiés dans les 10 dernières années. On considère l'ensemble des transformations depuis le zéro absolu jusqu'à l'état liquide isotrope (fusion totale) et on les répartit en : 1° Changements de place des centres de gravité des molécules; 2° changements d'orientation relative des molécules; 3° changements de forme ou de constitution des molécules. Suivant la constitution des molécules (nombre d'atomes, forme géométrique sphérique, elliptique, allongée, filiforme ou tridimensionnelle), on distingue 7 groupes de substances et on rassemble pour certains les données relatives aux constantes physiques et calorifiques caractérisant la fusion ou les transformations partielles dont l'ensemble constitue la fusion totale, en leur faisant correspondre des changements de position dans le réseau cristallin ou d'orientation.

**La distillation;** KUHN W. (*Helv.*

*Chim. Acta*, 1942, 25, 252-295). — Étude théorique et mathématique des conditions de condensation et de séparation des constituants d'un mélange dans une colonne de fractionnement. On établit, en supposant la colonne constituée de deux plaques parallèles, des formules donnant, en fonction de la longueur, de la distance des plaques et du coefficient de diffusion de la vapeur, la vitesse optimum de la vapeur dans la colonne et la valeur du degré optimum de séparation. Ce dernier, ainsi que le poids de produit obtenu dans les conditions optima, est indépendant de la pression. On établit ensuite certaines relations analogues, pour le cas où la colonne est un tube à section circulaire. Les processus de diffusion dans le liquide condensé qui descend le long de la paroi de la colonne ne jouent pas un rôle important en ce qui concerne la valeur pratique du degré de séparation, après établissement du régime stationnaire, mais influent beaucoup sur le temps nécessaire à cet établissement. (Allemand.)

## PHYSIQUE CRISTALLINE

**Détermination précise des constantes de réseau et des coefficients de dilatation**

**de cristaux rhombiques, sur l'exemple du chlorure de plomb;** STRAUMANIS M. et

SAUKA J. (*Z. phys. Chem. B.*, 1942, 51, 219-228). — On étudie les interférences

Röntgen pour deux cas successifs de rotation du cristal, d'une part, autour de l'axe  $a$ , d'autre part, autour de l'axe perpendiculaire  $c$ . Les formules de Bragg donnent dans le premier cas les paramètres  $b$  et  $c$ , dans le 2<sup>e</sup>, les paramètres  $a$  et  $b$ . Pour obtenir la précision la plus grande, il faut que les angles  $\varphi$  des formules de Bragg pour les interférences considérées soient le plus petit possible, ainsi que les coefficients des  $\cos \varphi$ . On constate cependant que les valeurs trouvées respectivement dans les 2 cas pour le paramètre commun ( $b$  dans l'exemple cité) présentent des différences plus grandes que les variations observées sur les deux autres paramètres ( $a$  et  $c$ ). On donne pour Cl, Pb des tableaux indiquant les valeurs des paramètres  $a$ ,  $b$ ,  $c$  pour diverses températures et les coefficients de dilatation dans les directions des 3 axes correspondants.

**Sur le comportement d'hydrates lors du chauffage;** KOFLER L. et BRANDSTÄETER M. (*Die Chemie*, 1942, 55, 77-78). — Résumé d'une publication parue comme supplément n° 46 au Journal du V. D. Ch. (68 pages). — En observant sous le microscope chauffable un hydrate cristallisé dont on élève la température progressivement, on peut observer la déshydratation, marquée, suivant les cas, par des phénomènes divers : opacification par microcristallisation du corps anhydre ou fusion de l'hydrate, puis départ d'eau et recristallisation anhydre, etc. En opérant au sein d'huile de paraffine, on rend visible le départ de l'eau sous forme de bulles gazeuses. Les températures de déshydratation ainsi observées sont souvent inférieures à celles qui sont indiquées d'ordinaire.

**Cristaux mixtes anormaux et ségrégation orientée;** NEUHAUS A. (*Angew. Chem.*, 1941, 54, 527-536). — Exposé des résultats acquis, en particulier sur les points suivants : croissance de cristaux isomorphes les uns sur les autres, précipitation de cristaux non isomorphes mais encore semblables par la structure du réseau cristallin, les uns sur les autres, croissance régulière mixte de substances de nature complètement étrangère, mode de liaison et précipitation (ou croissance) régulière, nouveaux cas de systèmes mixtes anormaux, relatifs à l'acide phtalique en présence de colorants, et aux systèmes mixtes organiques, inorganiques, régularités géométriques, conditions énergétiques, mécanisme de formation et structure des systèmes mixtes anormaux.

**Symétrie et propriétés physico-chimiques des substances cristallisées. I. La répartition des structures cristallines entre les 219 groupes spatiaux;** NOWACKI W. (*Helv. Chim. Acta*, 1942, 25, 863-878). — Des tableaux indiquent la répartition des 3063 substances dont l'étude était faite le 30 mai 1942, entre les 219 groupes spatiaux, les 7 classes cristallines, les groupes de translation et les trois catégories de groupes spatiaux (symmorphes, hémisymmorphes et asymmorphes). (Allemand.)

**Orientation des cristallites dans les « couches d'attaque »;** SCHWAB G. M. (*Z. phys. Chem. B.*, 1942, 51, 245-264). — En attaquant Ag, Cu, Pb, par les halogènes, l'oxygène, le soufre, on forme des couches superficielles contenant des halogénures, oxydes ou sulfures. On forme aussi des couches superficielles contenant Ag métallique sur des cristaux individuels d'halogénures d'argent (par éclaircissement et traitement aux révélateurs). L'examen roentgéographique montre, dans certains cas, une orientation des cristallites formés par la réaction d'attaque, conditionnée par la

direction cristallographique de la surface attaquée. Les conditions nécessaires d'une telle orientation semblent les suivantes : le volume moléculaire du corps formé est supérieur à celui du corps initial; il existe, dans les réseaux cristallins des deux corps, des plans dans lesquels des atomes de même nature ont une périodicité identique; les distances de plans correspondantes ne diffèrent pas de plus de 5 0/0.

**Dilatation du nitrate d'ammonium entre -70° et -40° C;** MEERMAN P. G. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1941, 60, 363-369). — Détermination par la méthode dilatométrique statique de l'expansion cubique de  $\text{NO}_3\text{NH}_4$  entre -72,2° et -40,2° C. Dans cette expérience ainsi que dans la détermination des courbes de chauffage, on n'a observé aucune anomalie et l'existence d'une région de transition indiquée par Creenshaw et Ritter n'a pu être confirmée. Cependant une certaine lenteur dans l'établissement de l'équilibre volume-température est probablement due à la même cause que celle des transitions à basse température dans les autres sels d'ammonium. (Anglais.)

**Les rayons X comme moyen de recherches pour la science et l'industrie;** BRILL R. (*Die Chemie*, 1942, 55, 69-76). — Exposé des divers genres de problèmes que les recherches aux rayons X peuvent aider à résoudre : identifications de substances, distinction de mélanges et de corps définis, constitution chimique, formule et arrangement atomique de composés nouveaux, relations entre les types de structure cristalline, les rayons ioniques et les indices de coordination, réseaux cristallins, grosseurs particulières de corps dispersés, répartition électronique spatiale dans les cristaux, en relation avec la constitution chimique des corps et les modes de liaison inter-atomiques, associations de molécules, forme de macromolécules.

**L'obtention d'un angle d'orientation moyen à partir des diagrammes de rayons X;** DE BOOYS et HERMANS P. H. (*Koll. Z.*, 1941, 97, 229-231). — Méthode permettant d'obtenir l'angle d'orientation moyen  $\alpha_m$  au moyen des diagrammes de rayons X; mais les valeurs ainsi obtenues ne sont pas en accord avec celles que l'on déduit de l'anisotropie de gonflement. La déduction à partir du comportement à la polarisation optique des valeurs de gonflement et des grandeurs caractérisant les diagrammes de rayons X, au moyen de la théorie de Hermans et Platzek donne des résultats qui ne sont pas en accord avec les valeurs expérimentales. Les hypothèses sur lesquelles est basée cette théorie sur les relations entre l'orientation et la double réfraction (superposition de la double réfraction de particules cristallines) sont donc erronées.

**La structure cristalline du pentoxyde de phosphore stable;** DE DECKER H. C. J. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1941, 60, 413-427). — Détermination de la structure cristalline de la modification stable  $S_1$  de  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Cette modification  $S_1$  a été obtenue en chauffant la modification métastable  $S_2$  en tube scellé au-dessus de 500°. Des cristaux isolés ont pu être obtenus pour l'examen aux rayons X. Des diagrammes du cristal tournant et de Weissenberg ont été effectués avec les radiations  $\text{CuK}$  et  $\text{MoK}$ . La cellule élémentaire est rhomboédrique avec  $a = 16,3$   $b = 8,12$ ,  $c = 5,25$  Å; elle renferme 8 molécules de  $\text{P}_2\text{O}_5$ . La densité déterminée par les rayons X est égale à 2,72. Le groupement spatial est  $Fdd$ . Discussion des modèles de structure de cette variété stable de  $\text{P}_2\text{O}_5$ . (Allemand.)

**Études aux rayons X sur les oxychlorure, oxybromure, oxyiodure de bismuth;** SILLEN L. G. (*Svensk Kemisk Tidskrift*, 1941, 53, 39-43). — Ces oxyhalogénures ont une structure cristalline comportant un réseau quadratique d'atomes O dans des plans parallèles qui contiennent également les atomes Bi dans les interstices du réseau; ces plans métal-oxygène sont séparés par 2 plans d'atomes halogène. Des tableaux donnent les paramètres du réseau cristallin, les distances interatomiques, les intensités de raies observées et calculées. (Anglais.)

**Les constantes de réseau du minium;** STRAUMANIS M. (*Z. phys. Chem. B.*, 1942, 52, 127-130). — Le minium cristallise dans le système quadratique, les constantes de réseau étant  $a = 8,875$  Å et  $c = 6,51$  Å. La cellule élémentaire comprend 4 molécules (cellule centrée du groupe de translation  $I'$ ).

**Étude de la structure fine de la lignine. I;** JODL R. (*Brenn. chem.*, 1942, 23, 163-169). — L'examen roentgéographique de la lignine montre que cette substance est submicrocristalline; elle constitue un système lamellaire dispersé. Les cristallites ont une hauteur de 15 Å et un diamètre de 9 Å. La distance des plans est d'environ 3,9 Å. On trouve ainsi pour la lignine une densité de 1,41.

La détermination des isothermes d'adsorption révèle qu'à côté de l'eau de lyso-sorption une certaine quantité d'eau est retenue par condensation capillaire. On a déduit des mesures d'adsorption qu'un g de lignine a une surface de 180 m<sup>2</sup>. — II. *Id.*, *Ibid.*, 1942, 23, 178-181). — Examen des propriétés optiques de la lignine et étude de ses solutions.

**Sur la comparaison des intensités des interférences Röntgen d'objets différents. Construction d'une caméra comparative pour diagrammes de fibres;** KRATKY O., SCHOESBERGER F. et SEKORA A. (*Z. Elektrochem.*, 1942, 48, 409-418). — Si une même sorte de cristallites existe dans deux préparations, la comparaison des intensités des interférences correspondantes donne une indication sur les quantités présentes de ces cristallites dans les deux cas. On décrit une caméra comparative donnant des films (courbes photométriques des intensités le long d'un diamètre des diagrammes) qui permettent d'éviter une série de causes d'erreur. On étudie comme exemple une alcali-cellulose pure et ses produits de xanthogénération progressive par  $\text{S}_2\text{C}$ .

**Nouveaux résultats de recherches sur la laine;** SCHOEBERLA. (*Angew. Chem.*, 1941, 54, 313-320). — Exposé général portant spécialement sur les points suivants : structure moléculaire des kératines, liaisons intermoléculaires par ponts -S-S- de la cystine, réactivité des liaisons disulfurées, en particulier sous l'influence des alcalis et de l'eau chaude, altérations de la fibre par la lumière et l'oxygène, leur relation avec le bilan du soufre total et du soufre de la cystine, contraction chimique de la fibre et allongement permanent, en rapport avec les transformations chimiques.

**Sur la structure fine de la kératine de la laine;** NOWOTNY H. et ZAHN H. (*Z. phys. Chem. B.*, 1942, 51, 265-280). — La formation d'une structure en « gril » à partir des chaînes de valences principales en zigzag est plus vraisemblablement due à l'union de ces chaînes par des forces entre groupes CO et NH perpendiculaires au plan des zigzags, plutôt que par les chaînes latérales



(ponts cystine ou unions du type salin) qui existent dans ce plan. L'étude röntgéographique de lamelles de kératine de piquants de porc-épic, de soies de porc, ou d'ongles montre en effet que la distance des chaînes principales est plus faible perpendiculairement à leur plan (4,65 Å) que dans leur plan, qui contient les chaînes latérales (9,8 Å). Il en résulte une structure lamellaire. La kératine  $\beta$  (forme d'allongement) contient une proportion d'éléments orientés plus faible que la soie naturelle. Cette proportion est encore sensiblement plus faible dans la kératine  $\alpha$  (forme non allongée).

L'allongement des domaines amorphes lors de la déformation d'un réseau micellaire par étirage; BAULE B. et

KRATKY O. (*Z. phys. Chem. B.*, 1942, 52, 142-152). — La théorie de la déformation interne par étirage; (BAULE B., KRATKY O. et TREER R., *Z. phys. Chem. B.*, 1941, 50, 255) a pour conséquence, si on admet que les micelles sont liés en réseau, que l'étirage produit une augmentation de longueur des liaisons entre micelles. On calcule cette augmentation dans le cas d'une égalisation des tensions intermicellaires et des allongements des liaisons et dans le cas où la déformation des liaisons et leur changement d'orientation par étirage dépendent de l'angle initial de la liaison avec la direction d'étirage.

Chimie physique des verres silicatés et des matières artificielles vitreuses; JENCKEL E. (*Angew. Chem.*, 1941, 54,

475-478). — Exposé des idées récemment développées, sur l'état vitreux et les changements de propriétés, en particulier de « coefficient de dilatation apparent » au « point de transformation », en relation avec la tendance à un accroissement du « degré d'arrangement » des molécules, par refroidissement au-dessous de ce point — sur les relations entre la viscosité et l'élasticité, le phénomène d'élasticité retardée — sur les modèles mécaniques des structures des corps élastico-plastiques — sur les relations entre les « temps de relaxation » et les propriétés optiques et diélectriques — sur les variations avec la température des propriétés électriques et mécaniques.

## CINÉTIQUE ET ÉQUILIBRES CHIMIQUES. THERMOCHEMIE

Développements mathématiques de « l'équation des temps » pour le calcul des vitesses d'oxydation de l'oxyde azotique en dioxyde azotique avec exemples relatifs à la pratique de l'industrie des acides sulfurique et nitrique; PERKTOLD F. (*Angew. Chem.*, 1941, 54, 461-464). — Exemples d'utilisation de l'équation donnant le temps  $t$  en fonction de la constante de réaction, des concentrations initiales  $a$  et  $b$  en O, et en NO et de la quantité d'oxygène  $x$  consommée au temps  $t$ , et d'une équation simplifiée pour le cas où  $x$  est petit par rapport à  $a$  et  $b$ , qui permet le calcul facile de  $x$ .

Fondements et importance des nouvelles théories sur la thermodynamique chimique et sur la cinétique des réactions; MUELLER F. (*Angew. Chem.*, 1941, 54, 334-343). — Mise au point d'après les travaux théoriques récents, faisant ressortir en particulier l'importance des influences qui empêchent la réalisation des états thermodynamiquement les plus stables, renouvelant l'aspect de la question des relations entre l'« affinité » et la vitesse de réaction.

Cinétique et équilibre chimiques; PORRET D. (*Helv. Chim. Acta*, 1942, 25, 472-473). — L'examen critique de quelques réactions qui ont été signalées comme ne se conformant pas aux principes fondamentaux de la cinétique chimique, en particulier comme présentant des vitesses différentes des deux réactions inverses au voisinage de l'équilibre, montre que ces cas ne constituent pas des anomalies réelles, les allures exceptionnelles des réactions ayant des causes extérieures (impuretés catalysatrices) ou leur interprétation indiquant un mécanisme complexe. (Français.)

Le développement de la cinétique des réactions, particulièrement en ce qui concerne les réactions homogènes en milieu gazeux; SCHUMACHER H. J. (*Angew. Chem.*, 1941, 54, 329-333). — Mise au point de l'état actuel des idées sur le sujet, avec mention spéciale des travaux de Bodenstein et de ses collaborateurs, d'Hinschwood et de Semenov.

La cinétique de la vaporisation du chlorure d'ammonium; SPINGLER H. (*Z. phys. Chem. B.*, 1942, 52, 90-116). — La vitesse de vaporisation (par dissociation en  $\text{ClH}$  et  $\text{NH}_3$ ) dans le vide est beaucoup plus faible que ne le fait prévoir la tension de vapeur. Pour des cristaux en équilibre avec les gaz, la vaporisation s'effectue à partir d'une couche superficielle où les molécules  $\text{ClH}$  et  $\text{NH}_3$  libres ont une concentration relativement élevée. Dans le vide, la concen-

tration superficielle des molécules libres est beaucoup plus faible et la vitesse est déterminée par celle du processus le plus lent, qui est le transfert de paires d'ions  $\text{Cl-NH}_3$  du réseau cristallin vers la surface.

Substances chimiques de combat. XXV. Hydrolyse de substances types du groupe croix jaune; MOHLER H. et HARTNAGEL J. (*Helv. Chim. Acta*, 1942, 25, 859-863). — On détermine les constantes de vitesse d'hydrolyse d'un certain nombre de dérivés  $\alpha$  et  $\beta$ -chlorés d'éthers et de sulfures d'alcyles, ainsi que des  $\beta$ , $\beta$ -dichloro-diéthylsulfone et -diéthylsulfoxyde. Les dérivés  $\alpha$ -chlorés sont très rapidement hydrolysés, les dérivés des sulfones et sulfoxydes ne le sont pratiquement pas, le  $\beta$ , $\beta$ -dichloro-diéthyléther très lentement, le  $\beta$ , $\beta$ -dichloro-diéthylsulfure (ypérite) l'est avec une vitesse intermédiaire. Ces différences de stabilité sont attribuées à la superposition de deux effets des atomes Cl, S ou O: un effet d'induction ionique alternée et un effet d'ensemble du champ électrostatique créé par la présence de ces atomes. (Allemand.)

La polymérisation du méthacrylate de méthyle 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). — La polymérisation du méthacrylate de méthyle, en présence de peroxyde, comporte après une période « stationnaire », une période « explosive ». En solution benzénique à 40 0/0 environ, la réaction est « stationnaire » jusqu'à son achèvement. Entre 30° et 120° C, la vitesse de réaction varie suivant une équation du type d'Arrhénius

$$v_{Br} = 8,81 \sqrt{c_{per}} e^{-19,3 RT} \cdot 10^4 \text{ Mol.l}^{-1} \text{sec}^{-1}$$

( $v_{Br}$  = vitesse brute,

$c_{per}$  = concentration du peroxyde en 0/0). Au températures supérieures, la vitesse décroît, par suite de la décomposition du peroxyde. La réaction primaire comporte deux phases: formation, à partir du peroxyde et du monomère, d'un produit intermédiaire, puis transformation de celui-ci dans le produit primaire par une réaction du premier ordre. Le produit primaire additionne, en conservant l'état activé des molécules nouvelles (réaction de croissance). La rupture de chaîne comporte deux réactions indépendantes: rupture par réaction mutuelle et réaction de « transfert », par laquelle une molécule monomère sature une chaîne et devient ainsi un radical qui donne lieu à la croissance d'une chaîne nouvelle. L'hypothèse suivant laquelle le peroxyde se décompose en radicaux qui excitent la réaction en chaîne n'est pas justifiée.

L'époque du développement de la

chimie de l'état solide; SCHENCK R. (*Z. Elektrochemie*, 1941, 47, 1-8). — 45<sup>e</sup> Congrès de la Deutsche Bunsen-Gesellschaft e. V., Leipzig, 25-26 octobre 1940.

Effets d'activation de substances solides, en particulier par irradiation et changement de l'état magnétique; HEDVALL J. A. (*Angew. Chem.*, 1941, 54, 505-507). — La faculté d'adsorption de  $\text{SCd}$  et  $\text{SHg}$  pour les colorants varie avec l'éclaircissement, si ces sulfures contiennent du soufre libre. La coloration des halogénures de Cd par la lumière dépend du type de réseau cristallin et de l'orientation du réseau. Cet effet disparaît si l'adsorption d'eau est empêchée. On étudie, d'autre part, l'effet magnéto-catalytique par la décomposition de l'acide formique sur catalyseur Pd-Co, au-dessus et au-dessous du point de Curie. Ces divers effets montrent que les changements d'état des solides influent sur les propriétés superficielles.

Produits de réaction d'un mélange d'essence et d'air comprimé, mais non enflammé, dans un moteur pendant un temps court; DAMKÖHLER G. et EGGERGLÜSS W. (*Z. Phys. Chem. B.*, 1942, 51, 157-186). — On comprime le mélange dans un moteur mû de l'extérieur, sans allumage électrique. Dans les gaz évacués, on a dosé  $\text{CO}$ ,  $\text{OH}$ , l'acidité,  $\text{CH}_2\text{O}$ , l'acétaldéhyde et les aldéhydes supérieurs, on a caractérisé la présence de peroxydes et établi une limite supérieure de la quantité d'alcools formés. Le bilan thermique et la quantité d'eau produite montrent que l'acétaldéhyde et les aldéhydes supérieurs peuvent provenir de la dégradation oxydante des chaînes carbonées, mais que le formaldéhyde ne peut avoir cette origine. La dégradation oxydante des carbures semble comporter un arrêt au stade acétaldéhyde. On considère comme vraisemblable que la majeure partie du formaldéhyde est produite à partir de radicaux libres; on en déduirait très grossièrement la concentration du mélange en radicaux libres (exprimée en  $\text{CH}_3^{\cdot}$ ):

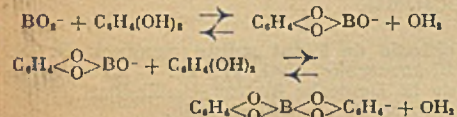
$$\frac{[\text{CH}_3^{\cdot}]}{\text{Combustible}} \approx 2.10^{-4}$$

Comme réaction de départ des réactions en chaîne qui se produisent, on considère comme également vraisemblables une décomposition purement thermique des molécules de carbures en radicaux et une attaque directe des molécules par des molécules  $\text{O}_2$ .

De la cinétique chimique à la catalyse chimique; SKRABAL A. (*Angew. Chem.*, 1941, 54, 343-346). — Exposé de divers points de vue théoriques sur la catalyse, d'après des considérations de cinétique.

L'influence d'un excès d'un constituant sur la position d'un équilibre chimique homogène; SLOOF A. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1941, 60, 349-362). — La modification qui se produit dans la position d'un équilibre chimique homogène en présence d'un excès d'une des substances réagissantes dépend de la façon dont cet excès est formé et des coefficients de l'équation chimique. (Anglais.)

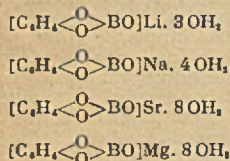
Sur les équilibres entre les ions boriques, la pyrocatechine et les ions pyrocatechine-boriques en solution aqueuse et sur la préparation des monopyrrocatechine-borates; SCHAFER H. (*Z. anorg. Chem.*, 1942, 250, 127-144). — L'acide borique et la pyrocatechine donnent lieu, en solution aqueuse, aux réactions d'équilibre :



Étude potentiométrique, cryoscopique; détermination de la solubilité du dipyrrocatechine-borate de potassium. On trouve :

$$\frac{[\text{C}_6\text{H}_4\text{B}(\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_4]}{[\text{C}_6\text{H}_4\text{B}(\text{O})\text{O}^-][\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2]} = 2,3$$

Préparation des sels ci-dessous :



ainsi que des dipyrrocatechine-borates de potassium, d'ammonium et de sodium.

Sur la dissolution des halogénures d'argent dans les solutions aqueuses des hydracides halogénés, comme exemple de l'influence de la vitesse des réactions de diffusion hétérogènes sur l'équilibre aux limites des surfaces; ERBER W. (*Z. anorg. Chem.*, 1942, 250, 145-158). — Étude théorique de la solubilisation d'un corps A dans la solution d'un corps B.

$$A_{\text{solide}} + B_{\text{dissous}} = C_{\text{dissous}}$$

On exprime la vitesse de la réaction ( $\tau$  désignant le temps) :

$$d[\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2]/dt = k [\text{J}_{\text{abs}}]^{1/2} [\text{Cl}_2] [\text{C}_2\text{H}_4]^{1/2}$$

Le rendement quantique à 40°, pour des pressions partielles de  $\text{Cl}_2$  et  $\text{C}_2\text{H}_4$  égales à 100 mm Hg et une absorption lumineuse de  $3.7 \cdot 10^4 \text{ hv/cm}^2 \text{ sec}$  est environ  $3.10^4 \text{ Mol/hv}$ . Le coefficient de température est un peu supérieur à 1. La réaction est très sensible aux impuretés. En particulier O, est fortement inhibiteur. Le mécanisme envisagé est analogue à celui de la formation photochimique du phosgène.

La formation de  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ , également quan-

$$v = - \frac{dc_B}{dz} = \frac{dcc}{dz}$$

en fonction du coefficient de diffusion, de la grandeur de la surface de séparation solide-liquide et du volume de la solution. Établissement de l'équilibre.

Étude expérimentale de la dissolution des halogénures d'argent dans les acides halogénés aqueux, cas correspondant bien à la théorie générale. Application à d'autres réactions hétérogènes.

Physique spectrale et thermodynamique. Le calcul des énergies libres, des entropies, des chaleurs spécifiques et des équilibres à partir des données spectroscopiques et la validité du troisième principe. V. Progrès entre 1935 et 1940; ZEISE H. (*Z. Elektrochem.*, 1942, 48, 425-447). — Rapprochement des résultats fournis par l'étude de composés organiques sur les valeurs calculées et mesurées des fonctions thermodynamiques (117 références). — (*Id.*, *Ibid.*, 1942, 48, 476-509); Suite des résultats relatifs aux fonctions thermodynamiques (substances inorganiques); essais de vérification de l'application du 3<sup>e</sup> principe au voisinage du zéro absolu; conclusions sur la validité du 3<sup>e</sup> principe.

Sur les chaleurs de transformation, de fusion et de vaporisation, le moment d'inertie et l'entropie de l'hydrure de germanium  $\text{GeH}_4$ ; CLUSIUS K. et FABER G. (*Z. phys. Chem. B.*, 1942, 51, 352-370). — On a préparé  $\text{GeH}_4$  par action de  $\text{GeMg}$  sur une solution de  $\text{BrNH}_3$  dans  $\text{NH}_3$  liquide, à  $-40^\circ$ . On mesure la capacité calorifique moléculaire de  $\text{GeH}_4$  solide ou liquide à diverses températures entre  $10^\circ \text{ abs.}$  et le point d'ébullition ( $184^\circ, 80 \text{ abs.}$ ). On observe 3 anomalies, à  $62^\circ, 9$ , à  $73^\circ, 2$  et à  $76^\circ, 5 \text{ abs.}$  Les deux dernières correspondent à un changement de phase observable au microscope polarisant, ce qui n'est pas le cas pour l'anomalie à  $62^\circ, 9 \text{ abs.}$  Les chaleurs de transformation correspondant aux phases optiquement caractérisées sont :

$$\text{III} \rightleftharpoons \text{II} (73,2^\circ\text{K}) : 130,7 \text{ Cal/Mol.}$$

$$\text{II} \rightleftharpoons \text{I} (76,55^\circ\text{K}) : 129,6 \text{ Cal/Mol.}$$

$$\text{Fusion I} \rightleftharpoons \text{liq.} (107,26^\circ\text{K}) : 199,7 \text{ Cal/Mol.}$$

$$\text{Vaporisation liq.} \rightleftharpoons \text{gaz} (184,8^\circ\text{K}) : 3361 \text{ Cal/Mol.}$$

Le moment d'inertie moléculaire est

#### PHOTOCHEMIE. PHOTOGRAPHIE

lative et homogène est fortement influencée par la pression. La vitesse est représentée, aux basses pressions, par :

$$d[\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2]/dt = k_1 \text{J}_{\text{abs}} \cdot \text{P} \cdot [\text{C}_2\text{H}_4][\text{Br}_2]/([\text{Br}_2] + k')$$

et aux fortes pressions par :

$$d[\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2]/dt = k_{\text{II}} \left[ \frac{\text{J}_{\text{abs}}}{\text{P}} \right]^{1/2} [\text{C}_2\text{H}_4][\text{Br}_2]/([\text{Br}_2] + k')$$

Le rendement quantique à 60°, pour des pressions partielles de  $\text{Br}_2$  et  $\text{C}_2\text{H}_4$  égales à 100 mm Hg et une absorption de  $3.1 \cdot 10^{11} \text{ hv/cm}^2 \text{ sec}$ , d'environ  $2.10^4 \text{ Mol/hv}$ . Le coefficient de température est faiblement négatif. O, est fortement inhibiteur.

Les réactions photochimiques entre le chlorure de vinyle et le chlore, ou le brome, conduisant au trichloro-1.1.2-éthane et au dibromo-1.2 chloréthane; SCHMITZ B. et SCHUMACHER H. J. (*Z.*

*phys. Chem. B.*, 1942, 52, 71-89). — La réaction photochimique entre  $\text{CH}_2 = \text{CH} \cdot \text{Cl}$  et  $\text{Cl}_2$  est une réaction homogène, en chaîne. Pour une pression de chlorure de vinyle supérieure à 70 mm, la vitesse est

$$d[\text{Cl}_2]/dt = k [\text{Cl}_2] [\text{J}_{\text{abs}}]^{1/2}$$

Le rendement quantique à 60°, pour une pression de chlore de 100 mm et une absorption de  $1,95 \cdot 10^{10} \text{ hv/cm}^2 \text{ sec}$  est  $6.10^4 \text{ mol/hv}$ . Le coefficient de température est un peu supérieur à 1. L'oxygène est fortement inhibiteur. Avec le brome, la réaction est déjà sensible à l'obscurité. L'addition photochimique de  $\text{Br}_2$  est une réaction homogène dont la vitesse est :

$$d[\text{Br}_2]/dt = k [\text{Br}_2][\text{J}_{\text{abs}}]^{1/2} [\text{V}]^{1/2}$$

(V = concentration en chlorure de vinyle.

Le rendement quantique à 80° pour une

Le système quaternaire des nitrates de potassium, sodium, calcium, magnésium et ses systèmes partiels; JAENECKE E. (*Z. Elektrochem.*, 1942, 48, 453-467). — On établit les diagrammes d'état des 6 systèmes limites binaires, des 4 systèmes limites ternaires et du système quaternaire, représentés par des perspectives et des coupes d'une représentation tétraédrique.  $\text{NO}_3\text{Na}$  et  $\text{NO}_3\text{K}$  d'une part,  $(\text{NO}_3)_2\text{Ca}$  et  $(\text{NO}_3)_2\text{Mg}$  d'autre part, forment une suite continue de cristaux mixtes. Les autres systèmes binaires comportent des eutectiques. Les systèmes ternaires correspondent en général à des systèmes binaires (avec entectiques) entre un des constituants et les cristaux mixtes formés par les deux autres. Le système quaternaire comporte comme autre constituant le sel double  $(\text{NO}_3)_2\text{K}_2\text{Mg}$ .

Recherches sur les verres de borates au moyen de l'indicateur  $\text{Cr}^{III}-\text{Cr}^{VI}$ ; LUX H. et ROGLER E. (*Z. anorg. Chem.*, 1942, 250, 159-172). — Le changement de couleur correspondant au passage du chrome trivalent au chrome hexavalent est utilisé comme indicateur pour l'étude des systèmes formés par l'anhydride borique avec les oxydes basiques à haute température; la teinte est verte dans un verre fortement acide, jaune d'or dans un verre fortement alcalin.

Construction des diagrammes ternaires représentatifs des systèmes  $\text{B}_2\text{O}_3-\text{OK}-\text{ONa}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3-\text{OLi}-\text{ONa}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3-\text{OPh}-\text{ONa}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3-\text{OBA}-\text{ONa}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3-\text{OMg}-\text{ONa}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3-\text{OGLi}-\text{ONa}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3-\text{ONa}-\text{OAl}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3-\text{ONa}-\text{OLa}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3-\text{ONa}-\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3-\text{ONa}-\text{P}_2\text{O}_5$ . On a opéré à  $1100^\circ$  à l'air libre. Les courbes montrent qu'en présence de  $\text{OK}$ , et  $\text{ONa}$ , l'anhydride borique se conduit comme un acide très faible. La présence de cations très polarisants comme  $\text{OPb}$ ,  $\text{OBA}$ ,  $\text{OLa}$ , augmente la stabilité du stade métaborate ainsi que l'acidité de  $\text{B}_2\text{O}_3$ .  $\text{B}_2\text{O}_3$  et  $\text{SiO}_2$  montrent une égale acidité;  $\text{P}_2\text{O}_5$  est beaucoup plus acide que  $\text{SiO}_2$ .

Quelques oxydures de bismuth mixtes; SILLÉN L. G. et JORNSTAD E. (*Z. anorg. Chem.*, 1942, 250, 173-198). — Étude aux rayons X de la structure des systèmes  $\text{Ba-Bi-O-I}$ ,  $\text{Sr-Bi-O-I}$ ,  $\text{Cd-Bi-O-I}$ . Détermination des phases en présence.

pression  $V = 100$  mm, et une absorption de  $2,5 \cdot 10^{11}$  hv/cm<sup>2</sup> sec est environ  $2 \cdot 10^4$  mol/hv. Le coefficient de température est environ 0,85 par 10°. L'oxygène est fortement inhibiteur. Br<sub>2</sub> et le produit de réaction le sont faiblement.

**Recherches sur les photocompteurs et leurs applications;** DAUVILLIER M. A. (*J. Physique*, 1942, 3, 29-40). — Après un bref historique, l'auteur expose la méthode élaborée pour réaliser des photocompteurs stables, fidèles et reproductibles. Il étudie leur mode de construction, le procédé de préparation des électrodes et il discute la

nature du gaz de remplissage. Il décrit deux types de compteurs: dont le second de conception nouvelle présente des avantages marqués. L'auteur étudie et décrit diverses cathodes très sélectives couvrant le domaine ultra-violet 2100-4000 Å ainsi qu'un type de cathode sensibilisée couvrant tout le spectre visible jusqu'à 7000 Å. Enfin, il expose les principales applications scientifiques, techniques et médicales de ces appareils.

**Influence des sels de cuivre, des acides organiques et des sels organiques sur les émulsions de chlorure d'argent;**

ASAÏ Y. (*J. Soc. Chem. Ind. Japan*, 1939, 42, 98 B). — L'addition de sels de Cu à une émulsion de ClAg diminue beaucoup sa sensibilité. L'addition d'un acide organique à une émulsion ne contenant pas de sels de Cu a peu d'influence sur sa sensibilité, mais si l'émulsion contient des sels de Cu sa sensibilité est très fortement augmentée. Les sels organiques (citrate de Na, oxalate de K, acétate de Ca) augmentent la sensibilité des émulsions renfermant des sels de Cu mais leur action est moindre que celle des acides organiques. (Anglais.)

### SOLUTIONS. MÉLANGES LIQUIDES

**Formation d'« essaims » de dipôles dans les solutions;** HARTMANN H. (*Z. phys. Chem. B.*, 1942, 51, 309-318). — Établissement d'une théorie quantitative de la formation d'« essaims » (nuages) de dipôles dans les solutions de substances polaires dans des solvants non polaires, pour les solutions du 2<sup>e</sup> groupe (celles dont les courbes de polarisation moléculaire en fonction de la concentration ont une allure régulière correspondant à la relation empirique de van Arkel.) La théorie s'inspire

de l'analogie avec la formation de nuages ioniques dans les électrolytes forts, mais la complication introduite par la symétrie axiale du champ dipolaire (au lieu de la symétrie sphérique du champ ionique) oblige à des hypothèses et approximations simplificatrices. On utilise les résultats pour le calcul des propriétés thermodynamiques des solutions en question.

**La loi de Raoult comme une loi limite;** HERMANS J. J. (*Rec. Trav. Chim.*

*Pays-Bas*, 1941, 60, 370-372). — L'auteur montre que la loi de Raoult considérée comme une loi limite pour les dilutions infinies est parfaitement générale et indépendante du modèle employé. Au lieu de prendre le potentiel moléculaire du « solvant » comme point de départ pour la discussion, il est préférable de prendre celui du « corps dissous ». (Anglais.)

### ÉLECTROCHIMIE

**La compressibilité de solutions d'électrolytes de valences 1,1;** LUNDÉN B. (*Svensk Kemisk Tidskrift*, 1941, 53, 86-96). — On calcule la compressibilité d'après des mesures de la vitesse des ultrasons dans les solutions. Cette vitesse est déduite de l'écartement des franges d'interférences produites dans un faisceau de lumière parallèle par des ondes stationnaires d'ultrasons dirigées perpendiculairement à la direction du faisceau lumineux dans la solution, qui agissent comme un réseau. Les mesures sont étendues aux concentrations faibles entre 1 et 0,05 mol par litre, afin de déterminer, dans ce domaine, les constantes des formules reliant la compressibilité  $\Phi$  ( $K_2$ ) à la concentration  $c$ , telles que  $\Phi$  ( $K_2$ ) =  $\Phi$  ( $K_2^0$ ) +  $c\sqrt{c}$ , où  $\Phi$  ( $K_2^0$ ) est la compressibilité du solvant, et  $C$  une constante à peu près proportionnelle à la puissance 3/2 de la charge ionique. Les résultats s'accordent avec une variation linéaire de  $\Phi$  ( $K_2$ ) en fonction de  $\sqrt{c}$ . Les valeurs de  $\Phi$  ( $K_2$ ) sont additives pour les divers anions ou cations, monovalents. Les valeurs de  $c$ , au lieu d'être toutes égales conformément à la théorie de Debye, sont en général additives pour les ions, avec quelques exceptions. (Allemand.)

**Sur les constantes thermodynamiques de dissociation et la distance des groupes carboxyles dans l'acide benzène-tricarboxylique-1.3.5 (Acide trimésique);** ABELL B. (*Svensk Kemisk Tidskrift*, 1941, 53, N° 6, 89-98). — On mesure électrométriquement, à 18°, en solution contenant ClNa, pour les forces ioniques 0,1; 0,08; 0,05; 0,03 et 0,01, les trois constantes de concentration, correspondant aux trois acidités de l'acide trimésique. On en déduit les trois constantes de dissociation. Le quotient de la 1<sup>re</sup> par la 2<sup>e</sup> de ces constantes donne, par la méthode de calcul de Bjerrum la distance des charges des anions divalents AH<sup>-</sup> de l'acide: 7,3 Å, alors que la théorie de Ingold donne 7,8 Å, et les résultats de mesures physiques (interférences électroniques et radiogénographiques) donnent 6,8 Å. (Allemand.)

**Indices de réfraction dans l'ultra-**

violet; BAYON A. (*J. Physique*, 1942, 3, 57-68). — Le calcul de la réfraction moléculaire de solutions de chlorures et de bromures alcalins, à partir des résultats des mesures des indices de réfraction de solutions aqueuses de ces sels montre que les ions de l'électrolyte sont déformables et cela d'autant plus que la concentration des solutions augmente.

**Nouvelles recherches sur l'hydratation des ions;** SWYNGEDAUF J. (*J. Physique*, 1942, 3, 117-120). — L'auteur a exposé précédemment une méthode permettant de mesurer et déterminer expérimentalement la quantité d'eau entraînée par les ions d'un même sel, en présence de gélatine (*C. R., Biologie*, 1939, 130, 62). Les essais ont montré que la gélatine s'hydrate également et qu'en conséquence elle réduit l'hydratation des ions. Par de nouveaux essais, on montre que l'urée, le glucose et le saccharose réduisent aussi l'hydratation des ions.

**Sur les valeurs calculées et observées du potentiel de l'électrode d'ozone;** BRINER E. (*Helv. Chim. Acta*, 1942, 25, 98-106). — Les valeurs observées du potentiel de l'électrode d'ozone présentent des divergences entre elles et avec les valeurs théoriques, calculées à partir de l'énergie libre de la réaction  $O_3 \rightleftharpoons 3/2O_2$ . Ces divergences s'interprètent par l'intervention de phénomènes irréversibles dont le plus important est la décomposition de l'ozone au contact des électrodes. Cette décomposition explique en particulier: 1° Les variations de potentiel de l'électrode d'ozone dues aux modifications de l'état du métal de l'électrode, 2° les accroissements élevés du potentiel de l'électrode d'ozone produits par refroidissement du système à -50°C. (Français.)

**Phénomènes spécifiques sur les interfaces liquide-liquide. I;** EHRENSVAERD C. H. et CHEESMAN (D. F.) (*Svensk Kemisk Tidskrift*, 1942, 53, 126-137). — On étudie la variation de potentiel de la chaîne

Hg | Cl<sub>2</sub>Hg | ClK 0,0001 n | Aldéhyde salicylique |

ClK saturé | Ald. salicylique | ClK 0,0001 n | Cl<sub>2</sub>Hg, Hg

lorsqu'on ajoute à une des 2 phases aldéhyde salicylique d'autres corps organiques. Les alcools primaires normaux, surtout *n*-heptylique et *n*-monylique ont un effet spécifique important. Les variations de la longueur de chaîne et la ramification influent l'effet des alcools en général, ainsi que la position de l'hydroxyle alcoolique. L'effet varie presque linéairement en fonction du logarithme de la concentration. On suppose que les molécules d'alcools déplacent de la surface de séparation les dipôles de l'eau fixés par les groupes polaires de l'aldéhyde salicylique. Certains hydrocarbures, comme le cyclohexane sont également actifs. (Anglais.)

**La théorie de l'action mutuelle inter-ionique et la mesure pratique du pH** KORTUM G. (*Z. Elektrochemie*, 1942, 48, 145-166). — Revue des travaux sur le sujet, spécialement sur l'échelle conventionnelle des pH, pour les diverses méthodes de mesure (avec l'électrode à H<sub>2</sub>, l'électrode à quinhydrone ou les mesures calorimétriques) sur l'influence des sels neutres sur les pH et l'équilibre des indicateurs, les mesures de pH dans des milieux non aqueux ou des milieux complexes (acides ou bases concentrés), et sur les essais d'établissement d'une échelle thermodynamique des pH.

**Mesures de pH dans des solutions non tamponnées. Préparation de chlorure de potassium et de chlorure de sodium « purs pour pH »;** Lux H. (*Z. Elektrochemie*, 1942, 48, 210-219). — On emploie pour des mesures de pH de solutions non tamponnées une nouvelle électrode à Pt/H<sub>2</sub>, avec platine poli brillant. Dans la préparation d'hydrogène pur par électrolyse d'une solution à 10/0 de HONa pure, on observe la formation d'un « nuage d'électrolyte » qui n'est pas absorbé complètement même par passage à travers une couche de poudre de verre de 1 m de longueur, imprégnée de SO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, mais seulement par passage ultérieur à travers une couche de sable quartzéux à 1000°. Lors de la cristallisation de ClK et ClNa à partir de solutions aqueuses faible-

ment acides, des ions  $H^+$  sont fixés dans les cristaux en quantité décroissante, de sorte que les premières fractions sont plus acides que les suivantes. On précise les conditions d'obtention d'eau, de  $ClK$  et de  $ClNa$  « purs pour  $pH$  ». La variation des activités d'ions  $H^+$  des solutions de  $ClK$  et  $ClNa$  « purs pour  $pH$  en fonction de la concentration présente par rapport à la variation théoriquement prévue, des écarts attribués aux propriétés acides extrêmement faibles des ions alcalins hydratés.

**Sur l'origine des piqûres observées dans certains dépôts métalliques électrolytiques;** THOMAS G. (*C. R.*, 1942, 214, 480). — La formation de piqûres dans les dépôts galvaniques est due à la présence dans les électrolytes de matières grasses finement divisées. Pour obvier à cet inconvénient, il suffit d'ajouter  $MnO_2$  à la dose de 10 ou 15 cg par litre d'électrolyte en chauffant le bain à  $90^\circ$  pendant 1/4 d'heure, ou en le brassant énergiquement à froid pendant 4 heures.

**Sur la théorie des méthodes d'électro-analyse rapides;** SCHLEICHER A. (*Z. Elektrochemie*, 1942, 48, 173-177). — Les retards à la précipitation dans les analyses sont attribués pour une part aux forces qui unissent en complexes les ions métalliques avec les molécules de l'eau, pour une part à la polarisation chimique. On peut éliminer partiellement cette résistance à la précipitation en améliorant la diffusion, en élevant la température et la densité de courant. La grandeur de la « résistance » est calculable d'après la concentration en métal à la fin de la précipitation. Le produit de la vitesse de précipitation par la « résistance à la précipitation » est égal à la force électromotrice de la chute de concentration. Le rendement est calculable à partir de la vitesse de précipitation et de la force électromotrice de la chute de concentration.

**Relations entre la surtension du métal et l'effet d'adjuvants organiques lors du dépôt électrolytique de métal;** FISCHER H. et GOESCH J. (Exposé à la 46<sup>e</sup> réunion de « Deutschen Bunsen Gesellschaft e. V », 10-12 juillet 1941). (*Z. Elektrochemie*, 1941, 47, 879-889). — L'addition d'amines aliphatiques provoque une forte élévation du potentiel de dépôt de  $Cu$  à partir de solutions acides de  $SO_4Cu$ . Cette élévation croît en même temps que la concentration de l'amine, et que sa grandeur moléculaire, elle dépend, ainsi que la forme des courbes potentiel/temps de l'acidité de l'électrolyte. Avec  $NH_3$  et les mono-amines, après l'augmentation du potentiel, celui-ci diminue progressivement jusqu'à des valeurs inférieures à la valeur primitive. Ce fait est attribué à la formation plus forte d'ions  $Cu^+$ . L'augmentation d'acidité diminue ou supprime cet abaissement du potentiel. L'élévation initiale du potentiel par addition d'amine influe sur la texture du dépôt métallique qui devient sensiblement plus fin à partir d'une surtension de 30 mV. Par contre cette texture ne présente pas de variation sensible correspondant aux modifications ultérieures des courbes potentiel/temps.

**Contributions à la connaissance de la théorie de la fabrication électrolytique de l'aluminium;** GRUENERT E. (*Z. Elektrochemie*, 1942, 48, 393-409). — La tension  $U$  nécessaire pour l'affinage de l'aluminium par le procédé des trois couches est  $U = E + IW + \bar{U}$  ( $E$  = force électromotrice de l'élément  $Al_{14}$ /sels fondus ( $Al^{+3}$ )/alliage  $Al-Cu_{14}$ ,  $I$  = intensité;  $W$  = résistance de l'électrolyte;  $\bar{U}$  = surtension aux électrodes). On

mesure directement  $E$  à diverses températures, et d'autre part, la polarisation d'ensemble  $P = E + \bar{U}$ , par la méthode de l'interrupteur, pour diverses températures et diverses concentrations de l'alliage anodique.  $P$  diminue sensiblement si le bain fondu est légèrement agité. Des mesures précédentes on déduit la surtension  $\bar{U}$ , variable avec la densité de courant. Les mesures de la force électromotrice  $E$  permettent de calculer les données thermodynamiques des alliages liquides  $Al-Cu$ : coefficient d'activité, activité de  $Al$  dans l'alliage, chaleur moléculaire de mélange, variation d'énergie libre par dissolution de 1 atome-gramme d' $Al$  dans une quantité infiniment grande d'alliage.

**Sur la fabrication électrolytique d'alliages d'argent et de plomb pour constitution de couches;** BEERWALD A. et DORING L. (*Z. Elektrochemie*, 1942, 48, 255-263). — Dans les bains électrolytiques de C. L. Faust et B. Thomas (*Trans. amer. electrochem. Soc.*, 1939, 75, 185), la formation d'alliages  $Ag-Pb$  est consécutive à la dépoliarisation du dépôt de  $Pb$ . Malgré la constance de la composition du bain et de la densité de courant, on constate de fortes variations de la teneur de l'alliage en  $Pb$ , dues à la variabilité du potentiel cathodique, provenant elle-même de différences d'agitation et de formation incontrôlable de polycyanures. Tant que le potentiel d'équilibre du plomb n'est pas atteint, la composition de l'alliage, à concentration constante en ions  $Pb$ , ne dépend que du potentiel de dépôt et non de l'intensité de courant, de la teneur en cyanures ni de l'agitation. La diminution de la concentration du bain en ions  $Pb$  abaisse la teneur de l'alliage en  $Pb$ , tant que le potentiel de dépôt reste inchangé. L'examen métallographique des alliages à environ 3,5 0/0  $Pb$  révèle une structure extrêmement fine. La roentgéographie indique une dilatation sensible du réseau de  $Ag$  et un fort élargissement des raies.

**Sur le mécanisme de l'électrolyse;** AUDUBERT R. et AUDUBERT J. (*J. Physique*, 1942, 3, 81-89). — En faisant intervenir l'énergie d'activation des ions dans les phénomènes de l'électrolyse et en tenant compte des processus d'ionisation des produits de la décharge, l'auteur obtient une relation représentant la variation de l'intensité en fonction du potentiel. Cette relation est vérifiée par l'expérience dans un domaine très étendu de potentiels. La théorie ainsi développée permet de déterminer les énergies d'activation des différents processus; elle révèle en outre le mécanisme complexe de toute décharge.

**Le gel de silice comme nouvel électrolyte de base dans les piles sèches;** DOBROWSKY A. (*Z. Elektrochemie*, 1942, 48, 467-469). — Un gel de silice à 10 0/0 de  $SiO_2$  peut servir de base d'électrolyte (avec 36 à 40 0/0 de  $CINH_3$ ), et des additions de chlorures de  $Hg$  et  $Zn$  pour des piles sèches. La consistance mécanique, la conductibilité, les caractéristiques de décharge, au repos ou en service sont comparables à celles des éléments ordinairement utilisés.

**Sur le fonctionnement, aux basses températures, de l'accumulateur au plomb et de l'accumulateur au nickel-fer; valeurs élevées des forces électromotrices en fin de charge;** BRINER E. et YALDA A. (*Helv. Chim. Acta*, 1942, 25, 416-425). — En employant comme électrolytes, respectivement des solutions d'acide sulfurique et de potasse caustique à leur concentration eutectique, on a pu faire des mesures jusqu'à  $-50^\circ C$ . Les forces électromotrices

de fin de charge s'élèvent avec l'abaissement de la température de charge (jusqu'à 2,98 V pour l'accumulateur au plomb et 2,04 V, pour l'accumulateur au nickel-fer. On admet que ces valeurs élevées sont dues à l'accumulation, aux électrodes, de systèmes instables: oxydes supérieurs ou oxygène atomique sur la plaque positive, hydrures ou hydrogène atomique sur la plaque négative. La décroissance exponentielle rapide avec le temps des forces électromotrices après l'arrêt de la charge laisse supposer l'intervention d'autres phénomènes, en particulier de l'adsorption. Pour l'accumulateur au plomb, la charge à forte intensité, à basse température est accompagnée d'un dégagement d'ozone, qui ne se produit pas avec l'accumulateur nickel-fer.

(Français.)

**Recherches sur les réactions chimiques des décharges électriques. XXVII. Notice sur la production de l'hydrazine au moyen de l'arc, en haute et basse fréquence, jaillissant dans les mélanges azote-hydrogène ou dans l'ammoniac;** BRINER E. et HÆFER H. (*Helv. Chim. Acta*, 1942, 25, 96-97). — On n'a pas constaté la formation d'hydrazine par passage de l'arc dans les mélanges azote-hydrogène. Dans l'ammoniac, il se forme de l'hydrazine, avec des rendements favorisés par la dépression et l'augmentation du débit, et plus grands en haute qu'en basse fréquence, mais les meilleurs rendements sont inférieurs à ceux qu'on peut obtenir au moyen de l'effluve. — XXVIII. Action de l'arc électrique en haute et basse fréquence, sur les systèmes azote vapeur d'eau et air-vapeur d'eau; *Id.*, *Ibid.*, (*Helv. Chim. Acta*, 1942, 25, 530). — Dans les mélanges azote-vapeur d'eau, l'arc donne lieu à des fixations d'azote plus abondantes que l'étincelle ou l'effluve. En haute fréquence, elles atteignent 10 fois plus qu'en basse fréquence, soit 5 g d'azote ou 20 g d'acide nitrique au kwh. L'azote fixé l'est presque intégralement sous forme nitreuse, très peu sous forme ammoniacale. Dans les mélanges air-vapeur d'eau, la fixation d'azote n'est pas sensiblement différente de la fixation dans l'air sec, mais l'arc est moins stable.

(Français.)

**Électrodialyse dans une cellule à deux compartiments;** UNTERMANN G. (Exposé à la 46<sup>e</sup> réunion de la « Deutschen Bunsen Gesellschaft e. V », 10-12 juillet 1941). (*Z. Elektrochemie*, 1941, 47, 876-879). — Une tension constante étant appliquée à une cellule comportant un diaphragme et contenant un acide dilué, il s'établit un état stationnaire à partir duquel le diaphragme n'est traversé que par des ions  $H^+$ . Dans le diaphragme, la variation de la concentration est linéaire, la concentration est fonction exponentielle du potentiel. L'intensité de courant est proportionnelle à la différence de concentration entre l'anode et la cathode et inversement proportionnelle à l'épaisseur du diaphragme. La concentration dans le compartiment cathodique est inversement proportionnelle à la tension appliquée et à l'épaisseur du diaphragme, et directement proportionnelle à la distance entre le diaphragme et l'électrode.

**Recherches sur les substances cathodiques I. Sur le « modèle de zone » des cathodes d'oxydes;** UEHARA Y. et TAKAHASHI M. (*Bull. Chem. Soc. Japan*, 1940, 15, 15-21). — Les auteurs proposent un « modèle de zone » basé sur la théorie de mécanique quantique de l'état solide qui peut expliquer complètement le mécanisme de l'émission thermo-ionique et les autres propriétés des cathodes d'oxydes.

(Anglais.)

## CHIMIE PHYSIQUE

## STRUCTURE DES ATOMES. RADIOACTIVITÉ

**Sur les transformations moléculaires accompagnant l'effet Szilard;** DAUDEL R. (*C. R.*, 1942, 214, 547-549). — L'auteur a étudié l'action des neutrons thermiques sur les anions  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{IO}_4^-$ ,  $\text{SeO}_4^{2-}$ ,  $\text{TeO}_4^{2-}$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$ ,  $\text{SbO}_4^{3-}$  sous forme de sels, et l'état des atomes actifs après dissolution dans l'eau. L'activité créée dans les anions halogénés suit aussi bien l'halogène que l'halogénure mais, par analogie avec ce qui se produit pour les molécules organiques, on admet qu'elle prend la forme d'ions négatifs. Dans les sélénites, séléniates et tellurates, il se forme respectivement du Se et du Te. Dans les arsénates, l'effet Szilard transforme en arsénite une quantité notable des molécules bombardées. Ces résultats conduisent à penser qu'au moment de la perturbation radioactive l'élément possède une probabilité notable de sortir sous forme du cation simple correspondant respectivement, dans les ions énumérés ci-dessus, à l'électrovalence positive + 7, + 6 ou + 5; cet élément évolue ensuite dans le milieu ambiant conformément à ses tendances propres.

**Procédés chimiques d'extraction et dosage du radioactinium;** BACHELET M. (*J. Physique*, 1942, 3, 171-176). — Extraction du RdAc par la méthode de précipitation fractionnée. La solution de nitrate de lanthane actinifère diluée (30 g de  $\text{O}_3\text{La}_2$  par litre) est portée à l'ébullition agitée

et neutralisée jusqu'à début de précipitation. On précipite 2/0 du lanthane en versant que le pH de la solution est supérieur à 3,5. Si le précipité ne contient pas d'hydroxyde ferrique on poursuit sur la solution nitrique du précipité l'extraction du RdAc par la même méthode. En présence de fer, sa solution chlorhydrique est traitée par une solution de carbonate et de sulfure d'ammonium. Le fer précipite; après filtration, la solution est portée à l'ébullition et traitée par l'acide chlorhydrique, puis on élimine les sels de Zr par précipitation par l'ammoniaque suivie d'une redissolution dans 1H dilué, on obtient sur filtre RdAc fixé sur quelques mg de terres rares.

L'auteur dose RdAc par son rayonnement  $\gamma$  mou. Si le produit contient de l'actinium X la mesure du rayonnement  $\beta$  ou du rayonnement  $\gamma$  dur permettra de faire la correction du rayonnement  $\gamma$  mou de l'actinium X.

**Dosage de l'actinium par l'actinium K;** PEREY M. (*C. R.*, 1942, 214, 797-799). — La méthode de dosage décrite permet de déterminer en moins d'une heure la teneur en Ac de terres rares actinifères. Elle consiste à prélever une quantité correspondant à 0,1 g d'oxydes, à la dissoudre dans un léger excès de  $\text{ClH}$  ou  $\text{NO}_2\text{H}$ , à précipiter par un léger excès de  $\text{CO}_2\text{Na}_2$ , filtrer et laver rapidement; on note l'heure de la fin de la filtration comme  $t_0$ , on élimine  $\text{AcX}$  et  $\text{AcC}''$

de la solution en les entraînant dans une précipitation de  $(\text{CrO}_4)_2\text{Ba}$  à l'ébullition, filtre, lave, évapore en boîte de Pietri la solution qui ne contient plus que  $\text{AcK}$ , mesure le rayonnement  $\beta$  de celui-ci, suit sa décroissance et extrapole pour  $t_0$ . Les résultats de plusieurs essais se sont montrés très concordants.

**Déterminations superficielles et mesures de diffusion au moyen de gaz nobles radioactifs. (Pratique et application quantitative de la méthode à l'émanation). I. L'exécution pratique des mesures;** ZIMENS K. E. (*Z. phys. Chem. A.*, 1942, 191, 1-53). — Revue des publications sur la question, spécialement sur la préparation des échantillons « indicés » au moyen de substances radio-actives, la mesure du « pouvoir d'émanation », l'établissement des courbes du pouvoir d'émanation en fonction de la température et les travaux avec les gaz nobles radioactifs artificiels.

**Id. II. La mise en valeur des mesures.** (*Z. phys. Chem. A.*, 191, 95-128). — Mise au point des travaux relatifs notamment à la possibilité d'utilisation d'une « sommation » des pouvoirs d'émanation, sur l'obtention des grandeurs caractéristiques superficielles des échantillons examinés et des constantes de diffusion des gaz nobles, en particulier de leur énergie d'activation.

## PROPRIÉTÉS DES ATOMES — POIDS ATOMIQUES

**Le tube séparateur. IV. Obtention des isotopes  $^{84}\text{Kr}$  et  $^{86}\text{Kr}$ ;** CLUSIUS K. et DICKEL G. (*Z. phys. Chem. B.*, 1942, 52, 348-367). — On obtient d'abord, à partir du gaz naturel, un mélange binaire de  $^{84}\text{Kr}$  et  $^{86}\text{Kr}$  (avec un peu de  $^{82}\text{Kr}$ ), auquel on applique la méthode connue de séparation. Au moyen d'une installation de 27 m de tubes, 10 l. de krypton, traités pendant 24 mois (dépense 32.000 kwh) ont donné 850  $\text{cm}^3$  de  $^{84}\text{Kr}$  avec 0,5 0/0 de  $^{86}\text{Kr}$  et 500  $\text{cm}^3$  de

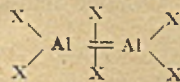
$^{86}\text{Kr}$  avec 1 0/0 de  $^{84}\text{Kr}$  et 0,7 0/0 de  $^{82}\text{Kr}$ . A partir de ces résultats, on applique la théorie du tube séparateur au calcul de la constante de thermodiffusion de  $^{84}\text{Kr}$  vis-à-vis de  $^{86}\text{Kr}$ , et du « facteur de réduction ». Les analyses des mélanges reposent sur des mesures de densités et le contrôle de la pureté sur l'examen des spectrographes de masse.

**Onzième rapport du comité de poids**

atomiques de l'Union internationale de chimie; BAXTER G. P., GUICHARD M., HÖNIGSCHMID O. et WHYTLAW-GRAY R. (*J. amer. Chem.*, 1941, 63, 845-850). — On reconsidère la question des poids atomiques de C, S, P, K, I, Cs, Ho, Sc, Tb, Tm, Ir et Au, mais une seule modification est apportée à la table des poids atomiques, celle de Ho: 164,94 au lieu de l'ancien poids atomique 163,5.

## MOLECULES. STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES MOLECULES

**Sur la constitution et la représentation en formules des combinaisons dimères des éléments du 3<sup>e</sup> groupe du système périodique;** EISTERT B. (*Z. phys. Chem. B.*, 1942, 52, 202-208). — Pour expliquer la dimérisation de composés tels que  $\text{BH}_3$  et les dérivés triméthylés et trihalogénés de Al, on peut admettre, entre les deux atomes centraux (B, Al), une liaison du type éthylique par deux paires d'électrons, chacune de ces 2 paires d'électrons étant en communauté avec un atome tel que H ou un halogène, suivant une formule qu'on peut représenter par :



Ces composés à liaison en dimères pour Al constituent des intermédiaires entre les monomères à liaison ionique des éléments du 2<sup>e</sup> groupe ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) et les monomères des éléments du 4<sup>e</sup> groupe ( $\text{Cl}$ ,  $\text{Si}$ ).

**Considérations sur les modèles de liaison hydrogène (sur l'exemple de l'association en chaînes de l'acide**

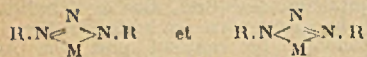
fluorhydrique); BRIEGLER G. (*Z. phys. Chem. B.*, 1942, 52, 368). — Corrections numériques à apporter à un tableau figurant dans un précédent travail ayant le même titre (*Z. phys. Chem. B.*, 1941, 51, 9).

**Sur le monoxyde de soufre. X. Remarques sur un travail de Kondratjewa J. E. et Kondratjew W. ayant le même titre;** SCHENK P. W. (*Z. phys. Chem. B.*, 1942, 52, 295-298). — L'opinion de Kondratjew (*J. Chim. Phys. Russe*, 1940, 14, 1528), d'après laquelle le monoxyde de soufre serait exclusivement formé de molécules  $\text{O}_2\text{S}$ , n'est pas en accord avec les recherches de Schenk ni les siennes propres. Le calcul appliqué à une des expériences rapportées conduit à un poids moléculaire de 45,3 (voisin de 48, correspondant à  $\text{OS}$ ).

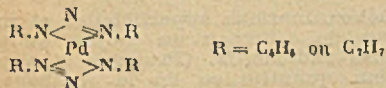
**Chélation dans des sels métalliques de triazines;** DWYER F. P. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, 63, 78-81). — Des expériences de coordination et des déterminations de poids moléculaire montrent que les sels métalliques de composés diazoaminés doivent être formulés comme complexes internes dans lesquels le groupement triazine joue

le rôle de groupe chélatant. Les complexes suivants ont été préparés: *tris-diazoaminobenzène-palladium*, poudre brune instable, F. 120°-125°; avec la pyridine on obtient le *bis-pyridine-bis-diazoaminobenzène-palladium*, cristaux rouges; avec l'éthylènediamine on obtient le *mono-éthylènediamine-bis-diazoaminobenzène - palladium*, poudre jaune-brun. Des solutions de *tris-diazoaminobenzène-palladium* dans l'acétone donnent des plaques brun-rouge de *bis-diazoaminobenzène-palladium* (I). Avec le 4,4'-diméthyl-diazoaminobenzène et le chloropalladate de sodium on obtient le *tris-4,4'-diméthyl-diazoaminobenzène-palladium*, poudre brune, instable; chauffée dans l'acétone elle donne le *bis-4,4'-diméthyl-diazoaminobenzène-palladium* (II), plaques brun-rouge, se décomposant au-dessus de 300°. L'action de l'acétate de Cu sur le diazoaminobenzène donne le *bis-diazoaminobenzène-cuivre*, aiguilles vert-foncé, F. 120°-130°; par action de la pyridine on obtient des aiguilles indigo de *bis-pyridine bis-diazoaminobenzène-cuivre*. Avec l'éthylènediamine on obtient le *mono-éthylènediamine bis-diazoaminobenzène-cuivre* F. 140°-143°. Le *bis-pyridine-diazoaminobenzène-cuivre*, aiguilles jaunes,

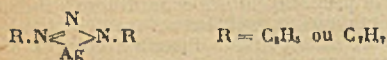
donne par élimination de pyridine le diazoaminobenzène-cuivre (V), poudre jaune, F. 280°. Le diazoaminobenzène-argent (III) et le 4,4'-diméthylidiazaminobenzène-argent. (IV), aiguilles jaunes ne coordinent pas avec les bases organiques. Dans les complexes métalliques il y aurait résonance entre les deux structures :



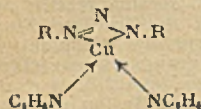
Les composés I et II sont considérés comme des complexes typiques tétracovalents à coordination carrée.



Les composés argentés III et IV qui ne réagissent pas avec des groupes coordonnants auraient la structure.



Le composé V, remarquablement stable, aurait une structure analogue, mais son complexe bispyridinique serait représenté par :



Sur la variation, avec la pression, de la conductibilité calorifique et sur la formation de molécules doubles dans le chlorure d'éthyle; SCHAEFER K. et FOZ GAZULLA O. R. (*Z. phys. Chem. B.*, 1942, 52, 299-314). — Sur l'exemple de  $C_6H_5Cl$ , on établit une nouvelle méthode de calcul du nombre des molécules doubles dans un gaz réel, en utilisant la variation observée de la conductibilité calorifique avec la pression, pour les pressions supérieures à 50 mm, cette variation étant liée à la dissociation des molécules doubles. On établit en outre une équation permettant de séparer, dans la valeur du 2<sup>e</sup> coefficient (B) de l'équation des gaz réels de Van der Waals-London, la part due à la formation de molécules doubles de celle qui est due aux forces d'attraction de Van der Waals.

Sur la théorie de l'hystérésis par « transformations de rotation »; HARTMANN H. (*Z. phys. Chem. B.*, 1942, 52, 338-347). — La théorie de SCHAEFER (*Z. phys. Chem. B.*, 1939, 44, 126), relative aux « transformations de rotation », n'explique la stabilité observée des boucles d'hystérésis, que si elle est complétée par une hypothèse supplémentaire, à savoir l'existence, pour des séries linéaires de rotateurs plans, d'une « interdiction » de certains passages entre les termes du spectre de rotations.

L'additivité de moments de liaison et les moments électriques de quelques hydrocarbures halogénés; MARYOTT A. A., HOBBS M. E. et GROSS P. M. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, 63, 659-663). — Par des mesures de constantes diélectriques de gaz on a déterminé les moments électriques de quelques composés à l'état de vapeur. Les valeurs suivantes ont été trouvées (en debyes) :  $CH_3Cl$ , 1,58;  $CHCl_3$ , 1,02;  $CH_2Cl_2$ , 1,79;  $CH_2CHCl_2$ , 2,07;  $CH_2CCl_2CH_3$ , 2,25;  $cis-CHCl=CHCl$ , 1,89 et  $CH_2Br$ , 1,43. Les effets d'induction entre les dipôles et les atomes polarisables de la molécule et la résonance interviendraient peu dans les cas

étudiés, sauf dans celui de  $cis-CHCl=CHCl$ . La non additivité observée est mise en relation avec la diminution de la disponibilité des électrons de l'atome C avec l'augmentation du nombre d'atomes Cl liés, ce qui conduirait à la diminution du moment par liaison.

Propriétés diélectriques du chlorure de polyvinyle plastifié; DAVIES J. M., MILLER R. F. et BUSSE W. F. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, 63, 361-369). — On a mesuré, à diverses températures entre  $-15^\circ$  et  $+120^\circ$ , la constante et la perte diélectrique, la resistivité et la dureté du chlorure de  $\beta$ -polyvinyle additionné de plastifiants (diméthylthiantrène, phosphate de tricrésyle et phtalate de dioctyle) et d'un stabilisant (silicate de Pb); la perte diélectrique est attribuée, en partie, à la rotation bipolaire, en partie, à la conductibilité ionique. On trouve des relations étroites entre les influences de la teneur en plastifiant et de la température sur les déformations mécaniques, d'une part, et sur la rotation des dipôles, de l'autre.

Propriétés électriques des solides VI. Rotation bipolaire dans des polymères élevés; FUOSS R. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, 63, 369-378). — Les constantes diélectriques de polymères élevés du chlorure de polyvinyle, du polystyrène et du poly-*p*-chlorostyrène, additionnés de divers plastifiants, ont été mesurées pour diverses fréquences et températures. Les courbes obtenues présentent l'allure caractéristique avec les maxima habituels, mais quantitativement elles ne peuvent pas être décrites par le mécanisme de Debye impliquant un mouvement brownien ordinaire. Celui-ci devrait être remplacé par un mouvement brownien rotatoire interne, compatible avec l'existence de la longue chaîne polymérique. Le chlorure de polyvinyle présente vers  $80^\circ$  un point de transformation où les propriétés électriques et mécaniques du corps changent brusquement. Ce point est assimilé à une espèce de fusion interne.

VII. Le système chlorure de polyvinyle-diphényle; *Id.*, *Ibid.*, 1941, 63, 378-385). — Le système déjà étudié dans le mémoire précédent est examiné en détail pour des compositions à faible teneur en diphényle (jusqu'à 20 0/0). Le résultat le plus frappant de cette étude est la non linéarité de la variation des propriétés électriques avec la composition; changements importants pour les premières additions du plastifiant, changements beaucoup plus lents pour les ultérieures. L'interprétation donnée précédemment est précisée. VIII. Moments électriques dans les systèmes chlorure de polyvinyle-diphényle; FUOSS R. M. et KIRKWOOD J. G. (*Ibid.*, 1941, 63, 385-394). — Discussion théorique des résultats décrits dans les 2 mémoires précédents. En admettant l'existence de plusieurs temps de relaxation pour les systèmes étudiés, on développe une méthode permettant de trouver la répartition de ceux-ci d'après les courbes perte diélectrique/fréquence. Une équation empirique est proposée pour représenter ces courbes.

Mise au point de deux condensateurs et leur application à la mesure du moment polaire du 1.4 dioxane et de ceux de quelques corps en solution dans celui-ci; TAVASSOLI A. A. (*J. Physique*, 1942, 3, 189-192). — Description de deux condensateurs à liquide. L'un cylindrique, variable, permet d'opérer avec diverses positions de l'électrode interne. On peut l'utiliser pour mesurer la constante diélectrique de tous les liquides en prenant

comme étalon le benzène, corps au sujet duquel tous les auteurs sont d'accord. Le deuxième est un condensateur plan dont l'électrode interne est un disque circulaire; l'enceinte qui entoure le disque est plate devant le disque et torique sur le pourtour, de façon à avoir des lignes de force rectilignes, l'enceinte constituant l'électrode externe.

L'auteur a déterminé la polarisation du dioxane très pur ainsi que les moments polaires du toluène, de l'éther, de l'acétone et du nitrobenzène en solution dans le dioxane.

Mesures diélectriques sur des bitumes et des substances analogues. I; WALTHER H. (*Kolloid. Z.*, 1942, 99, 98-107). — La mesure des constantes diélectriques et de leur variation avec la température fournit un procédé de différenciation entre diverses substances bitumineuses et permet de calculer avec précision la teneur en bitume des goudrons et des brais de houille. Dans les mélanges bitumineux, la détermination de la constante diélectrique renseigne sur leur stabilité plus ou moins grande; elle conduit à une explication de certains phénomènes de floculation et à la possibilité de les empêcher. — II.; *Id.*, *Ibid.*, 1942, 99, 129-142). — La mesure des constantes diélectriques de goudrons et brais de houille pendant leur solidification montre qu'il se produit des phénomènes de dispersion diélectrique anormale. Pour des fréquences égales, le domaine de température où s'observe la dispersion anormale est pratiquement le même pour tous les goudrons et brais étudiés ( $110^\circ$  à  $125^\circ$ ). La grandeur de cette dispersion, différence entre les valeurs les plus basses et les plus élevées des constantes diélectriques, est d'autant plus forte que la teneur en huile de goudron est plus élevée et par suite la viscosité plus faible. Par exception les brais de goudron dits « plastifiés » ont une dispersion faible, due au fait que le moment dipolaire de leurs constituants huileux est plus ou moins fortement fixé. À égale viscosité, la place du domaine de dispersion dans l'échelle des températures est pratiquement la même pour les divers brais tendres et goudrons pour routes préparés par les méthodes usuelles; par contre, pour les brais « plastifiés », la fixation des dipôles entraîne le déplacement du domaine de dispersion vers les basses températures. — III.; *Id.*, *Ibid.*, 1942, 99, 302-314). — La mesure de la valeur absolue de la constante diélectrique des brais de goudron de houille et la place de leur domaine de dispersion anormale fournissent des renseignements sur l'état de solution ou de gonflement des brais tendres qui y sont contenus et permet de prévoir leur comportement par déformation mécanique. Pour certains brais, le déplacement du domaine de dispersion vers les basses températures, indiquant une forte mobilité moléculaire sous l'influence de champs électriques alternatifs, doit faire prévoir des qualités intéressantes relativement à la formation de films protecteurs (faculté de mouillage, adhésivité). Pour tous les goudrons et brais étudiés, il existe, entre les constantes diélectriques  $\epsilon$  et les viscosités  $\eta$ , une relation simple de la forme :

$$\int_{T_0}^T (\epsilon - \epsilon_0) dT = A\eta^b$$

du moins jusqu'aux viscosités de  $10^4$  à  $10^6$  poises.

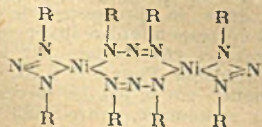
Le magnétisme et la troisième loi de thermodynamique. Susceptibilité magnétique, variation adiabatique de températures d'aimantation et capacité thermique de  $SO_4Ni \cdot 7OH_2$ ; STOUT J. W. et GIAUQUE W. F. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941

63, 714-722). — Les mesures ont été effectuées par des méthodes et une technique décrites dans un mémoire précédent, dans le domaine de température de 1° à 15° K. La susceptibilité magnétique a été déterminée par des mesures de susceptibilité différentielle et calculée, d'autre part, à l'aide d'équations thermodynamiques à partir des chaleurs spécifiques et des variations des températures d'aimantation. La courbe des chaleurs spécifiques présente un maximum à 1,8 K. La contribution électronique aux chaleurs spécifiques est importante aux températures pour lesquelles la chaleur spécifique cristalline est faible. L'entropie associée avec le système électronique est  $R \ln 3$ , ce qui correspond à l'existence de 3 niveaux électroniques. Par suite de l'importance de la chaleur spécifique électronique, l'extrapolation de l'entropie du composé d'après des mesures effectuées au-dessus de 15° K conduit à des résultats erronés.

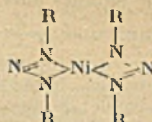
La mesure de la susceptibilité magnétique adiabatique différentielle près de 1° absolu. La capacité thermique du phosphomolybdate de gadolinium tridécahydraté entre 0,17 et 4,7° absolus; GAUQUE W. F., STOUT J. W., EGAN C. J. et CLARK C. W. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, 63, 405-410). — Le refroidissement du sel de Gd au delà de la température de He liquide a été effectué par des aimantations adiabatiques; l'énergie lui a été fournie par un thermomètre spécial à carbone amorphe. Les valeurs calorimétriques ainsi obtenues sont en bon accord avec celles qu'on calcule d'après l'entropie. L'appareil décrit permet de mesurer la susceptibilité magnétique différentielle, à entropie constante, et donc l'intensité d'aimantation. Les valeurs expérimentales de cette dernière sont comparées avec les valeurs théoriques.

Sur la séparation magnétique de substances diamagnétiques ou paramagnétiques; COTTON A. et BELLING TSAI (*C. R.*, 1942, 214, 754-756). — Les auteurs ont opéré, à l'aide du grand électroaimant de l'Académie des Sciences, la séparation par lévitation dans un liquide fortement paramagnétique (oxygène au-dessous de sa température d'ébullition) de substances dia et paramagnétiques, Bi, Sb, Se, barytine, topaze, fluorine, spath, quartz, gypse, graphite, S, anthracite, plexiglass, CS<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, aluns de Cr, de Fe et NH<sub>4</sub>, sel de Mohr. La méthode constitue un moyen excellent de déterminer les signes et les valeurs des coefficients d'aimantation et des susceptibilités magnétiques. O<sub>2</sub> liquide peut être remplacé par l'eau ou d'autres solvants qui permettent d'opérer à la température ordinaire.

Le diamagnétisme des complexes de nickel et de triazines; DWYER F. P. et MELLOR D. P. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, 63, 81-83). — Des mesures de susceptibilité magnétique montrent que les complexes du nickel avec le diazoaminobenzène et le 4,4'-diméthylidiazaminobenzène sont diamagnétiques; ils contiennent donc des atomes de Ni à coordination carrée. La seule formation plausible, expliquant cet état, est celle, où la triazine joue le rôle de groupe chélatant. *Bis-pyridine bis-diazoaminobenzène-nickel*, feuillets brun-jaune; donne par élimination de pyridine le *bis-diazoaminobenzène-nickel*, F. 278° aiguilles rouge-foncé. Ces composés sont dimères dans le benzène



bouillant; il y a dégradation en le monomère :



*Mono-éthylènediamine bis-diazoaminobenzène-nickel*, aiguilles brun-jaune, F. 148°; *bis-pyridine bis-4,4'-diméthylidiazaminobenzène-nickel*, plaques brun-jaune; par élimination de pyridine: *bis-4,4'-diméthylidiazaminobenzène-nickel*, plaques rouge-vin, explosant à 200°.

Spectres d'absorption, dans l'ultraviolet, de quelques cyanures à l'état solide; GALLAIS F. (*C. R.*, 1942, 214, 552-553). — Les spectres d'absorption dans l'ultraviolet des cyanures de K, Hg<sup>++</sup>, Ag, Cu, ont été étudiés par réflexion sur des poudres fines (méthode de M<sup>me</sup> Guilmar et M. Freymann, *Rv. Opt.*, 1938, 17, 199). Les spectres obtenus en représentant, pour chaque substance, les variations du rapport de l'intensité incidente à l'intensité réfléchie, sont fort différents. Les spectres de CNAg et de CNCu, qui présentent une certaine analogie, s'écartent tout à fait de ceux de CNK et de (CN)<sub>2</sub>Hg qui sont tout à fait confondus; tandis que les derniers sels sont pratiquement transparents jusqu'à 2450 Å, les deux premiers ont un véritable spectre de bandes et l'absorption atteint 95 0/0, ce qui révèle une différence profonde de constitution des deux groupes.

Le spectre d'absorption ultraviolet du 1,3-cyclopentadiène; PICTET L. W., PADDOCK E. et SACKER E. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, 63, 1073-1077). — Le spectre des vapeurs du cyclopentadiène a été photographié entre 32.000 et 46.000 cm<sup>-1</sup> avec un spectrographe Hilger de quartz, entre 44.000 et 66.000 avec un spectrographe Hilger à vide et prisme de fluorine. Il est constitué par une large bande intense avec un maximum à 43.000 cm<sup>-1</sup>, à laquelle se superposent plusieurs bandes étroites. On a pris également le spectre d'absorption des cyclo- et du dicyclo-pentadiène en solution d'hexane.

Spectre Raman d'une solution aqueuse du cyanate de potassium; CLEVELAND F. F. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, 63, 622-623). — Les solutions fraîches du sel donnent les raies 1225, 1315 et 2171 cm<sup>-1</sup>. Au troisième jour ces raies disparaissent et on trouve les raies 1003, 1033 et 1064.

Contribution à l'étude par l'effet Raman des fluorochloro-, fluorobromo- et fluorochlorobrométhanes; DELWAULLE M. L. et FRANÇOIS F. (*C. R.*, 1942, 214, 828-830). — Les fréquences Raman des composés Br<sub>2</sub>C, FBr<sub>2</sub>C, F<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>C, FClBr<sub>2</sub>C, FCl<sub>2</sub>BrC, FCl<sub>3</sub>C sont réunies dans un tableau. Les composés fluorés présentent tous entre 1063 et 1077 Å une raie faible et généralement dépolarisée due à la légèreté de l'atome de F. Les spectres de F<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>C et Cl<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>C sont également comparables, avec une anomalie au premier doublet, dont les deux raies forte et faible ont exactement même coefficient de dépolarisation. L'anomalie disparaît dans les molécules moins symétriques FClBr<sub>2</sub>C et FCl<sub>2</sub>BrC où la raie la plus forte du doublet est toujours celle qui est polarisée; mais ces molécules n'ont pas même symétrie que F<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>C et les neuf raies de ces molécules tétraédriques ne se correspondent pas toutes.

Études sur l'effet Raman. CXXXVII.

Sur la structure des dimères de l'aluminium triméthyle et des trihalogénures d'aluminium; KOHLRAUSCH K. W. F. et WAGNER J. (*Z. phys. Chem. B.*, 1942, 52, 185-201). — On compare les spectres Raman et les conditions de polarisation de raies raies pour Al(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Cl<sub>3</sub>C≡C—C≡C<sub>2</sub>Br, Br<sub>3</sub>C≡C—C≡C<sub>2</sub>Br, avec ceux des trihalogénures Y<sub>3</sub>Al (Y = Cl, Br, I). On en conclut que les dérivés triméthylés et trihalogénés de Al ont la même structure: dimères à configuration du type éthylénique, symétrie D<sub>2h</sub>.

Études sur l'effet Raman. CXXXIII. Substances azotées. XXV. Composés nitrés aromatiques; WITTEK H. (*Z. phys. Chem. B.*, 1942, 52, 315-337). — On a comparé les spectres Raman du nitrobenzène, du p-fluoronitrobenzène et des nitrobenzènes substitués X.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.NO<sub>2</sub> (X = OH, Cl, Br, CN, CONH<sub>2</sub>, COOH, COOCH<sub>3</sub>, CHO, NO<sub>2</sub>), en général pour les 3 positions o-, m-, et p- de X. On a recherché en particulier comment se comportent dans le cas d'une substitution en para, les fréquences de valence ω<sub>2</sub> de NO<sub>2</sub>, ω de C:O et ω de C: N. L'étude des spectres de trois nitroxyènes liquides montre que la di-méthylation en o,o' élève la fréquence ω<sub>2</sub> à la valeur de celle de C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH<sub>3</sub>.NO<sub>2</sub>. Les changements de la fréquence ω<sub>2</sub> de NO<sub>2</sub> par une mono-substitution ne s'expliquent qu'en partie par des effets de mésomérie. Il en est de même en ce qui concerne les fréquences ω de C:O et C: N.

Sur la fluorescence de molécules formées de nombreux atomes; KORTUM G. et FINCKH B. (*Z. phys. Chem. B.*, 1942, 52, 283-288). — On applique la méthode précédemment décrite (*Spektrochimica Acta*, 1941, 2, 137) à l'étude quantitative des spectres de fluorescence de l'anthracène à l'état de vapeur, ou de cristal ou en solution dans divers solvants, comparativement aux spectres d'absorption correspondants. On observe des cas de correspondance symétrique de ces 2 spectres (solutions dans le dioxane). On étudie l'affaiblissement de la fluorescence par augmentation de la concentration et l'influence de la température sur la fluorescence. On discute l'application à ces faits des diverses théories relatives à la fluorescence des molécules composées d'atomes nombreux.

La capacité thermique et l'entropie de l'iodure d'argent et leur interprétation en termes de structure; PITZER K. S. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, 63, 516-518). — Les chaleurs spécifiques de IAg ont été mesurées entre 15° et 300° K. L'entropie qu'on en déduit est en accord avec celle déterminée d'après des forces électromotrices. La fonction d'énergie potentielle de l'ion argent présenterait un minimum au centre du tétraèdre formé par les ions I<sup>-</sup>, monterait rapidement vers un de ces ions et plus lentement vers le « trou » formé par les 3 autres. L'allure continue de la courbe des chaleurs spécifiques indiquerait cependant l'absence de barrières de potentiel à l'intérieur du tétraèdre. Le foncement de la couleur de IAg avec l'élévation de la température est mis en relation avec la diminution du nombre de coordination et l'écart croissant du caractère de liaison ionique.

Les chaleurs spécifiques aux basses températures de l'oxyde borique, du carbure de bore et du carbure de silicium cristallisés; KELLY K. K. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, 63, 1137-1139). — Mesures de chaleurs spécifiques entre 51° et 298° K. On en déduit les entropies pour les 3 corps

à 298°16 K : 13 pour B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 6,47 pour CB, et 3,95 pour CSI; celle de B cristallisé est évaluée, par analogie, à 1,7.

Les densités, les tensions superficielles et les parachors du diborane, du bore-triéthyle et du tribromure de bore. Le parachore atomique du bore; LAUBEN-GAYER A. W., PERGUSON R. P. et NEWKIRK A. E. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, 63, 559-561). — Le parachor atomique de B, calculé d'après les parachors moléculaires mesurés par les auteurs, varie largement, entre 8 et 20 environ, avec la nature des liaisons chimiques des composés. Les conclusions sur la structure moléculaire qu'on tire de mesures de parachors seraient donc sujettes à caution.

Tension superficielle, indice de coordination et règle d'Eötvös; WOLF L. et GRAFE R. (*Kolloid. Z.*, 1942, 98, 257-262). — Sur la base de mesures du coefficient de

température de la tension superficielle, pour une série de liquides purs, on détermine l'indice de Stefan :  $\sigma = \frac{Z}{Z - \bar{X}}$  ( $Z =$  indice de coordination du liquide, c'est-à-dire nombre de molécules immédiatement voisines d'une molécule donnée,  $\bar{X} =$  indice de coordination superficiel, nombre de molécules entourant une molécule dans la couche moléculaire superficielle). La constante d'Eötvös :  $k = (\sigma_{\text{sup}}/dT) \cdot N^{2/3}$  a sensiblement la même valeur pour tous les liquides non associés :  $k = 1,99 \pm 0,14$ . Pour les liquides associés (alcools, acides),  $k$  a des valeurs inférieures à 1,99, qui augmentent, dans chaque série homologue, avec le poids moléculaire. La valeur de  $\sigma$  pour les mélanges de deux liquides et sa variation avec la concentration, permettent, par leurs écarts éventuels avec les valeurs calculées par additivité, des conclusions sur la distribution spatiale des deux sortes de molécules.

### CONSTANTES PHYSIQUES

Densité de solutions de l'acide perchlorique; MARKHAM A. E. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, 63, 874-875). — Les résultats expérimentaux s'étendant jusqu'à 65 0/0 de ClO<sub>4</sub>H (en poids) peuvent s'exprimer par la formule :

$$d = 0,99707 + 0,00562796x + 0,0000230045x^2 + 0,00000049593x^3$$

où  $x$  est le pourcentage de l'acide. Le coefficient de température (entre 25° et 30°) est donné par  $\Delta d/\Delta t = -(28 + 1,4x)10^{-4}$ .

Relations pression-volume-température en solutions. V. Les coefficients

énergie-volume du tétrachlorure de carbone, de l'eau et du glycol éthylique; GIBSON R. E. et LÖFFLER O. H. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, 63, 898-906). — Nouvelles mesures des volumes spécifiques, de la dilatation thermique et des compressibilités des 3 liquides. Les résultats obtenus sont représentés à l'aide d'équations empiriques et utilisés pour la constitution de tables des volumes pour un large domaine de pression et de température et pour le calcul des coefficients pression-température et volume-énergie. L'allure de ces derniers est discutée en relation avec la structure moléculaire et d'autres propriétés thermodynamiques.

### PHYSIQUE CRISTALLINE

« Métastases » physico-chimiques; OSTWALD W. (*Kolloid. Z.*, 1942, 100, 2-57). — On définit, comme plus général que celui de « phase », le concept de *stase*, caractérisant un certain état physico-chimique. On considère, sous le nom de *métastases* les états intermédiaires entre les *stases* et on les distingue en catégories : *métastases de dimension*, états intermédiaires entre l'état compact et l'état moléculaire ou atomique, avec cas particulier des *métastases de dispersion* (sols colloïdaux); *métastases de déformation*, états de pellicules, fils, couches limites; *métastases d'aggrégation*, gels, gelées, verres, résines, pâtes, boues, poussières, écumes, émulsions concentrées, brouillards, fumées, nuages, état critique des gaz, etc. Les *métastases d'aggrégation*, déformés en pellicules, fils, couches limite, ont une importance spéciale. On considère par ailleurs, au lieu du concept « état cristallin », celui de *stase d'ordination*, plus général. Les *métastases d'ordination* comportent des cas nombreux, par exemple les défauts d'ordination dans les systèmes cristallins, et aussi les divers degrés d'ordination dans les liquides (association comprise).

La structure dispersée des systèmes solides et son fondement thermodynamique. VII. BALAREW D. (*Kolloid. Z.*, 1942, 99, 73-77). — Deux faits nouveaux sont cités à l'appui des idées de l'auteur : d'une part, les particularités de la solubilité du gypse, notamment la différence des teneurs (jusqu'à 2 0/0) entre les solutions correspondant à la possibilité de croissance d'un cristal et sa possibilité de dissolution, d'autre part, les différences dans l'action catalytique de catalyseurs (par exemple

Propriétés thermodynamiques des alcools hexyliques. VI. 2,3-diméthylbutanol-2 et 3-méthylpentanol-2; HOVORKA F., LANKELMA H. P. et BISHOP J. W. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, 63, 1097-1098). — Mesures de tensions de vapeur, de viscosité de densité, de tension superficielle et des indices de réfraction, entre 5° et 135°. On en déduit les parachors, les constantes de Eötvös, etc.

Remarque sur la publication de K. H. Meyer « Sur la viscosité et le poids moléculaire des hauts polymères »; STAUDINGER H. (*Kolloid. Z.*, 1942, 98, 330-332). — Comme correctif à certaines données de la publication de K. H. MEYER (*Kolloid. Z.*, 1941, 95, 70), l'auteur fournit quelques indications numériques sur la validité de la loi de viscosité pour des macromolécules en chaîne linéaire.

La représentation des tensions de vapeur; DUCLAUX J. P. E. (*C. R.*, 1942, 214, 619-621). — La nouvelle formule des tensions de vapeur (*Ibid.*, 1941, 213, 482 et 674; 1942, 214, 77) qui fait apparaître l'existence d'états correspondants, représente l'expérience beaucoup mieux que la formule de Dupré. L'auteur le démontre à partir des données de l'eau, en déterminant le nombre des constantes arbitraires, leur valeur, leur variation avec les bases. La formule se prête aussi beaucoup mieux à l'interpolation, à l'extrapolation et au calcul des dérivées.

Les changements de propriétés de l'oxyde de zinc et de l'oxyde de chrome<sup>III</sup> au cours de leur combinaison; HÜTTIG G. et THEIMER H. (*Kolloid. Z.*, 1942, 100, 162-163). — Des mélanges de OZn et O<sub>2</sub>Cr, équimoléculaires chauffés à des températures variées, manifestent entre 680° et 900° une tendance accrue (visible par les spectres de rayons X) à la formation du chromate. Ce domaine de températures correspond en même temps à une solubilité accrue de O<sub>2</sub>Cr, dans les solutions chlorhydriques.

Le processus de frittage à l'intérieur de poudres provenant d'un constituant unique. — Contribution à l'explication des processus de la céramique des métaux et de la céramique des oxydes. III. Communication récapitulative sur la marche des phénomènes chimiques auxquels participent des substances solides; HÜTTIG G. F. (*Kolloid. Z.*, 1942, 98, 263-286). — Les données numériques fournies par diverses méthodes de recherches sur les propriétés de nombreuses substances au cours du frittage sont rassemblées sur un diagramme unique dont l'axe des températures est divisé en parties aliquotes de la température absolue de fusion. Les diverses substances donnent lieu alors à des remarques identiques. On discute sur cette base les phénomènes qui ont lieu à la surface et à l'intérieur de chaque cristallite et les actions mutuelles de deux cristallites voisins. On distingue dans le processus de frittage 6 périodes correspondant à divers domaines de températures caractérisés par la valeur  $a = T/T$  de fusion. Pour  $a < 0,23$ , « effet de dépouillement » par le jeu des forces d'adhésion; pour  $a$  compris entre 0,23 et 0,36,



activation par la diffusion superficielle; pour  $a$  compris entre 0,33 et 0,45, désactivation; pour  $a$  compris entre 0,37 et 0,53, activation par diffusion dans le réseau; pour  $a$  compris entre 0,48 et 0,8 et plus, désactivation; pour  $a = 0,8$  activation préparatoire au processus de fusion.

**Sur la théorie des déformations plastiques des monocristaux;** LAURENT P. et VALLEUR J. (*C. R.*, 1942, 214, 830-833). — La théorie, reprise à la base et développée par les auteurs, conduit à une formule qui donne la vitesse du glissement plastique qui se produit dans le cristal par l'« accrochage » d'un atome. Cette formule conduit pour la variation du cisaillement critique en fonction de la vitesse d'essai à des résultats conformes à l'expérience et assez voisins de ceux que fournit la théorie de Köchendorfer, sauf aux basses températures où on trouve encore, même au zéro absolu, une plasticité appréciable. La nouvelle théorie permet d'expliquer le microfluage de Chalmers, et d'étudier la régénération à température constante, les lois du fluage, l'effet Bauschinger et les phénomènes de radioactivité.

**Étude expérimentale et théorique sur le spectre Raman de l'eau de cristallisation dans le gypse;** CABANNES J. et AY-NARD R. (*J. Physique*, 1942, 3, 137-145).

**L'effet Raman et le pivotement des molécules dans les cristaux. Étude des spectres de basses fréquences des composés dihalogénés du benzène;** ROUSSET A. et LOCHET B. (*J. Physique*, 1942, 3, 146-152).

**Sur le problème des processus de précipitation. II. La relation entre les phénomènes de précipitation et la structure fine de la couche double électrocinétique sur des surfaces de chlorure d'argent dans des solutions aqueuses de chlorure de sodium;** TEZAK B. (*Z. phys. Chem. A.*, 190, 257-271). — A température constante (20°), on mesure au photomètre de Pulfrich, l'intensité de l'effet Tyndall à divers intervalles de temps lors de la précipitation de solutions de  $\text{NO}_3\text{Ag}$  par des solutions de  $\text{ClNa}$  de concentrations diverses (de 0,1 à 0,0001  $n$ ). Les courbes de précipitation montrent qu'il existe une variation périodique de la stabilité des particules de  $\text{ClAg}$  précipité, suivant la concentration de  $\text{ClNa}$  (maxima pour 0,04 et 0,004; minima pour 0,02 et 0,002). On interprète ces résultats au moyen d'hypothèses sur la structure des couches limites cristallines.

**Sur la possibilité d'atteindre les constantes élastiques des cristaux par l'étude aux rayons X de l'agitation thermique des atomes;** LAVAL J. (*C. R.*, 1942, 214, 623-625).

**Progrès récents dans la chimie de l'argile;** HOFMANN U. (*Die Chemie*, 1942, 55, 283-289). — Exposé des travaux récents concernant l'étude de la structure des divers minéraux constituant les argiles.

**Mesures sur les mailles élémentaires de  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ,  $\text{O}_3\text{Pb}$ , et  $\text{SO}_4\text{Pb}$ ;** GROSS S. T. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, 63, 1168). —  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ , cristaux tétraédriques;  $a_0 = 8,86 \text{ \AA}$ ;  $c_0 = 6,66 \text{ \AA}$ ; densité 9,1; 4 molécules par maille; groupe spatial probable  $P4b2 (D_{2d})$ .  $\text{O}_3\text{Pb}$ , cristaux monocliniques;  $a_0 = 7,03$ ;  $b_0 = 5,62$ ;  $c_0 = 3,93 \text{ \AA}$ ;  $\beta = 82^\circ$ ; densité 9,925; 2  $\text{Pb}_2\text{O}_3$  par maille; groupe spatial  $P2_1/m (C_{2h})$  ou  $P2_1 (C_2)$ .  $\text{TiSO}_4$ , orthorhombique;  $a_0 = 10,68$ ;  $b_0 = 6,02$ ;  $c_0 = 7,81 \text{ \AA}$ ; densité 6,77; 4  $\text{SO}_4\text{Pb}$  par maille; groupe spatial  $Pnma (V_6^h)$ .

**Forme cristalline de l'octoacétate de sacrose;** WEST C. D. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, 63, 630). — Mesures goniométriques. On a trouvé une symétrie orthorhombique biphénoïdale.

**La structure cristalline du dibromure de diphenylsélénium;** MAC CULLOUGH J. D. et HANDBURGER G. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, 63, 803-807). — Étude aux rayons X. Cristaux orthorhombiques avec cellule élémentaire contenant 4 molécules et  $a = 13,95$ ,  $b = 5,78$  et  $c = 15,40 \text{ \AA}$ ; groupe spatial  $d_{2h}^{14}$ . — *Pben*. La molécule a une structure s'approchant d'une bipyramide trigonale avec Se au centre, les atomes Br aux sommets, tandis que les 3 positions équatoriales sont occupées par les 2 groupes phényliques et la paire électronique non en commun.

**Quelles conclusions permet la microscopie électronique en ce qui concerne la structure des fibres de cellulose;** WERGIN W. (*Kolloid Z.*, 1942, 98, 131-141). — En examinant les résultats des observations au microscope électronique, spécialement sur des fibres de coton ou de ramie désagrégées au moulin à vibration, on suit les transformations de la fibre: division des faisceaux de fibrilles en fibrilles individuelles, « frisure » des fibrilles. Il est vraisemblable que les fibrilles ou leurs fragments subsistent dans les solutions colloïdales de cellulose, du moins tant que le processus de dissolution n'est pas trop avancé, et représentent les « micelles frangées » de Hermans et Kratky. Discussion avec Lobering, Kratky, Hess, Lieser, Ostwald, Eisenhut, Schramek, en particulier sur la persistance d'une structure fibrillaire dans les solutions.

**« Cellulose soluble dans l'eau »;** LIESER Th. (*Kolloid Z.*, 1942, 98, 142-148). — Par hydrolyse et dialyse de trixanthogénate de cellulose-tri-tétraéthylammonium, on obtient des solutions diluées de cellulose dans l'eau pure (1/1000), dont la stabilité diminue si la température s'élève et varie en sens inverse du degré de polymérisation de la cellulose mise en œuvre. L'insolubilité dans l'eau de la cellulose est attribuable, non à sa nature de haut polymère, mais à sa structure supermoléculaire, caractérisée par des liaisons entre les chaînes polyglycosidiques, par valences secondaires ou forces analogues. Ces liaisons sont rompues et les chaînes sont éloignées par la substitution au moyen des radicaux lourds du xanthogénate de tétraéthylammonium, et la solubilité peut en résulter. Discussion avec Lobering, Hubert, Kratky, Schramek, Ostwald, Hess, Matthes sur l'état moléculaire ou micellaire de la cellulose dans ces « solutions ».

**Sur l'influence du processus de broyage sur les propriétés des hauts polymères (cellulose et polystyrène) et sur la nature de son action. I.;** HESS K., STEURER E. et FROMM H. (*Kolloid Z.*, 1942, 98, 148-159) (à suivre). On étudie les modifications des propriétés de la cellulose par broyage au broyeur à boulets « à vibration ». Certaines de ces modifications: division des fibres, en fibrilles, primaires (épaisseur 150  $\text{Å}$ ), puis secondaires, observée au microscope optique et au microscope électronique, altération du réseau des cristallites, observée aux rayons X, peuvent être rapportées à des effets purement mécaniques. L'augmentation de la vitesse de réaction du système cellulose- $\text{ClH}$  liquide, ainsi que des solubilités et du pouvoir de gonflement correspondent à des processus à la fois mécaniques et chimiques. L'indice de viscosité  $[\eta]$  (des solutions cuproammoniacales) diminue d'abord très vite par

broyage, puis tend vers une limite. L'étude de l'influence, sur la variation de viscosité, de la température lors du broyage, et de la présence de poussières provenant des boulets, montre qu'indépendamment des processus d'hydrolyse, d'oxydation et de dégradation thermique, le broyage exerce directement un effet de scission des molécules. Cette action « chimique » a un coefficient de température, par suite une énergie d'activation, pratiquement nuls. — II.; *Id.*, *Ibid.*, 1942, 98, 290-304). — On calcule, pour le broyeur à boulets de verre « à vibration » servant aux expériences, le nombre des chocs de billes par seconde, l'énergie de chaque choc, la pression exercée. D'autre part, étant donnée la diminution observée de longueur de chaîne (osmomiquement pour les polystyrènes, viscosimétriquement pour les celluloses), on calcule le rendement par choc (nombre de liaisons atomiques rompues par choc). D'après l'énergie nécessaire à la rupture d'une liaison C—C ou C—O, on constate que les valeurs des pressions de chocs ne peuvent suffire à provoquer ces ruptures que si on suppose que chaque bille se comporte comme un corps élastique entouré d'une couche élastique discontinue de la substance soumise au broyage. Dans ces conditions, la réaction de rupture de chaîne s'opérerait par transfert direct de l'énergie de choc en énergie de vibration moléculaire.

**Structure et aptitudes réactives de la cellulose;** ULMANN M. (*Kolloid Z.*, 1942, 98, 160-164). — La vitesse de réaction des celluloses avec  $\text{ClH}$  est représentée jusqu'à 40 0/0 de transformation, par :

$$K = 1/2 \sqrt{i} \ln \frac{a}{a-x}$$

la nature du réseau (cellulose native ou hydrate de cellulose) n'ayant que peu d'influence. Pour la cellulose de ramie moulu, dont le réseau est déformé, la vitesse de réaction est sensiblement plus grande. Par contre, l'extension du domaine de validité au delà de 40 0/0 ne dépend plus de l'existence d'un réseau. La formule ci-dessus est valable jusque vers 60 0/0 pour la cellulose naturelle et pour l'aromie à réseau détruit par broyage, et seulement jusque vers 40 0/0 pour les celluloses recristallisées après broyage et les fibres artificielles régénérées.

**Sur l'influence de la structure morphologique et de la constitution moléculaire de la cellulose sur le processus de formation de la viscosité;** JUNG K. Ph. (*Kolloid Z.*, 1942, 98, 192-199). — Un procédé comportant un broyage en présence d'alcali dans un broyeur à boulets de verre, l'addition de  $\text{CS}_2$ , puis l'émulsification au broyeur, permet de suivre l'évolution, en fonction du temps, et pour diverses concentrations en alcali, de la dissolution et de la viscosité relative de la partie dissoute. Le broyage, dans les conditions adoptées, conduit à la destruction de la structure morphologique de la cellulose sans altération sensible du réseau cristallin révélé par les diagrammes Röntgen. On arrive ainsi à une cellulose naturelle sans structure fibreuse, le degré de polymérisation ayant en même temps diminué sensiblement.

**La structure de gel de fibres artificielles de cellulose régénérée. I.;** HUBERT E., MATTHES A. et WEISBROD K. (*Kolloid Z.*, 1942, 98, 173-180). — On étudie des fibres fraîchement coagulées, centrifugées jusqu'à poids constant, puis séchées à poids constant. On détermine ainsi l'indice de gonflement, mesuré par la fraction du volume total représentée par les espaces capillaires

occupés par le liquide dans la fibre gonflée. L'action de milieu à la fois gonflants et précipitants tels que des solutions aqueuses-alcooliques d'alcalis, produit une baisse de l'indice de gonflement. Le séchage amène une chute irréversible de la faculté de gonflement par l'eau. Une suite de séchages et imprégnations alternées conduit à une diminution progressive tendant asymptotiquement vers une limite. Le traitement de la fibre par la vapeur d'eau saturée à haute température produit une synérèse rapide jusqu'à une valeur limite correspondant à l'absorption de 50-55 parties d'eau (liquide) pour 100 de cellulose. Cette synérèse par la vapeur d'un agent de gonflement est une propriété générale des gels organiques hauts-polymères régénérés de solutions. Le traitement par  $NH_3$ , anhydre liquide et séchage conduit à la même limite de gonflement que l'alternance répétée de séchage et imbibition ou le traitement par la vapeur. Cette limite est aussi la même qu'on obtient en extrapolant les courbes d'absorption isotherme de l'hydrate de cellulose.

**Étude des concepts et des calculs relatifs à la dégradation des dimensions de particules de la cellulose**; MATTHES A. (*Kolloid. Z.*, 1942, 98, 319-329). — Si une cellulose de degré de polymérisation  $P$  est considérée comme résultant d'une dégradation d'une chaîne glucosidique primitive plus longue, on peut la caractériser par le « degré de scission »  $S = 1/P$  (inverse du degré de polymérisation) représentant le nombre des points de rupture de la chaîne primitive. La considération de cette grandeur facilite les calculs de la cinétique de la dépolymérisation et de la polymérisation.  $S$  mesure aussi le nombre des groupes terminaux des molécules dans 162 g de cellulose. Il correspond au degré vrai de polymérisation (déterminé osmométriquement), pour le calcul duquel, à partir du degré de polymérisation viscosimétrique, on peut utiliser les formules de Sakurada. Ce calcul montre que le ralentissement progressif des processus de dépolymérisation observé par des mesures viscosimétriques n'est pas explicable par la différence des degrés de polymérisation « osmotique » et « viscosimétrique ».

**Remarques sur le travail de Matthes A. concernant : « l'étude des concepts et des calculs relatifs à la dégradation de la dimension des particules de la cellulose »**; EISENHUT O. (*Kolloid. Z.*, 1942, 99, 319). — Mise au point relative à la référence faite par Matthes dans son étude (*Kolloid. Z.*, 1942, 98, 319), à un article de Eisenhut paru dans *J. prakt. Chem.*, « Contribution à la question de la dégradation oxydante de la cellulose ».

**Les structures des celluloses naturelles substituées**; HALLER R. (*Kolloid. Z.*, 1942, 98, 332-341). — Par l'étude des réactions d'esters et éthers cellulosiques avec les réactifs à l'iode et cuivre-éthylènediamine, on reconnaît que les fibres de la cellulose naturelle primitive ont subi une substitution seulement superficielle ou au contraire profonde suivant que le milieu dans lequel la réaction s'est opérée a ou non une action de gonflement. L'immunité des fibres substituées vis-à-vis des colorants substantifs est due à une action de surface. Cependant le bleu diamino 3 R teint ces fibres, mais en rouge et non en bleu comme le coton normal, la nuance rouge correspondant aux fractions les plus dispersées. L'action d'agents saponifiants sur la soie d'acétate colorée produit un déplacement complet du colorant, qui est visible à l'état cristallin dans la zone extérieure de la fibre.

**Sur l'influence des conditions de filage sur la solubilité, dans les alcalis, de fibres de cellulose régénérée**; WANNOW H. A. et SCHWARZ H. (*Kolloid. Z.*, 1942, 98, 180-186). — Le degré moyen de polymérisation, le titre de la fibre, le degré de maturation de la viscosse, et le degré d'orientation (estimé par mesures röntgéographiques) n'ont qu'une influence faible ou nulle sur la solubilité, dans  $HONa$  à 9,5 0/0, des fibres de cellulose régénérée. Par contre, le mode de filage a une influence marquée. La solubilité de fibres formées par filières atteint 25 à 45 0/0 et celle de fibres obtenues par filage à « l'entonnoir » seulement 9 à 17 0/0.

**Science et technique dans l'étude de la laine cellulosique**; LÖBERING J. (*Kolloid. Z.*, 1942, 98, 186-191). — On peut simplifier et accélérer la fabrication de la viscosse par un procédé travaillant du début à la fin sur une masse cellulosique où les concentrations en cellulose et en alcali restent constantes (environ 8 0/0 pour chaque produit). Un broyage de la masse cellulosique à plus de 8 0/0 de cellulose, effectué au broyeur à boulets « à vibration », avant addition d'alcali, détruit la structure biologique, avec un minimum de diminution du degré de polymérisation. L'addition d'alcali, puis de sulfure de carbone, conduit à une émulsion qui évolue progressivement vers une viscosse technique.

**De la formation de cycles à la fibre de nylon. Travaux de Carothers sur la polymérisation-condensation et la fermeture en cycle**; SCHEELE W. (*Kolloid. Z.*, 1942, 98, 222-239). — Exposé, d'après la documentation, spécialement les travaux de Carothers et collaborateurs, de la formation et des propriétés des substances à molécules en longues chaînes résultant de la polycondensation de molécules bifonctionnelles, en particulier polyanhydrides des acides dicarboxyliques aliphatiques, polyesters carboniques des polyméthylène-glycols, polyesters des glycols et des diacides, polyamides.

**Étude röntgéographique de grandes distances de plans réticulaires et étude de solutions en écoulement**; KIESSIG H. (*Kolloid. Z.*, 1942, 98, 213-221). — Un appareil à chambre sous vide permet, par le jeu de diaphragmes et fentes de positions et dimensions convenables, la détermination de distances de plans réticulaires jusque vers 100 Å. Des dispositifs spéciaux permettent des mesures à températures élevées (jusqu'à 250°). On peut adapter à l'appareil un système de tubes comportant une partie capillaire parcourue par une solution, dont on observe ainsi le diagramme Röntgen. On a étudié par exemple l'oléate de sodium ( $d = 42,7$  Å), une cire de Carnauba ( $d = 83$  Å), des polymères d'oxyde d'éthylène ( $d = 80,3$  Å et 99,6 Å), des solutions de laurate de potassium en écoulement, qui, à partir d'une certaine vitesse, montrent une orientation marquée.

**Sur des états de gonflement ordonnés de la nitrocellulose**; SCHULZ G. V. (*Z. phys. Chem. B.*, 1942, 52, 253-256). — Pour les systèmes nitrocellulose-acétone, l'entropie de gonflement varie avec la concentration de façon telle qu'elle change de signe pour un degré de gonflement voisin de 3, correspondant à une concentration voisine de 50 0/0. Négative pour un gonflement de degré inférieur à 3, elle devient positive au-dessus. Jusqu'à cette même limite on a observé l'existence d'un arrangement en réseau de deux constituants, cet arrangement disparaissant pour des degrés de gonflement plus élevés. Ces deux groupes

d'observations sont la base d'une explication du processus de gonflement.

**Déformation et orientation de fils de nitrocellulose isotropes. I. Généralités. Anisotropie de gonflement et spectrogrammes Röntgen**; KRUYT H. R., VERMAAS D. et HERMANS P. H. (*Kolloid. Z.*, 1942, 99, 244-250). — Sur des fils de nitrocellulose isotropes, spécialement fabriqués, susceptibles d'un étirement important sans rupture, soumis à divers degrés de gonflement dans l'alcool et des mélanges alcool-acétone, on étudie l'orientation par allongement. L'anisotropie de gonflement (rapport entre le gonflement spécifique transversal et le gonflement spécifique longitudinal) croît avec l'allongement, à l'état gonflé  $v$ , d'autant plus vite que le degré de gonflement est plus fort. Par contre, en fonction de l'allongement  $v_1$  (rapporté à l'état non gonflé), l'anisotropie de gonflement croît de la même manière quel que soit le degré de gonflement. On trouve des résultats analogues si on étudie la variation, en fonction de  $v$  ou de  $v_1$ , de l'orientation moyenne, calculée d'après les diagrammes Röntgen à l'état allongé. Les propriétés des fils nitrés vis-à-vis de la déformation sont les mêmes qu'avant nitration. — **II. La double réfraction à l'état non gonflé**; *Id.*, (*Ibid.*, 1942, 99, 251-253). — On donne à des fils de nitrocellulose isotropes des degrés de gonflement divers, dans l'alcool ou des mélanges alcool-acétone. Après étirage à l'état gonflé, on sèche et on mesure la double réfraction à l'état sec. La double réfraction observée croît avec l'allongement  $v$  (rapporté à l'état gonflé), d'autant plus vite que le degré de gonflement préalable était plus élevé. Par contre, en fonction de l'allongement  $v_1$  (rapporté à l'état initial non gonflé), la double réfraction croît, linéairement, d'une façon indépendante du gonflement préalable. Ces observations sont analogues à celles qui ont été faites antérieurement sur des fils de cellulose non estérifiée. — **III. La double réfraction de fils gonflés et de fils imbibés**; *Id.* (*Ibid.*, 1942, 100, 111-121). — L'étude, en lumière polarisée, de fils de nitrocellulose gonflés dans des mélanges alcool-acétone, puis étirés, montre que la « double réfraction de tension » n'a qu'une importance négligeable. Après imbibition de fils préalablement étirés, dans divers alcools et des solutions alcooliques d'iodomercure de potassium, on observe des courbes de double réfraction correspondant qualitativement à celles qui résultent de la théorie de Wiener sur la « double réfraction de bâtonnets ». La double réfraction d'adsorption, observée par étirage et imbibition par le toluène, le tétrachloréthane et les solutions alcooliques d'iodomercure, a des valeurs qui se placent sur deux courbes ou sur une seule suivant qu'on les exprime en fonction du degré d'allongement expérimental  $v$  ou du degré d'allongement caractéristique  $v_1$  (rapporté à l'état sec).

**État chimico-colloïdal de solutions filables**; ERBRING H. (*Kolloid. Z.*, 1942, 98, 164-169). — L'étude de certaines propriétés (viscosité, thixotropie, longueur de fil étirable) de solutions de viscosse, de nitrocellulose, de gélatine et de soufre fondu montre que la faculté de filage est en relation avec l'existence d'une viscosité de structure et de propriétés élastiques et la présence de molécules filiformes faciles à déformer par étirage ou par éjection sous pression. Cet état est favorisé par la formation de l'accentuation d'une structure « supermoléculaire » du corps dissous.

**Gonflement et réfraction de la lumière,**

étude préliminaire, effectuée sur des fils d'élastoïdine; SCHMIDT W. J. (*Kolloid. Z.*, 1942, **99**, 254-258). — On enrobe dans du baume de Canada, sur la moitié inférieure de leur longueur, des fils d'élastoïdine, maintenus verticaux, la moitié supérieure étant plongée dans de l'eau. A l'examen microscopique, on observe une ligne transversale de séparation nette entre la partie non gonflée, cylindrique, et la partie gonflée, raccordée à la précédente par une partie tronconique. Le changement d'indice de réfraction, est indiqué par la forme des lignes de Becke. L'indice de la partie gonflée est intermédiaire entre celui de la partie sèche (1,56) et celui de l'eau (1,33).

Un appareil universel pour l'analyse thermodynamique de déformations hautement élastiques. Le « dynamo-dilatometre linéaire »; WERNISCH E. (*Kolloid. Z.*, 1942, **100**, 151-153). — Description d'un appareil pour l'étude des déformations linéaires de corps très élastiques, par traction et par retour élastique après suppression de la tension, permettant de mesurer les changements de tension à longueur constante ou de longueur à tension constante, provoqués par des changements thermiques.

#### Sur le passage de l'état liquide à

### CINÉTIQUE ET ÉQUILIBRES CHIMIQUES. THERMOCHEMIE

Les diverses sortes de réactions du type A solide + B solide → AB solide. IV. Communication récapitulative sur la marche des processus chimiques auxquels prennent part des substances solides, I. — HURRIG G. F. (*Kolloid. Z.*, 1942, **99**, 262-277). — Revue générale des travaux sur le sujet, première partie, traitant notamment les points suivants: distinction entre les réactions du type considéré et d'autres types; indication des couples A-B étudiés et des états intermédiaires observés lors de la purification des deux partenaires; table des températures caractéristiques des substances pures considérées; thermochimie et thermodynamique des réactions dans les 3 cas caractéristiques distingués d'après l'allure des courbes représentant les variations, en fonction de la température, de la chaleur de formation et de l'affinité de réaction (étude spéciale de la réaction  $\text{Ox} + \text{SiO}_2 = \text{SiO}_2\text{Ox}$ ); décroissance de l'affinité avec l'augmentation de la température, accroissement de la faculté de former des solutions, avec l'augmentation de la température.

Appareil pour l'étude cinétique de réactions gazeuses homogènes très rapides. I.; DAMKÖHLER G. et SANDER A. (*Z. Elektrochemie*, 1942, **48**, 523-543). — L'appareil permet l'enrichissement en produits formés par la réaction, ou leur enlèvement, l'élimination des réactions de paroi, la limitation à des temps de réaction définis entre  $10^{-7}$  et  $10^{-8}$  s, l'obtention de circonstances définies de température et de concentration dans la zone de réaction. On calcule les dimensions appropriées pour un appareil de laboratoire, ainsi que les domaines de concentration, en particulier pour un domaine de mélange entre 40 et 60 O/O. Pour ce domaine, la température varie peu localement, bien que les différences de température d'un point à un autre de la zone de réaction puissent être importantes. On donne la méthode de calcul de l'ordre de réaction, des chaleurs d'activation, des

l'état vitreux; GUILLEN R. (*C. R.*, 1942, **214**, 820-822). — L'auteur avait observé que certains aluns qui ont à l'état cristallin des propriétés très voisines de celles des liquides polaires possèdent les propriétés suivantes dans les phénomènes d'absorption électrique et de dispersion de la constante diélectrique: existence pour  $F \rightarrow 0$  des températures limites  $T_{10}$ ,  $T_{20}$  pour les températures  $T_1$  et  $T_2$  correspondant aux maxima respectifs de l'absorption et de la constante; maxima de la chaleur spécifique à une température  $T_3$  très voisine de  $T_1$  (*Ibid.*, 1939, **209**, 21 et 1941, **213**, 991). Des mesures et des tracés de courbes concernant des liquides polaires montrent qu'il en est de même: pour la glycérine, la température  $T_1$  du maximum d'absorption tend aussi vers une limite  $T_{20} = 191^\circ \text{K}$ , et la température  $T_3$  du maximum de chaleur spécifique est précisément  $T_3 = 191^\circ \text{K}$ ; pour le propylène-glycol, on a  $T_1 = 165^\circ \text{K}$  et les courbes ( $\log F, T_1$ ) et ( $\log F, T_2$ ) ont la même allure que celles de la glycérine. D'après la théorie de Debye, l'absorption et la dispersion électriques sont liées à la viscosité  $\eta$ . Pour les liquides ci-dessus, la viscosité est très bien représentée par la formule  $\log \eta = A \log (T - C) + B$  où  $C$  est la température de vitrification du liquide: quand  $C = T$ ,  $\eta$  devient infini; on retrouve pour la glycérine

$C = 190,9^\circ \text{K}$ , valeur très voisine de  $T_3 = T_{20} = 191^\circ \text{K}$ .

La « température de transformation » des verres à haut poids moléculaire et leur constitution chimique; JENCKEL E. (*Kolloid. Z.*, 1942, **100**, 163-170). — La « température de transformation » (température de changement de coefficient de dilatation apparent) est liée à la viscosité, c'est-à-dire à la mobilité moléculaire. Celle-ci est diminuée et le point de transformation est élevé si les chaînes principales portent des chaînes latérales rigides (polystyrènes) ou sont liées par des valences principales (polymères du divinylbenzène) ou par des forces de liaison dipolaires (acides polyacryliques). La mobilité est facilitée, et le point de transformation abaissé si les chaînes latérales sont des chaînes aliphatiques déformables (polybutadiènes) ou si les forces dipolaires entre chaînes sont diminuées par effet d'écran (esters polyacryliques). La mobilité et le point de transformation sont affectés également par la possibilité de déformation des chaînes principales, exprimée au moyen des angles dont peuvent tourner les liaisons  $C - C$ . Ces angles sont influencés par les substitutions, d'une manière différente suivant la distance à laquelle elles se font par rapport à une double liaison.

constantes de vitesse et des rendements. On prévoit la possibilité d'études sous pressions jusqu'à 10 atm., et pour des systèmes comportant une matière première thermiquement labile. II. — Champs de mélange entre deux courants gazeux concentriques inégalement rapides; (*Id.*, *Ibid.*, 1942, **48**, 544-550). — Un courant de  $\text{CO}_2$  de vitesse variable (100 à 4.000 cm/s) passe dans l'axe d'un courant de même sens de  $\text{O}_2$  (vitesse 5 cm/s). Pour les vitesses de  $\text{CO}_2$  inférieures à 400 cm/s, le profil des concentrations du mélange formé est une courbe en cloche. Pour les grandes vitesses de  $\text{CO}_2$ , le profil comporte un maximum central en colonne relié à un « plateau de concentration » par une zone de minimum. Au-dessus de certaines vitesses de  $\text{CO}_2$ , les concentrations obtenues en augmentant la vitesse ne sont pas reproduites identiquement si on la diminue ensuite (sorte d'hysteresis). D'après ces résultats, le temps d'échauffement d'un constituant thermolabile dans l'appareil décrit en partie I peut être abaissé à  $2 \cdot 10^{-8}$  s.

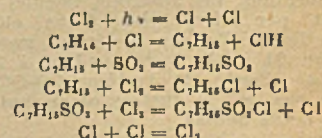
La vitesse de chloruration rapide; THOMAS H. C. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 628-629). — La chloruration de *p*-chlorophénol, étudiée par la méthode des indicateurs radioactifs en milieu benzénique, se produit lorsque l'échange entre  $\text{Cl}^-$  et  $\text{Cl}_2$  est déjà complètement accompli.

Contribution à la connaissance des réactions des carbures d'hydrogène avec le chlorure de sulfuryle et des mélanges de chlore et d'anhydride sulfureux; SCHUMACHER H. J. et STAUFF J. (*Die Chemie*, 1942, **55**, 341-345). — L'examen de la chloruration des carbures d'hydrogène par le chlorure de sulfuryle en présence de peroxyde montre que la réaction de chloruration s'opère en grande partie avec du chlore libre. Le peroxyde remplace la lumière. Par réaction avec le chlore, des radicaux qu'il libère il se forme du chlore atomique. Les radicaux formés par la réaction de celui-ci avec les hydrocarbures continuent à réagir selon le

processus connu avec le chlore libre toujours présent.

Le fait que certaines molécules telles que celles de chloroforme ou de tétrachloréthane, sont facilement chlorurées à la lumière et ne sont pas chlorurables en présence de peroxydes ou ne le sont que très lentement, s'expliquerait ainsi: les radicaux intermédiaires formés à partir de ces molécules entrent plus rapidement en réaction, ce qui s'oppose à la formation de réactions en chaînes plus longues.

Les auteurs examinent également le rôle joué par la pyridine dans la formation d'hydrocarbures sulfochlorés en présence de ce composé et ils étudient la cinétique de la sulfochloruration photochimique de l'heptane normal dissous dans  $\text{CCl}_4$ , par un mélange de  $\text{Cl}_2$  et de  $\text{SO}_2$ . Le mécanisme est le suivant:



La décomposition de l'éther diéthylique par l'acide bromhydrique; MAYO F. R., HARDY W. B. et SCHULTZ C. G. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 426-436). — Etude de la cinétique de la réaction dans plusieurs solvants organiques. L'influence de l'alcool et de l'eau dépend de la nature du solvant et est toujours éliminée par l'addition du bromure d'acétyle. Suivant le solvant, la cinétique de la réaction s'exprime par 3 équations différentes. Discussion des divers mécanismes de réaction possibles.

La réaction entre alcools polyhydriques et acides polybasiques. VI. Les polyesters de l'adipate et du sébate de glycéryle; KIENLE R. H. et PERKE F. E. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 481-484). — L'évolution des réactions a été étudiée par mesures de l'acidité, de la quantité d'eau

dégagée et en observant la transition sol-gel. Celle-ci se produit avec le polyester de l'acide adipique, lorsque 30 0/0 environ se trouvent à l'état de polymère supérieur (tétramère); avec l'acide sebacique elle se produit pour un degré de complexité moléculaire un peu plus faible. En comparant ces résultats avec ceux qui ont été obtenus précédemment avec d'autres acides polybasiques, on en tire des conclusions sur l'influence de la longueur de la chaîne sur la réaction de formation de polyesters.

**Hydrolyse de l'acétate de cadmium;** QUINTIN M. (*C. R.*, 1942, 214, 538-540). — Les mesures de conductibilité et de force électromotrice faites sur les solutions d'acétate de Cd (*Ibid.*, 1941, 213, 831 et 855) ont établi que ce sel est un électrolyte fort. Le pH, mesuré à l'air au moyen d'une électrode à quinhydrone, ne varie pas avec le temps. La courbe représentant les variations de ce pH en fonction du logarithme de l'activité, calculée elle-même par la formule de La Mer à partir des mesures de  $E$ , montre qu'il existe deux modes d'hydrolyse de la solution: en solutions concentrées, l'hydrolyse s'accompagne comme celle du chlorure et du sulfate de la présence d'un complexe plus ou moins stable; en solutions diluées, l'hydrolyse s'effectue comme celle du benzène sulfonate avec formation d'hydroxyde dissous.

**L'hydrolyse de l'acétate de méthyle dans un solvant non aqueux;** FRIEDMAN H. B. et ELMORE G. V. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, 63, 864-867). — Comme on devait s'y attendre, l'hydrolyse de  $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$  dans l'acétone avec une quantité d'eau juste nécessaire pour la réaction, est une réaction de second ordre.

**Cinétique de la combustion catalytique de l'oxyde de carbone sur l'oxyde de cuivre. Calcul absolu des vitesses de réactions catalytiques;** SCHWAB G. M. et DRIKOS G. (*Z. phys. Chem. B.*, 1942, 52, 234-252). — Entre 0,3 et 150 mm de pression et entre 300° et 430°, la vitesse de l'oxydation de CO par O, en présence de OCu est proportionnelle à la concentration de CO et indépendante de celles de CO<sub>2</sub> et de O. La chaleur d'activation apparente est 18 kcal/Mol. La vitesse de réaction est déterminée par la réduction de OCu par CO. D'une façon générale, la coïncidence des coefficients d'adsorption mesurés et calculés caractérise une catalyse hétérogène comme catalyse par adsorption. Les résultats calculés s'expliquent par l'hypothèse d'une chaleur d'activation réelle des molécules gazeuses d'environ 21 kcal. correspondant à 3 à 4 degrés de liberté du système CO-OCu. Il n'existe pas, sur la surface catalysante, de centres actifs définis.

**Étude au quartz piézo-électrique de la variation de  $\int p dt$  avec la densité de chargement;** MURAOUR H. (*Chimie et Industrie*, 1942, 48, 11-13). — Étude de la variation de l'aire de la courbe pression-temps, pour une poudre colloïdale et en fonction de la densité de chargement, la pression étant mesurée avec un quartz piézo-électrique. L'aire n'est pas constante mais diminue lorsqu'on abaisse la densité de chargement: ce résultat est en accord avec une loi de la forme: vitesse de combustion =  $a + bP$  ( $P$  étant la pression) en désaccord avec l'hypothèse selon laquelle la vitesse de combustion est rigoureusement proportionnelle à la pression.

**Influence de la composition chimique du combustible et de la richesse du mélange**

**carburé sur le coefficient polytropique de détente dans les moteurs à explosion;** SERRUYS M. (*C. R.*, 1942, 214, 667-668). — Une étude faite sur toute une échelle de mélanges pratiquement utilisables établit que la richesse du mélange carburé influe en sens inverse sur l'intensité de la post-combustion; que cette influence dépend de la nature du combustible; que l'intensité de la post-combustion et le rendement de la combustion vive varient en sens opposés; que la première est d'autant plus faible et le second d'autant plus élevé que le combustible contient des molécules plus oxydables; que le rendement de la combustion peut être sensiblement accru par de très petites additions de certains corps.

**Sur l'hétérogénéité physique de substances solides actives;** FRICKE R. (*Kolloid. Z.*, 1942, 100, 153-158). — On peut mettre en évidence, dans OZn ou O<sub>2</sub>Fe,  $\alpha$  actifs, l'existence de parties diversement actives, par dissolution des parties les plus actives, la chaleur de dissolution étant prise comme critérium de l'activité. En partant de O<sub>2</sub>Fe,  $\alpha$  suffisamment actif, on peut observer, à la température ordinaire, la rehydratation d'une petite partie à l'état HOOF $\alpha$ . La partie non rehydratée a une chaleur de dissolution plus faible que la matière de départ. Les chaleurs de dissolution de deux fractions de O<sub>2</sub>Fe,  $\alpha$  également actives sont pratiquement les mêmes.

**Activation de catalyseurs par des ondulations électriques;** HEDVALL J. A. et AHLGREN G. A. (*Kolloid. Z.*, 1942, 100, 137-140). — L'influence catalytique de Ni sur la réaction  $\text{ON}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$  est augmentée par l'action d'ondulations électriques, en même temps que la résistance ohmique de la poudre métallique est diminuée. On admet que les ponts de frittage, formés par les ondes constituent des centres actifs catalytiques.

**La fluorescence de quelques purines et pyrimidines;** STIMSON M. M. et REUTER M. A. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, 63, 697-699). — Recherche de la fluorescence d'une vingtaine de dérivés de l'uracile et de l'adénine. La fluorescence trouvée pour la plupart de ces composés, est généralement plus intense en solution qu'à l'état solide et plus en milieu basique qu'acide. Dans certains cas, elle est assez intense pour trouver des applications en ultra-chromatographie.

**Radicaux libres solides comme catalyseurs de la conversion ortho-para-hydrogène;** TURKEVICH J. et SELWOOD P. W. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, 63, 1077-1079). — D'après la théorie quantitative de la transformation catalytique ortho-para-hydrogène, les radicaux libres avec leurs valences non saturées et leur paramagnétisme qui en résulte, devraient agir, à basse température, comme catalyseurs de la réaction. Les expériences ont été effectuées avec le radical bivalent  $\alpha$ -diphényl- $\beta$ -picrylhydrazyle, OZn et le mélange de ces deux substances. La conversion est lente sur chacun des 2 corps pris séparément et très rapide sur leur mélange. Ceci montre qu'en dehors du champs magnétique non-homogène (assuré par le radical) la catalyse exige la possibilité d'un long contact avec ce champ, ce qui est assuré par l'adsorption de H<sub>2</sub> sur OZn.

**L'effet « magnétocatalytique » lors de l'hydrogénation de CO, ou CO sur le nickel;** SPINGLER H. et REINHARD O. (*Z. phys. Chem. A.*, 190, 331-340). — Lors de l'hydrogénation de CO, sur du nickel venant de la décomposition de nickel-

carbonyle, on mesure l'activité catalytique à diverses températures (par la quantité de CO décomposé). Sa variation en fonction de la température ne présente pas de discontinuité au passage de l'intervalle de Curie (350° à 360°). Par contre, lors de l'hydrogénation de CO sur le même catalyseur, la vitesse de l'hydrogénation (mesurée par la quantité d'eau formée) s'accroît brusquement au passage de l'intervalle 350°-360°.

**Ions complexes. L. Identification d'ions complexes en solution par mesures spectrophotométriques;** VORSBURGH W. C. et COOPER G. R. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, 63, 437-442). — On montre que la méthode de variations continues de Job peut être appliquée aux cas, où il se forme plus d'un composé complexe, à condition que la propriété variable utilisée soit l'absorption de la lumière. Lorsqu'il ne se forme qu'un seul composé les résultats obtenus sont indépendants de la longueur d'onde du rayonnement utilisé; dans le cas de plusieurs composés formés ils en dépendent. La méthode est appliquée à la formation d'ions chromiques et bichromiques, aux ions complexes formés par Ni avec *o*-phénanthroline et avec éthylenediamine et aux complexes donnés par Cu avec l'ammoniaque-

**Phénomènes de couleur associées aux solutions de molybdène pentavalent. L'effet de divers électrolytes;** HISKEY C. F. et MELOCHE V. W. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, 63, 964-968). — On a étudié l'influence de l'addition de quantités croissantes de chlorures alcalins, Cl, Mg, Br, Mg, BrH et SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> sur la transition de Mo<sup>v</sup>, en solution aqueuse, de la forme incolore à la forme colorée. Les résultats sont interprétés en admettant que l'équilibre entre les 2 formes est influencée par la concentration des ions H<sup>+</sup> et par la présence de substances capables de former des hydrates.

**Sur l'évolution singulière de la pression d'équilibre de certains systèmes monovariants;** DONÉ M. (*C. R.*, 1942, 214, 549-551). — L'auteur a étudié le passage de la dissociation monovariante d'un solide A en un autre A', ne donnant pas de solution solide avec le premier, à la dissociation bivalente de ce même corps A fondu et donnant avec A' une solution homogène. La variation de la pression d'équilibre avec la température n'a dans ce cas rien de commun avec la loi de variation de la pression d'équilibre des systèmes monovariants habituels. Les relations établies montrent pourquoi un grand nombre de corps se décomposent juste au moment où ils fondent et expliquent de façon satisfaisante les phénomènes expérimentaux de la dissociation des oxydes de Cu.

**L'échange de l'ion sulfate avec l'eau;** HYDE J. L. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, 63, 873-874). — L'échange entre <sup>18</sup>O de l'ion SO<sub>4</sub><sup>-</sup> et O\* de l'eau lourde a été étudié en milieu acide, alcalin et neutre. Les résultats, généralement en accord avec ceux d'auteurs précédents, s'interprètent en admettant que le mécanisme de l'échange est une formation réversible de l'anhydride.

**Le non échange du cobalt dans certains sels complexes;** FLAGG J. F. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, 63, 557-559). — On a établi, à l'aide d'expériences avec Rd-Co, que l'ion Co<sup>++</sup> n'échange pas avec Co contenu dans les cobaltamines ou dans l'ion cobalticyanhydrique. On en conclut que la réduction des ions Co<sup>+++</sup> par l'eau est plus rapide que la réaction d'échange.

**La nature de la transformation à**

basse température de IND.; SMITS A. et TOLLENAAR D. (*Z. phys. Chem. B.*, 1942, 52, 222-229). — Des mesures dilatométriques de précision, appliquées à IND, comparativement à INH., montrent que la transformation à basse température, avec absorption de chaleur et diminution du volume moléculaire, reste continue pour IND, comme elle l'est pour INH.. La variation de volume est de 6 0/0 plus forte. La courbe des volumes en fonction des températures est déplacée de 3° à 4° vers les basses températures et présente entre le maximum et le minimum une pente plus accentuée. Les volumes moléculaires calculés au moyen de mesures réöntgéographiques confirment les résultats dilatométriques.

Les pseudoconstituants des sels halogénés d'ammonium; SMITS A. (*Z. phys. Chem. B.*, 1942, 52, 230-233). — Critique des considérations émises sur l'existence de diverses sortes de molécules et leurs structure. On peut seulement dire, en application de la théorie de la complexité, qu'il s'agit de pseudo-systèmes, dont les pseudo-constituants ont une structure telle qu'elle conduit à une miscibilité imparfaite à l'état solide. La constitution des phases solides est un problème différent, sur lequel on ne sait encore rien.

Données thermiques de composés organiques. XXI. Quelques données sur les chaleurs spécifiques, les entropies et les énergies libres pour quatre méthylanones; PARKS G. S., WEST T. J. et MOORE G. E. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, 63, 1133-1135). — Mesures de chaleurs spécifiques entre 80° et 298° K. On en déduit les entropies et les énergies libres à 298°.

Note sur la thermochimie du monoxyde de chlore; ROTH W. A. (*Z. phys. Chem. A.*, 1942, 191, 248-250). — D'après les valeurs de la pression partielle de OCl, au-dessus de solutions de ClOH + OCl, ainsi que de la constante d'hydratation de OCl, on calcule la constante de Henry (coefficient d'absorption vrai), les chaleurs de formation de OCl, ClOH aq. et la chaleur de dissolution OCl, → 2 ClOH aq. La solubilité vraie de OCl, est cinq fois celle du chlore.

Études calorimétriques de réactions organiques. III. Les chaleurs d'ionisation de la glycine à 25°; STURTEVANT J. M. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, 63, 88-93). — Mesures calorimétriques de la chaleur de neutralisation de la glycine par l'acide chlorhydrique et l'hydroxyde de sodium à 25°. Les résultats donnent des valeurs pour les chaleurs d'ionisation acide et basique

Oxygène lourd (<sup>18</sup>O) comme indicateur dans l'étude de photosynthèses; RUBEN S., RANDALL M., KAMEN M. et HYDE J. L. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, 63, 877-879). — L'étude de l'échange entre <sup>18</sup>O et <sup>16</sup>O sur les suspensions d'algues Chlorella dans l'eau contenant de l'oxygène lourd et CO<sub>2</sub>KH et CO<sub>2</sub>K, montrerait que l'oxygène dégagé dans la photosynthèse végétale provient de l'eau et non de CO<sub>2</sub>.

La photolyse à température élevée de l'acétone et l'action de radicaux méthyliques libres sur le propane; ALLEN A. O. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, 63, 708-714). — La réaction photochimique a été étudiée entre 520° et 620° K. On a dosé dans les gaz produits CO et CH<sub>4</sub> et on a constaté

en concordance avec des valeurs déduites de mesures de la force électromotrice.

Chaleurs de réactions organiques. X. Chaleur de bromuration d'oléfines cycliques; LISTER M. W. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, 63, 143-149). — Description d'un nouveau calorimètre sous vide pour l'étude de réactions entre liquides volatils. Mesures de chaleurs de bromuration de plusieurs oléfines cycliques et acycliques, dans CCl<sub>4</sub>. Détermination des pressions de vapeur des oléfines et de leurs dibromures à plusieurs températures et calcul des chaleurs de vaporisation. La combinaison de ces données conduit au calcul des chaleurs de bromuration en phase gazeuse. Leur analyse suggère qu'il faudrait admettre des forces de répulsion entre des atomes non liés, adjacents, plutôt que des forces d'attraction. Mais ni dans un cas, ni dans l'autre, on ne trouve une formule simple rendant compte des changements observés dans les chaleurs de réactions d'addition.

Sur le calcul de l'énergie superficielle de solides non polaires, à partir des chaleurs de sublimation; FRICKE R. (*Z. phys. Chem. B.*, 1942, 52, 284-294). — Sur la base du 3<sup>e</sup> principe de la thermodynamique, on indique une méthode de calcul de  $\sigma_T$  (énergie superficielle libre à la température T),  $\sigma_{TOT}$  (énergie superficielle totale à cette température) à partir de  $\sigma_0$  (énergie superficielle au zéro absolu, obtenue elle-même à partir des chaleurs de sublimation), méthode applicable dans le domaine de validité de la loi de Dulong et Petit. Dans ce domaine,  $\sigma_{TOT}$  est constant et un peu supérieur à  $\sigma_0$ , l'entropie est constante, de sorte que  $\sigma_T$  diminue linéairement lorsque T augmente.

Le système chlorure thalleux-éthanol-eau à 25°. Les coefficients d'activité du chlorure thalleux dans des mélanges éthanol-eau; HOGGE E. et GARRETT A. B. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, 63, 1089-1094). — Mesures de solubilité de ClTl en présence ou non de ClK, dans des mélanges d'eau-alcool à 10, 30, 40, 50 et 60 0/0. On en déduit les coefficients d'activité en tenant compte de la dissociation incomplète du sel. On compare ensuite la courbe de la solubilité en fonction de la constante diélectrique avec l'équation de Born. Celle-ci donne bien l'ordre de grandeur de l'énergie libre des solutions saturées mais présente des écarts croissants avec la diminution de la constante diélectrique.

Équilibres dans les systèmes oxyde stanneux-hydroxyde de sodium et oxyde stanneux-acide chlorhydrique à 25°. Analyse de solutions diluées d'étain

bivalent; GARRETT A. B. et HEIKS R. E. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, 63, 562-567). — On a mesuré les solubilités de OSn dans des solutions de HONa et de ClH, de diverses concentrations, ainsi que dans l'eau. On en déduit le produit de solubilité, les constantes d'équilibre de la première et de la seconde dissociation basique et de la dissociation acide, la chaleur de formation et l'énergie libre de formation de OSn et de (OH)<sub>2</sub>Sn, ainsi que la chaleur d'hydratation de OSn.

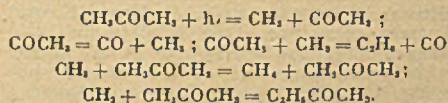
Note sur le diagramme de la règle de phases pour un mélange des palmitate et laurate de sodium avec l'eau; MAC BAIN J. W. et JOHNSTON S. A. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, 63, 875-877). — Les températures au-dessus desquelles les mélanges en proportions variables forment des solutions isotropes et au-dessous desquelles ils fournissent des solutions contenant un trouble de savon ont été déterminées par une méthode déjà décrite pour les composants purs, et les courbes obtenues comparées avec les courbes de ceux-ci.

Étude thermique, microscopique et aux rayons X du système PO<sub>3</sub>Na-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>Na; PARTRIDGE E. P., HICKS V. et SMITH G. W. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, 63, 454-466). — Bien que l'analyse thermique n'indique l'existence que de 2 formes cristallines du métaphosphate, l'étude aux rayons X révèle 3 formes. Le tétraprophosphate existe sous 5 formes cristallines différentes, dont une seule peut être obtenue à la température ordinaire. Le système PO<sub>3</sub>Na-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>Na, fournit par fusion un seul polyphosphate P<sub>3</sub>O<sub>10</sub>Na.

Données initiales et établissement d'une théorie des systèmes binaires; FREDENHAGEN K. et TRAMITZ E. (*Kolloid. Z.*, 1942, 99, 52-73). — Après le rappel des diverses conceptions exposées sur le sujet, on établit une théorie des mélanges binaires, sur la base des idées de Planck (Thermodynamik), en considérant spécialement certains cas: 1<sup>o</sup> le processus de mélange est une dilution mutuelle de deux substances physiquement et chimiquement indifférentes et de même volume moléculaire. (On établit les conditions où le mélange se fait sans changement des énergies libres des composants et par suite des tensions de vapeur). 2<sup>o</sup> le processus de mélange est une dilution mutuelle de deux composants physiquement et chimiquement indifférents, mais de volumes moléculaires différents. 3<sup>o</sup> les substances forment par mélange une combinaison chimique, sans qu'il se produise de changement des forces intermoléculaires. 4<sup>o</sup> les substances sont chimiquement indifférentes mais les forces intermoléculaires sont modifiées par le mélange.

## PHOTOCHEMIE. PHOTOGRAPHIE

la formation de méthyl-éthyl-cétone. On admet la formation intermédiaire de radicaux CH<sub>3</sub> et les réactions suivantes:



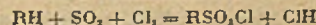
Cette photolyse étant un moyen de production de radicaux méthyliques libres, on a étudié l'action de ceux-ci sur le propane. On a décelé parmi les produits de la réaction des hydrocarbures saturés, mais H<sub>2</sub> et des composés non saturés ne se forment pas en quantités décelables. La différence des énergies d'activation pour enlever un atome

H d'un atome C primaire et secondaire est évaluée à 2060 cal.

Chloruration et sulfochloruration de carbures paraffiniques en solution dans le tétrachlorure de carbone; STAUFF J. (*Z. Elektrochem.*, 1942, 48, 550-559). — La vitesse de chloruration photochimique de C<sub>10</sub>H<sub>18</sub> suit, pour des concentrations en Cl<sub>2</sub> inférieures à 0,008 Mol/litre, la même loi que celle de l'heptane: —  $\Delta[\text{Cl}_2]/\Delta t = K_1 J_{\text{abs}}[\text{Cl}_2]$ . Pour les concentrations élevées en chlore, la loi du phénomène, pour C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>, est différente et s'exprime par:

$$\Delta[\text{Cl}_2]/\Delta t = K_2 \sqrt{J_{\text{abs}}[\text{Cl}_2]}[\text{C}_{10}\text{H}_{18}]$$

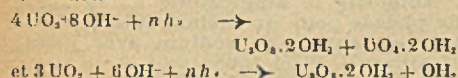
La vitesse de sulfochloruration:



est représentée, pour l'heptane et l'hexadécane, par :

$$-\Delta(Cl_2)/\Delta t = K_A \sqrt{J_{abs.}} [RH]$$

Sur une action photochimique de surface; SCHWAB G. M. et ISSIDORIDIS A. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1942, 75, 1048-1051). — Par action de la lumière solaire sur la couche superficielle de nitrate d'uranyle adsorbé sur alumine, ou mieux sur OZn, la couleur du sel d'uranyle passe du jaune au vert brun, ce qui est expliqué par les réactions :



Il y a, pour ce phénomène une concentration optimale de la solution d'uranyle, qui pour OZn est de l'ordre de 0.17 m.

Sur l'état des hauts polymères en solution. I. Activité des solvants vis-à-vis de l'acétyl- et de la nitrocellulose et de leurs mélanges; TATEI M. (*Kolloid. Z.*, 1942, 98, 312-318). — On étudie l'influence, sur la solubilité des esters celluloseux indiqués, du moment dipolaire, de la constante diélectrique et de la tension superficielle du solvant. Le domaine de solubilité est caractérisé par la valeur de la fonction  $\mu^2/\epsilon \cdot \sigma$  ( $\mu$  = moment dipolaire,  $\epsilon$  = constante diélectrique,  $\sigma$  = tension superficielle), les valeurs élevées correspondant à des solvants de la tri-nitrocellulose et les valeurs faibles à des solvants de la triacétylcellulose, les dinitro- et diacétylcelluloses ayant un domaine de solvants communs qui ont des valeurs moyennes de  $\mu^2/\epsilon \cdot \sigma$ . Pour les nitroacétyl-celluloses, la solubilité dans les solvants ayant une valeur élevée de  $\mu^2/\epsilon \cdot \sigma$  augmente en même temps que la teneur en groupes nitro. Pour les nitrocelluloses, la solubilité se déplace vers le domaine des faibles valeurs de  $\mu^2/\epsilon \cdot \sigma$  à mesure que le taux de nitration diminue.

La densité de solutions aqueuses de l'hydroxyde de potassium; AKERLOF G. et BENDER P. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, 63, 1085-1089). — Mesures pycnométriques dans le domaine de concentration de 0,5 à 17 mol. et de température de 0° à 70°. Les volumes molaires partiels apparents, calculés d'après ces mesures, présentent des courbes continues, dont la partie inférieure est une droite et la partie supérieure a une forme quadratique.

Étude sur l'équilibre dans les membranes; BARBULESCU N. (*Kolloid. Z.*, 1942, 99, 78-85). — La loi d'équilibre de Donnan (*Z. Elektrochem.*, 1911, 17, 572) est un cas particulier d'une loi plus générale selon laquelle il existe un rapport constant entre les produits de concentration des ions diffusants se trouvant de part et d'autre de la membrane. Le déplacement de l'électrolyte diffusant est proportionnel à la concentration  $c_1$  de l'électrolyte non diffusant, mais, pour les valeurs élevées de  $c_1$ , le déplacement est conditionné par une valeur effective  $c_1$  de la concentration, pour laquelle l'équation d'équilibre est mieux satisfaite. Les lois d'équilibre peuvent être étendues aux gaz et aux solutions des non électrolytes. L'établissement de l'équilibre comporte plusieurs étapes dont l'analyse montre que les facteurs principaux de l'équilibre sont le « covolume apparent » (non identique au covolume de van der Waals) et les conditions de neutralité électrique des solutions.

Signification et calcul de la pression

Sur l'action qu'exercent les gaz sur la réaction photogénique accompagnant l'électrolyse de solutions d'azoture de sodium et d'acide azéthydrique; VERDIER E. T. (*C. R.*, 1942, 214, 617-619). — L'auteur a étudié l'influence de gaz comme N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, A, N<sub>2</sub>O sur la réaction photogénique, par barbotage prolongé du gaz dans la solution avant la mesure et passage d'un courant de gaz dans l'atmosphère de l'anode pendant la mesure. Il a constaté que N<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> augmentent de 6 à 600 fois l'émission par rapport à l'air, tandis que A et N<sub>2</sub>O sont pratiquement sans influence et que O<sub>2</sub> diminue considérablement l'émission. Ces résultats conduisent à penser que N<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>, constituants de la molécule N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, augmentent l'émission soit par la création d'un état de résonance entre les molécules, soit par la ramification des chaînes dans la réaction photogénique; A et N<sub>2</sub>O se compor-

teraient en gaz inertes; O<sub>2</sub> serait inhibiteur parce que participant à la formation de N<sub>2</sub>O sans émission de lumière.

Sur des états des gaz; LIESEGANG R. E. (*Kolloid. Z.*, 1942, 100, 65-66). — Par son action sur les constituants résineux de papier photographique l'air provoque une réduction des sels sensibles. Sous plusieurs épaisseurs de papier épais, un papier photographique est ainsi parsemé de taches, qui montrent que l'accès de l'air s'est produit comme par une sorte de « rayonnement » localisé.

Chimie colloïdale et photographie; LUPPO-CRAMER (*Kolloid. Z.*, 1942, 100, 98). — Indication bibliographique des travaux récents de l'auteur sur le sujet.

## SOLUTIONS. MÉLANGES LIQUIDES

osmotique; FREDENHAGEN K. (*Kolloid. Z.*, 1942, 99, 277-283). — Après un rappel de la double signification du terme « pression osmotique » : d'une part différence  $\Delta P_A$  de pression sous laquelle le solvant passe dans la solution, d'autre part pression « thermique »  $P_B$  de la substance dissoute dans la solution, on montre par des considérations théoriques, portant notamment sur le travail  $A_{osm}$  correspondant au passage d'une molécule de solvant dans la solution par osmose directe et sur le travail  $A_{dest.}$  correspondant au passage d'une molécule du solvant pur dans la solution par distillation isotherme, la raison de l'identité des deux valeurs de la pression osmotique  $\Delta P_A$  et  $P_B$ .

Tous les systèmes binaires se rapprochent-ils, pour une dilution croissante, de la loi de Raoult? FREDENHAGEN K. et TRAMITZ E. (*Kolloid. Z.*, 1942, 99, 283-290). — Dans des mélanges de deux liquides (ou de deux gaz) les pressions partielles de vapeur des deux constituants varient avec la proportion des constituants d'une façon qui ne se rapproche pas toujours de celle qui correspondrait à la loi de Raoult, spécialement dans les cas où il y a réaction entre les deux constituants. Les courbes tension de vapeur/concentration, pour chaque constituant dépendent, alors de la constante d'action de masse de la réaction et peuvent ne pas se rapprocher asymptotiquement de la droite de Raoult, pour une concentration tendant vers zéro. On discute la validité de l'interprétation de mesures faites sur le système heptane-éthanol.

L'évolution de la cryoscopie; DOUCET Y. (*J. Physique*, 1942, 3, 177-188). — Historique des déterminations cryoscopiques et exposé succinct des théories qui ont été proposées pour interpréter les résultats des mesures.

La solubilité du gaz carbonique et du protoxyde d'azote en solutions aqueuses salines; MARKHAM A. E. et KOBE K. A. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, 63, 449-454). — Mesures effectuées, à 0,2, 25° et 40° dans des solutions aqueuses de sels alcalins et de Mg. La solubilité dans une solution de molarité  $m$ ,  $S_m$ , peut s'exprimer à l'aide de l'équation :  $S_m/S_0 = am + \frac{1}{1+bm}$ , où  $S_0$  est la solubilité dans l'eau pure et  $a$  et  $b$  sont des constantes empiriques.

La solubilité de l'acide carbonique dans les solutions aqueuses des acides sulfurique et perchlorique à 25°; MARK-

HAM A. E. et KOBE K. A. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, 63, 1165-1166). — On a opéré sur des solutions sulfuriques de concentrations comprises entre 0 et 100 0/0 et sur des solutions perchloriques de concentrations comprises entre 0 et 29,15 0/0. Dans le premier cas la solubilité passe par un minimum, un maximum et un nouveau minimum. L'équation empirique, précédemment établie :

$$S/S_0 = am + 1/(1 + bm), m = \text{molarité}$$

est valable jusqu'aux maxima.

Interaction d'ions et d'ions bipolaires. II. La solubilité de l'iodate d'argent et de l'iodate de plomb dans des solutions de glycine et d'alanine; KEFFER R. M. et REIBER H. G. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, 63, 689-692). — Les pentes des courbes exprimant les solubilités des 2 iodates en fonction de la concentration de l'acide aminé sont anormales. On attribue l'anomalie à la formation de complexes dont on calcule les constantes de dissociation.

La solubilité de l'iodure de plomb dans les solutions d'iodure de potassium. Ions complexes d'iodure de plomb; LANFORD O. E. et KIEHL S. J. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, 63, 667-669). — La solubilité a été déterminée par une méthode colorimétrique de dosage de Pb sous forme de Spb. L'augmentation de la solubilité de I<sub>2</sub>Pb lorsque la quantité des ions I<sup>-</sup> croît est attribuée à la formation des ions complexes I<sub>2</sub>Pb<sup>-</sup> et I<sub>2</sub>Pb<sup>2-</sup>. Les constantes de dissociation des complexes et leurs énergies libres de formation ont été déterminées.

L'effet de solubilité dans des solvants de faible constante diélectrique. I. La solubilité de l'iodure de tétrabutylammonium en présence des picrates et du nitrate de tétrabutylammonium; VERNON A. A., LUDER W. F. et GIELLA M. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, 63, 862-867). — La solubilité de l'iodure croît avec la concentration des sels ajoutés. Ce résultat est discuté du point de vue de Kraus et Fuoss sur l'association dans les solvants de faible constante diélectrique.

Les volumes molaires, apparent et partiel, des sels sodiques des acides formiques, acétique, propionique et n-butyrique en solution aqueuse; WATSON G. M. et FELSING W. A. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, 63, 410-412). — Mesures de densité à 25°, 30°, 35° et 40°. Les densités de ces solutions peuvent être représentées par des équations :  $d = d_0 + Ac - Bc^2$  Pour de larges domaines de concentrations

le volume molaire apparent varie linéairement avec  $c^{1/2}$ .

**Relations entre pression, volume et température des solutions. IV. Les volumes molaires apparents et les dilatabilités thermiques du chlorure de sodium et du bromure de sodium en solution aqueuse entre 25° et 95°;** GIBSON R. E. et LÖFFLER O. H. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, 63, 443-449). — Les volumes spécifiques des solutions ont été mesurés par pycnométrie. Les résultats obtenus sont représentés sous forme d'équations exprimant  $v$  en fonction de  $t$  et de  $c$ . Les volumes molaires apparents présentés, en fonction de  $c$ , des maxima qui sont attribués aux effets opposés de la polarisabilité des ions et de l'action de ceux-ci sur la répartition moléculaire dans la solution.

**Détermination potentiométrique du produit de solubilité de l'hydroxyde de manganèse;** NÆSÆNEN R. (*Z. phys. Chem. A.*, 1942, 191, 54-64). — A partir des mesures potentiométriques, en appliquant la théorie de Debye-Hückel, on calcule pour le produit de solubilité thermodynamique la valeur  $1,9 \cdot 10^{-11}$  (à 25° C). La courbe de titrage de  $\text{Cl}_2\text{Mn}$  au moyen d'un hydroxyde alcalin ne correspond pas aux prévisions théoriques, pour la partie relative à un excès de  $\text{Cl}_2\text{Mn}$ . Dans ce domaine se produit une précipitation de chlorures basiques. On n'obtient de résultats reproductibles que si on titre l'hydroxyde alcalin au moyen d'additions de  $\text{Cl}_2\text{Mn}$ . La présence de carbonates alcalins produit un déplacement du point de titrage, attribué à la formation d'ions  $\text{CO}_3\text{H}^-$  et  $\text{CO}_3\text{MnH}^+$ . La constante de dissociation de  $\text{CO}_3\text{MnH}^+$  est  $3 \cdot 10^{-4}$ .

**Chaleurs de dilution, chaleurs molaires relatives et capacités thermiques**

**de solutions aqueuses du sulfate de sodium;** WALLAGE W. E. et ROBINSON A. L. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, 63, 958-963). — Les chaleurs de dilutions ont été mesurées, à 15° et 20°, pour le domaine de concentrations de 0,0001 à 0,4  $m$  du sulfate et à 25° entre 0,1 et 0,4 mol. On a calculé à l'aide des résultats expérimentaux les chaleurs molaires partielles relatives et les chaleurs spécifiques relatives des solutions en question. Les données obtenues s'approchent des valeurs prévues par la théorie de Debye et Hückel aux très grandes dilutions.

**Sur l'influence de la mouture fine sur les chaleurs de dissolution et de mouillage du sucre et de la cellulose;** GÜNDERMANN J. (*Kolloid. Z.*, 1942, 99, 142-147). — Par mouture intensive, le réseau cristallin du sucre est largement altéré. Corrélativement, la chaleur de dissolution devient positive. Sa valeur peut servir de mesure de l'efficacité des broyeurs employés. De même, la destruction du réseau de la cellulose par mouture fine peut être appréciée par la valeur de la chaleur de mouillage. Des observations analogues ont été faites sur du coke finement moulu.

**Les changements en fonction du temps de la tension superficielle de solutions de laurate de sodium;** NUTTING G. C. et LONG F. A. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, 63, 84-88). — Mesure de la diminution de la tension superficielle de solutions aqueuses de laurate de sodium. A pH 11 et à des concentrations inférieures aux concentrations critiques pour la formation de micelles, la tension superficielle diminue graduellement au cours de plusieurs heures. La tension d'équilibre dépend de la concentration. L'effet du temps s'estompe en solutions micellaires. En diminuant le pH, la tension

d'équilibre et le temps nécessaire pour l'atteindre diminuent sensiblement. Ceci pourrait être dû à la possibilité d'un paquetage plus étroit des molécules d'acide gras par rapport aux ions dans le film superficiel, et à la diffusion plus rapide de molécules non-ionisées dans la région de la surface.

**La relation entre la viscosité et la concentration pour les solutions concentrées. V.;** HOUWINK R. et KLAASSENS K. H. (*Kolloid. Z.*, 1942, 99, 160-170). — La formule simple  $\log \eta_r = KC_2^n$ , où  $\eta_r$  est la viscosité relative,  $C_2$  le volume de substance dispersée, en  $\text{cm}^3$  par  $\text{cm}^3$  de solution,  $K$  et  $n$  des constantes, n'est valable pour les divers domaines de concentration que si elle est déduite en

$$(a) \log \eta_r = K_1 C_2 \quad \text{et} \quad (b) : \log \eta_r = K_2 C_2^{\alpha_2}$$

(a) étant valable au-dessous d'une certaine concentration limite et (b) étant valable au-dessus.  $\alpha_2$  mesure la résistance à la compression des « pelotons » formés par les particules en solution. Dans certaines conditions,  $\alpha_2$  est en relation avec la longueur des particules, une faible valeur de  $\alpha_2$  correspondant à une grande longueur ( $\alpha_2 < 1,18$  pour les substances à longues chaînes). Pour l'acétylecellulose,  $\alpha_2$  varie beaucoup avec le solvant.  $\alpha_2$  peut aussi avoir des valeurs faibles ( $< 1,18$ ) pour des substances à particules sphéroïdales (bitumes d'asphaltes) facilement déformables. Pour des substances à particules sphéroïdales compactes (sucre, émulsions, latex de caoutchouc),  $\alpha_2 = 1,18$ , du moins jusqu'à la concentration de 46 0/0 environ. Au-dessus, pour les émulsions de bitume et le latex de caoutchouc, il faut adopter une formule (c):  $\log \eta_r = K_3 C_2^{\alpha_3}$ , avec  $\alpha_3$  ayant des valeurs élevées allant jusqu'à 2,6.

## MÉTAUX. ALLIAGES. SOLUTIONS SOLIDES

**Observations au microscope électronique sur le noir de zinc;** GÜNDERMANN J. et KULZ H. (*Kolloid. Z.*, 1942, 98, 287-289). — Des observations stéréoscopiques au microscope électronique sur des cristallites de zinc très fins montrent que le métal y est recouvert de couches minces d'oxyde. L'irradiation par les électrons provoque la vaporisation du métal, les couches d'oxyde restant en place sous forme d'une croûte creuse.

**Méthode de contact pour l'analyse thermique au microscope à platine chauffante;** KOFLER A. (Exposé à la 46<sup>e</sup> réunion de « Deutschen Bunsen Gesellschaft e. V. », 10-12 juillet 1941) (*Z. Elektrochemie*, 47, 810-811). — Dans chacune des moitiés de l'espace compris entre porte-objet et couvre-objet, on coule une substance fondue. On observe au microscope les formations diverses qui se produisent sur la ligne de contact des deux substances à diverses températures : cristaux mixtes, combinaisons, solutions, etc.

**Isomorphie et polymorphie de dérivés de l'acide barbiturique;** BRANDSTAETTER M. (*Z. phys. Chem. A.*, 1942, 191, 227-240). — L'étude au microscope des dérivés alcoyl-barbituriques par les méthodes de Kofler permet d'observer de nombreux cas de polymorphie et d'isomorphie, de déterminer, en général, les points de fusion des formes instables, de reconnaître des types divers de miscibilité (types I, III, IV et V de Roozeboom). Des cristaux mixtes se forment, soit entre deux formes stables, soit entre deux formes instables, soit entre une forme

stable et une forme instable (isodimorphie). La méthode permet de déterminer les températures de transformation des cristaux mixtes et par suite les diagrammes d'état correspondants. Le système binaire acide éthyl (méthylbutyl-1)barbiturique (forme fondant à 129°)-acide éthylpropylbarbiturique (forme fondant à 146°), on observe une combinaison moléculaire fondant à 123°.

**Formation normale de cristaux mixtes par quelques substances dites « isomorphes de masse »;** KOFLER A. (*Z. phys. Chem. A.*, 1942, 191, 241-247). — L'observation microscopique par la méthode de contact permet de reconnaître pour les systèmes naphthaline/ $\beta$ -naphтол et naphthaline/ $\beta$ -naphтыlamine, considérés comme systèmes mixtes anormaux dits « isomorphes de masse » (dont les constituants ont des molécules qui ne sont pas complètement analogues mais sont formées essentiellement des mêmes éléments), des cas d'isomorphie et d'isodimorphie normales. Le système  $\beta$ -naphтол/ $\beta$ -naphтыlamine comporte une combinaison équimoléculaire, miscible avec le  $\beta$ -naphтол en toutes proportions et dans certaines limites avec la  $\beta$ -naphтыlamine. La formation d'une combinaison est compatible avec celle de cristaux mixtes, celle-ci étant facilitée par le fait que les éléments cristallins constitutifs du  $\beta$ -naphтол et de la  $\beta$ -naphтыlamine sont des molécules doubles.

**Analyse thermique au microscope à platine chauffante. IV. Méthode de contact pour des systèmes binaires comportant des combinaisons à fusion**

**non homogène et des lacunes de miscibilité des phases liquides;** KOFLER A. (*Z. phys. Chem. A.*, 190, 287-306). — On peut reconnaître facilement l'existence de combinaisons fondant en un système non homogène et déterminer des points d'eutectique et des températures de transformation. Le système  $p$ -dinitrobenzène- $\alpha$ -naphтыlamine présente, outre le composé équimoléculaire connu, deux autres combinaisons à fusion non homogène, plus riches en  $\alpha$ -naphтыlamine, dont les conditions de formation et de stabilité sont indiquées par un diagramme d'état pour les proportions comprises entre 0 et 20 0/0 en poids de  $p$ -nitrobenzène.

**Polymorphisme et miscibilité dans le groupe d'« isomorphes » :** dibenzyle, stilbène, tolane et azobenzène; KOFLER A. et BRANDSTAETTER M. (*Z. phys. Chem. A.*, 190, 341-360). — Parmi les systèmes binaires que peuvent former les 4 constituants, 3 seulement comportent une miscibilité en toutes proportions, savoir 2 systèmes du type I de Roozeboom : stilbène-azobenzène et stilbène-tolane et 1 du type III : azobenzène-tolane. Les 3 systèmes contenant du dibenzyle présentent des lacunes de miscibilité, sauf si le dibenzyle y existe sous une forme très instable (forme  $\beta$ ). La forme stable  $\alpha$  donne avec le stilbène un système dont la lacune de miscibilité s'étend de 3 à 95 0/0 de stilbène. On donne le diagramme d'état de ce système. Ces recherches ont été faites au moyen d'observations au microscope à platine chauffante, par la méthode de contact.

**Remarques sur le système Aluminium-zinc;** TIEDEMANN O. (*Z. phys. Chem.*

A., 1942, 191, 133-144). — Pour un certain domaine de concentrations, les alliages Al-Zn chauffés entre 240° et 500° et trempés manifestent un changement, avec le temps, des propriétés mécaniques, qui caractérise un état considéré comme « métastable », subdivisé en domaines différents du diagramme d'état, pour lesquels les changements de propriétés mécaniques sont différents. Les limites de ces domaines rappellent celles qui caractérisent les phénomènes de ségrégation observés par RONNIG et ROCK (*Metallwirtsch.*, 1941, 20, 383) et les processus de durcissement étudiés par FELDMANN (*Metallwirtsch.*, 1941, 20, 501).

**Les tensions de vapeur du zinc et du cadmium en présence de leurs alliages binaires liquides avec le cuivre, l'argent et l'or. Tensions de vapeurs de métaux. III;** SCHNEIDER A. et SCHMID H. (*Z. Elektrochem.*, 1942, 48, 627-639). — Par une méthode de point de rosée, on détermine les tensions de vapeur au-dessus des alliages liquides. Les valeurs trouvées permettent de calculer les activités de Zn et Cd et les caractéristiques thermodynamiques des alliages en fonction des proportions moléculaires.

**Sur la théorie des alliages liquides. — Tensions de vapeur de métaux. IV.** SCHNEIDER A. et SCHMID H. (*Z. Elektrochem.*, 1942, 48, 640-646). — On applique les résultats de l'étude thermodynamique des alliages binaires liquides de Zn et Cd avec Cu, Ag et Au à une discussion de la structure des liquides et de l'état des mélanges liquides d'après les idées actuelles, en cherchant à distinguer les facteurs déterminant les forces d'attraction. En particulier, les caractéristiques thermodynamiques dépendent essentiellement de l'espace occupé par les composants, de leur arrangement électronique et de leurs conditions de polarisation.

**Le mécanisme de la précipitation dans un cristal de solution solide métallique; Cas des systèmes aluminium-cuivre et aluminium argent;** GUINIER A. (*J. Physique*, 1942, 3, 121-136). — Étude par la diffraction des rayons X des transformations d'un mono-cristal de solution solide sursaturée avant et pendant la précipitation de la nouvelle phase. Les irrégularités du réseau sont révélées par des diffusions anormales en dehors des directions de réflexion sélective. Les atomes dissous se rassemblent d'abord en noyaux où ils tendent à s'ordonner avec les atomes d'aluminium, puis le réseau se transforme. Comparaison des stades intermédiaires dans le cas des alliages aluminium-cuivre et aluminium argent.

**Les alliages du thorium avec le cuivre, l'aluminium et le sodium;** GRUBE G. et BOTZENHARDT L. (*Z. Elektrochem.*, 1942, 48, 418-425). — Les alliages Cu-Th et Al-Th, fondus dans des creusets en corindon frittés ne peuvent être étudiés que jusqu'à la teneur de 50 0/0 de Th, l'attaque du creuset devenant ensuite trop forte. Les alliages Na-Th peuvent être étudiés jusqu'à 80 0/0 de Th dans des creusets en fer pauvre en carbone. Le système Cu-Th comporte une phase intermétallique Cu<sub>2</sub>Th produite par réaction péritectique à 1024°. Du côté des hautes teneurs en Cu, le thorium est en solution solide jusqu'à la proportion de 4,5 0/0. Dans le système Al-Th, une phase intermétallique dont la composition n'a pas été établie avec précision (plus de 42 0/0 de Th) se produit par réaction péritectique à 872°. L'aluminium solide

dissout Th jusqu'à 2,3 0/0. Les alliages Na-Th à moins de 80 0/0 de Th se solidifient à des températures inférieures à 180°. Une réaction péritectique à 121° forme le composé Na<sub>2</sub>Th. On peut obtenir un durcissement du cuivre et de l'aluminium par addition de thorium.

**Influence du degré de pureté sur les propriétés des métaux;** WEIBKE F. (*Angew. Chem.*, 1940, 53, 313-319). — Revue des travaux relatifs à la purification des métaux, au cours de la métallurgie ou après, en particulier par sublimation dans un vide élevé, par dissociation thermique de composés volatils, par raffinage électrolytique, à l'influence des impuretés métalliques sur les propriétés mécaniques, la faculté de corrosion, à celle des impuretés non métalliques, y compris les inclusions de laitiers ou scories, aux changements parfois considérables de certaines constantes physiques des métaux quand on s'approche de la pureté rigoureuse.

**L'énergétique de la formation des alliages;** KUBASCHIEWSKI O. (*Z. Elektrochem.*, 1942, 48, 559-582). — Revue des travaux publiés, notamment sur les chaleurs de formation comme mesure des affinités — les méthodes de mesures (calorimétriques, mesures de tensions de vapeur, de « forces électromotrices », de chaleurs de fusion ou de transformation) — les résultats des mesures — l'utilisation des données énergétiques pour rendre compte des rapports entre les chaleurs de formation et les différences de noblesse, entre l'affinité et le caractère des liaisons ou les déformations des éléments de structure des solides et pour l'étude des alliages liquides. — *Id.*, *Ibid.*, 1942, 48, 646-661). — Suite de la mise au point, d'après la documentation récente, spécialement sur les questions suivantes: Différence de « noblesse » et chaleurs de formation, affinité en relation avec le caractère de la liaison, ou avec la déformation des constituants, alliages liquides.

**Sur la question de la solubilité du silicium dans l'aluminium;** TREADWELL W. D. et WALTI R. (*Helv. Chem. Acta*, 1942, 25, 1154-1162). — On part d'un alliage eutectique Al-Si à 11,5 0/0 de Si. On recuit à des températures diverses maintenues constantes pendant 100 heures, puis on trempe à l'eau des baguettes de cet alliage. Après attaque par ClH en présence de O<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, on filtre le résidu insoluble de Si graphitique; on le dissout dans HF, neutralise et dose Si spectrographiquement. On en déduit la quantité de Si restée dissoute dans Al aux diverses températures. Cette solubilité de Si satisfait, (en poids) à la relation:  $\log \text{Si } 0/0 = 2,386 - 1896/T$ , ou, en concentration atomique, à la relation  $\log C_{\text{Si(Al)}} = 0,403 - 1896/T$ . La chaleur latente de dissolution correspondante est 8,67 k./cal.

(Allemand.)

**Sur la fragilité intergranulaire des aciers non corroyés;** JOLIVET H. et PORTEVIN A. (*C. R.*, 1942, 214, 843-844). — Certains phénomènes de fragilité des aciers non corroyés s'accompagnent d'une rupture qui s'effectue selon le trajet des joints de la granulation austénitique qui a pris naissance après la coulée; cette fragilité persiste après des chauffages répétés provoquant de nouvelles granulations austénitiques sans rapport avec la première. Ces ruptures ont été attribuées à une ségrégation dendritique ou primaire. Mais dans le cas où la solidi-

fication s'opère dans la phase  $\delta$ , le trajet de rupture se localise non aux limites des dendrites, mais à celles des grains austénitiques et il s'agit d'une ségrégation austénitique ou secondaire qui peut être mise en évidence par des procédés d'attaque macrographiques; elle se traduit par une variation de concentration des éléments dissous qui peut conduire au dépôt de films intergranulaires constitués soit par des carbures, soit par des phases non métalliques. La mise en solution de ces dépôts, entraînant la disparition de la fragilité, exige une température et une durée de traitement élevées.

**Phénomènes observés lors du chargement en hydrogène du fer monocristallin et polycristallin;** MOREAU L., CHAUDRON G. et PORTEVIN A. (*C. R.*, 1942, 214, 554-555). — Des essais mécaniques faits d'une part sur des monocristaux de fer de quelques centimètres de côté et d'autre part sur des échantillons polycristallins du même métal montrent que les uns et les autres se comportent de façon différente. Par recuit dans l'hydrogène, la dureté des monocristaux croît lentement avec le temps d'attaque et la quantité de gaz absorbé, tandis que celle du fer polycristallin varie inversement et bien plus rapidement en fonction du temps d'attaque. Le fer monocristallin ne prend pas non plus de fragilité au cours de l'attaque aux acides.

**Influence d'ultrasons sur les propriétés magnétiques du nickel. II. Mesures avec le magnétomètre et avec le collier magnétique, sur un tube de nickel;** SCHMID G. et JETTER U. (*Z. Elektrochemie*, 1942, 48, 227-240). — En utilisant un nouveau procédé de mesure de l'intensité de sons, on étudie les propriétés magnétiques d'un tube de Ni de plus de 1 m de longueur excité avec une fréquence fondamentale de 19,5 kHz. Les processus d'aimantation irréversible thermodynamiquement possibles mais non observés dans les conditions normales le sont dans ce cas. On obtient ainsi des changements d'aimantation de même sens que par un champ magnétique alternatif surchargé après retour lent à zéro. Cependant, pour une influence égale dans l'ensemble, les processus d'aimantation en présence d'ultrasons ou de champs alternatifs sont en partie différents. Les modifications d'aimantation observées sont dues uniquement aux changements de pressions par ultrasons et non aux vitesses et accélérations des particules en vibration. — **III. Mesures au ferrographe sur des fils de nickel;** *Id.*, *Ibid.*, 1942, 48, 513-522). — On étudie la variation des boucles d'hystérésis en fonction de l'intensité d'ultrasons de fréquence 19,5 kHz, du champ magnétisant et d'une tension mécanique exercée sur les fils. Pour des champs faibles (0,084 à 1 Oe), l'augmentation d'intensité des ultrasons accroît la surface des boucles d'hystérésis, l'aimantation maximum, la force coercitive et la rémanence, jusqu'à une intensité optimum moyenne, au-dessus de laquelle cet effet diminue. La tension mécanique diminue l'effet des ultrasons et en déplace le maximum vers des intensités plus grandes. Pour des champs magnétiques forts (jusqu'à 50 Oe), l'augmentation d'intensité des ultrasons produit dès le début une diminution des surfaces d'hystérésis, de la force coercitive et de la rémanence, l'aimantation maximum variant peu. Le calcul montre que ces effets, qualitativement analogues à ceux de pressions ou tensions statiques, en sont quantitativement différents. Ils sont plus intenses et parfois de sens contraire. Le nickel recuit est durci par des ultrasons



dont l'intensité correspond à des pressions alternées très inférieures aux tensions statiques produisant le même durcissement.

**Sur des figures de corrosion à la surface de cristaux d'aluminium. I.**; MAHL H. et STRANSKI I. N. (*Z. phys. Chem.*, 1942, 51, 319-346). — Sur des feuilles d'Al recristallisées par chauffage, on forme des figures de corrosion par ClH, par des mélanges ClH + FH, et par voie électrolytique. Après corrosion, on forme par oxydation électrolytique une pellicule d'oxyde qu'on peut détacher au moyen de mercure précipité d'une solution de chlorure mercurique, sur la surface même. La pellicule d'oxyde détachée reproduit les figures de corrosion du métal. On l'examine par transparence à l'ultramicroscope électrostatique. On observe ainsi une surface à reliefs cubiques, avec, dans le cas de Al très pur, des pseudo-pyramides caractéristiques. La discussion théorique montre que ces figures de relief ne peuvent provenir de la dissolution directe de Al mais de celle d'un produit de réaction préalable qu'on suppose être une couche d'oxyde. — II. *Id.*, 1942, 52, 257-262). — La corrosion par courant de ClH sec à chaud produit, sur les surfaces de cristaux, des reliefs octaédriques visibles au microscope électronique, parfois en combinaison avec des faces de cubes. Ces observations confirment la théorie de la corrosion, proposée en partie I (*Z. phys. Chem. B.*, 1942, 51, 319).

**Sur la diffusion dans l'acier de l'hydrogène atomique résultant du décapage dans les solutions acides**; BASTIEN P. (*C. R.*, 1942, 214, 354-357). — L'auteur a déterminé les quantités de H<sub>2</sub> dégagé au contact de l'eau par des fils d'acier extra-doux (C = 0,065 0/0, diamètre 2 mm) après des décapages prolongés. Les résultats montrent que dans les aciers recuits, les gaz répartis en profondeur sont peu importants par rapport aux volumes de H<sub>2</sub> répartis superficiellement; dans les aciers écrouis au contraire, ces gaz profonds peuvent dépasser largement en volume les gaz superficiels.

**Propriétés de surface de la gliadine. II.**; GORTER E. et BLOKKER P. C. (*Proc. Amsterdam*, 1942, 45, 335-340). — Étude des propriétés des films de gliadine et d'acide tannique-gliadine par mesure de la tension superficielle, du potentiel de surface et de la viscosité superficielle. Les films de gliadine sont du type liquide; sous des pressions inférieures à 7 dynes/cm, la gélatine se forme, mais pour des pressions plus fortes le film devient plastique et élastique sans cependant être solide. L'acide tannique modifie fortement le caractère des films de gliadine. Au-dessous de pH 7 l'acide tannique transforme le film en un solide non élastique. Pour les pH supérieurs l'influence de cet acide disparaît graduellement et à pH 11 il n'a plus aucune action.

**Sur la structure des films de lubrifiants**; DANGL F. (*Brenn. Ch.*, 1942, 23, 175-178, 189-192). — Exposé des diverses théories.

**Pellicules comprimées aux interfaces solide-liquide**; CULBERTSON J. L. et WINTER L. L. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1941, 63, 95-97). — On a déterminé par une méthode calorimétrique les quantités d'eau non congelées qui sont adsorbées sur la surface du gel de silice et du charbon actif à des températures variant entre 0 et -50°. Les

Ces faits expliquent les particularités observées dans l'évolution de la fragilité de décapage. L'auteur pense que la pénétration de H atomique dans le métal se fait par diffusion dans le réseau du fer alpha avec formation d'une solution solide fer-H d'insertion; il donne les arguments en faveur de ce mécanisme.

**Relations entre les altérations des revêtements protecteurs de l'acier et les variations d'une force électromotrice**; VILA A. et DESALME R. (*C. R.*, 1942, 214, 483-485). — En opérant des mesures de f. e. m. par la méthode de Poggendorf sur un couple platine-acier protégé, les auteurs ont établi des diagrammes caractéristiques des différents revêtements des éprouvettes d'acier examinées, soumises en même temps à des épreuves de vieillissement artificiel. La méthode a l'avantage d'abréger la durée des essais car elle décele l'altération du revêtement avant que la corrosion soit visible à la loupe. Avec les revêtements perméables à l'eau, le film perd sa qualité isolante dès les premiers cycles d'épreuves, tandis qu'avec les peintures antioxydes, 15 à 20 cycles ne suffisent pas toujours pour atteindre la valeur limite marquant la perméabilité à l'eau du revêtement.

**La vitesse de formation de la rouille dans la poudre de fer frittée en relation avec la température du chauffage antérieur**; HUTTIG G. F. et ARNESTAD K. (*Z. anorg. Ch.*, 1942, 250, 1-9). — Étude de l'action de l'eau à 20° et d'une solution chlorhydrique de chlorure ferrique à 23° dans des conditions déterminées sur trois échantillons d'origines différentes de poudres de fer agglomérées par compression. L'évaluation de l'attaque du métal par les réactifs a été faite en fonction de la température de préchauffage des échantillons dans l'hydrogène et dans l'azote. On a observé ainsi une série de minima et de maxima de corrosion qui se correspondent grossièrement dans tous les cas.

Existe-t-il une théorie satisfaisante

de la passivité basée sur l'existence d'une couche de recouvrement? WEINER R. et HALLA F. (*Z. Elektrochemie*, 1942, 48, 361-376). — Examen critique de la théorie de W. J. Müller. Tant le développement mathématique que les hypothèses sur lesquelles elle est fondée seraient inadmissibles. Les résultats expérimentaux de Müller et de ses collaborateurs ne sont en accord ni entre eux ni avec la théorie même, mais feraient plutôt considérer la passivité comme le phénomène primaire et la formation d'une couche de sels comme un processus secondaire.

**Remarques et corrections relatives au travail intitulé : « Existe-t-il une théorie de la passivité par recouvrement? »**; HALLA F. (*Z. Elektrochem.*, 1942, 48, 618-619).

**Mise au point relative à la publication précédente**; WEINER et HALLA (*Z. Elektrochem.*, 1942, 48, 361).

**Théorie de la passivité par recouvrement, « Sparbeiztheorie » et phosphatisation**; MACHU W. (*Z. Elektrochem.*, 1942, 48, 619-627). — Les précédents travaux de l'auteur sont fondés, non sur la théorie de la passivité par recouvrement de W. J. Müller, mais sur des expériences et conceptions personnelles. Les objections de Weiner et Halla contre la méthode de mesure de la porosité reposent sur des idées incorrectes relatives aux bases de cette méthode. Sa valeur expérimentale est établie, en particulier, dans les études sur la phosphatisation.

**Quelques essais pour l'étude de la passivité du fer dans les solutions alcalines fortes, avec l'aide de réactifs organiques des métaux**; NILSSON G. (*Svensk Kemisk Tidskrift*, 1941, 53, 81-86). — On étudie l'influence de la dithio-oxamide H<sub>2</sub>N-CS-CS-NH<sub>2</sub>, de ses dérivés substitués, de la nitroguanidine, de l'isonitrosocyanacetamide CN.C = (NOH).CO.NH<sub>2</sub>.

## PROPRIÉTÉS DES SURFACES — ADSORPTION — COLLOIDES

courbes obtenues montrent que la couche d'eau est plus importante sur le premier adsorbant que sur le second. Les propriétés du liquide dans la pellicule sont modifiées.

**Études, en lumière polarisée, sur la cire d'abeilles**; SCHMIDT W. J. (*Kolloid. Z.*, 1942, 100, 140-151). — Revue des résultats publiés jusqu'ici et complément relatifs aux observations (avec photographies) de couches minces de cire coulées sur lame de verre, ou dans ou sur tube capillaire, ou pressées entre deux verres, ou de fils étirés ou de cire précipitée de solutions.

**La « fusion superficielle » dans une couche d'environ 10<sup>-3</sup> à 10<sup>-4</sup> mm**; LICHTENECKER K. (*Z. Elektrochem.*, 1942, 48, 601-604). — Sur des boules de cuivre ou d'argent, chauffées en atmosphère réductrice (flamme de Bunsen ou hydrogène), au-dessous du point de fusion T<sub>F</sub>, on reconnaît des changements superficiels visibles par la coloration d'anneaux (phénomène des lames minces) ou par observation microscopique, qui intéressent une couche de 10<sup>-3</sup> mm au maximum et correspondent à une « fusion superficielle », à partir d'une température T'<sub>F</sub> < T<sub>F</sub>. Pour Cu, T'<sub>F</sub> = 973° K. Pour Ag, T'<sub>F</sub> < 1073° K.

**Application de l'équation d'adsorption de Gibbs à des solutions de sels à chaîne paraffinique**; LONG F. A. et NUTTING G. C. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1941, 63, 625-627). — Les auteurs essaient de montrer que l'équation de Gibbs est applicable aux solutions de savon malgré le résultat expérimental paradoxal, à savoir que la tension superficielle de ces solutions est inférieure à celle de l'eau, ce qui indiquerait d'après l'équation, un excès superficiel négatif du corps dissous.

**Recherches sur l'adsorption des gaz, des plus faibles pressions aux plus élevées. I. Analyse mathématique des équations de l'adsorption idéale, absolue et différentielle**; VON ANTIPOFF A. (*Kolloid. Z.*, 1942, 98, 249-257). — On établit l'équation de l'adsorption idéale absolue, et celles de l'adsorption idéale différentielle en fonction de la densité ou de la pression. Ces équations ont les formes :

$$(1) y = ax/(1 + bx)$$

$$(2) y = ax/(1 + bx) - cx$$

$$(3) y = nax/(1 + nbx) - ax/(1 + bx)$$

y étant la quantité de gaz adsorbée, et x, dans (1) la densité ou la pression, dans (2) la densité et dans (3) la pression de la phase gazeuse non adsorbée.

II. Établissement et discussion physique des équations de l'adsorption idéale; *Id.*, *Ibid.*, 1942, 99, 35-52). — Après une définition de l'adsorption absolue et de l'adsorption différentielle, on établit les équations reliant ces quantités à la pression, à la densité, pour diverses températures (études de familles d'isothermes).

Recherches sur la récupération des gaz nitreux par adsorption. IV. Sur la chaleur d'adsorption de l'oxyde d'azote par le gel de silice; BRINER E. et SGUATAMATTI B. (*Helv. Chim. Acta*, 1942, 25, 370-375). — On détermine la chaleur d'adsorption sur gel de silice au moyen d'un dispositif calorimétrique permettant des expériences d'une durée de 1 heure. Chaleurs moléculaires trouvées: 5.800 à 6.600 cal. suivant le degré de dessiccation du gel. Cet ordre de grandeur est tel qu'on peut admettre l'absence de réactions chimiques entre le gel et le gaz adsorbé. Les valeurs trouvées se rapprochent plus de celles que l'on calcule d'après les isothermes d'adsorption en assimilant le phénomène à une condensation que de celles trouvées en admettant une dissolution. (Français).

Séparation de sels solubles dans l'eau par flottage (sels de sodium, potassium et ammonium); GUYER A. et PERREN R. (*Helv. Chim. Acta*, 1942, 25, 1179-1187). — On étudie des mélanges binaires de sels solides pulvérisés en suspension dans la solution aqueuse saturée correspondante qu'on agit en présence d'air insufflé et d'un agent moussant: oléate ou alcoylsulfonate de sodium. On sépare par décantation continue les mousses et le résidu solide. A partir de divers mélanges binaires à 50 0/0, on observe des séparations conduisant à des teneurs pouvant dépasser 90 0/0 (et même 98 0/0 dans certains cas) en l'un des constituants. Les possibilités principales sont: séparation de  $\text{ClNH}_4$  et d'un sel de Na ou K, séparation de sels de Na et K (d'un même anion ou d'anions différents), séparation de sels d'un même cation (Na ou K) et d'anions différents. (Allemand.)

Adsorption du bleu de méthylène réduit sur l'électrode à gouttes de mercure; BRDICKA R. (*Z. Elektrochemie*, 1942, 48, 278-288). — Les courbes polarographiques du bleu de méthylène présentent un petit palier indépendant de la concentration, au-delà du palier principal, mais au-dessous d'une concentration limite, la réduction se fait en une seule étape avec une consommation d'énergie plus faible que ne le laisse prévoir le potentiel de réduction. Cette particularité est attribuable à l'adsorption du produit de réduction sur la surface de l'électrode de Hg, dont la saturation limite la hauteur du palier préliminaire. D'après les courbes courant/tension, on établit des équations permettant de calculer le nombre maximum  $z$  de molécules adsorbées, le volume  $v$  qu'elles occupent, le coefficient d'adsorption  $\omega$  et l'énergie moléculaire d'adsorption  $\varphi$ . Pour la forme leuco du bleu de méthylène à 25°, on trouve:

$$Z = 1,62 \cdot 10^{-19} \text{ mol/cm}^2; v = 0,606 l;$$

$$\omega = v \cdot \frac{z}{RT}; \varphi = 11,2 \text{ kcal/mol.}$$

On calcule aussi les constantes de diffusion du bleu de méthylène, en faisant varier le débit des capillaires et la durée des gouttes. Les courbes courant/temps, obtenues à l'oscillographe cathodique, fournissent un aperçu sur la cinétique de l'adsorption.

L'alumine fibreuse et son emploi comme adsorbant pour les mesures

par adsorption et la chromatographie; WISLIGENUS H. (*Kolloid. Z.*, 1942, 100, 66-82). — Exposé général, portant notamment sur l'analogie de l'alumine fibreuse avec les matières fibreuses organiques, au point de vue des propriétés physiques et mécaniques, sur la préparation de diverses variétés et particulièrement en vue d'utilisation comme adsorbant, sur les mesures par adsorption et l'analyse, par exemple des matières tannantes, sur l'usage pour chromatographie en lumière naturelle ou en ultra-violet, sur les appareillages et procédés pratiques d'adsorption et filtration.

Phénomènes d'adsorption sur la cellulose; GAYRET M<sup>me</sup> G. (*Ann. Chim.*, 1941, 15, 97-185). — L'auteur rappelle d'abord les théories actuelles sur la structure intime de la cellulose: hypothèse de l'association des petits éléments, hypothèse de la structure en longues chaînes, comprenant elle-même la théorie continue ou macromoléculaire, la théorie discontinue ou micellaire, la théorie de structure partiellement cristalline des chaînes, et la théorie des deux phases distinctes, poudre cristalline granulaire et cellulose amorphe. Les recherches récentes sur l'adsorption, le signe de la cellulose, la théorie électrochimique, le caractère amphotérique, sont discutées. Personnellement, l'auteur s'est limité à l'étude de l'adsorption des solutions salines très diluées et à froid sur la cellulose. 1° Adsorption à pH constant et à concentrations variées, avec le coton hydrophile chirurgical comme adsorbant, et des sels de cations lourds,  $\text{Cl}$ ,  $\text{Pb}$  tamponné à pH 4,8,  $(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Pb}$  additionné d'un excès de  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$ ,  $(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Pb}$  pur ou additionné d'un excès de sel alcalin, picrate de  $\text{Pb}$ , complexe cupro-ammoniacal. Les mesures étaient faites à 17° par une méthode colorimétrique. Les courbes présentent une dépression correspondant à un minimum. On conclut à une adsorption préférentielle du solvant eau, à partir d'une concentration encore assez faible. 2° Adsorption à pH variable et concentration constante. Mêmes solutions, même méthode. Les résultats montrent l'existence d'un seuil d'adsorption de la cellulose à pH 2,7. 3° Adsorption de l'anion des mêmes sels: des dosages potentiométriques ou chimiques n'ont décelé aucune adsorption. 4° Variations du gonflement en eau en fonction du pH. Cette étude a été faite par une méthode simple et sensible (1,2 0/0) basée sur la mesure des conductibilités électriques. Le phénomène du gonflement en eau est lié à celui de l'adsorption des solutions elles-mêmes et comme lui fonction du pH. L'adsorption des ions facilement hydrolysables étant accompagnée ou suivie d'une absorption d'eau. Il existe encore un point d'hygroscopicité minimum se plaçant à pH 2,6. L'auteur émet l'hypothèse d'un point isoélectrique de cette valeur pour la cellulose. 5° Étude particulière de l' $\alpha$ -cellulose. Deux  $\alpha$ -celluloses d'origines différentes (bois et coton) présentent un seuil d'adsorption à pH 4,5, donc plus élevé que celui de la cellulose entière, ce qui conduit à penser que la valeur de ce seuil croît avec le degré de condensation, tandis que la capacité d'adsorption et le gonflement croissent au contraire avec la dépolymérisation. L'auteur a mis au point une méthode d'isolement par  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  de la  $\beta$ -cellulose, dont le rendement est supérieur à celui des méthodes classiques. 6° Forme du produit adsorbé: toutes les observations concourent à faire admettre que les cations lourds et hydrolysables sont adsorbés sous forme d'hydroxydes ou qu'il y a une adsorption d'échange entre les ions  $\text{H}^+$  émis par la cellulose et les cations métalliques.

Sur la possibilité d'utilisation de la

méthode aux indicateurs radioactifs pour la détermination de la surface de substances solides. I.; IMRE L. (*Kolloid. Z.*, 1942, 99, 147-157). — En appliquant les méthodes générales de la mécanique statistique aux processus d'adsorption à la surface de séparation d'une phase solide et d'une phase liquide, on montre qu'il y a une relation étroite entre l'énergie d'adsorption et l'énergie de dissolution du produit de l'adsorption. On tire de cette relation l'expression du « volume d'adsorption » et le nombre des points d'adsorption ou des points d'échange possible. L'équation de PANETH (*Z. Elektrochem.*, 1922, 28, 113) sur la répartition des atomes radioactifs entre la surface solide et la solution n'a qu'une validité restreinte, à moins qu'on n'y introduise un « facteur d'activation » dépendant de la nature du système.

L'influence de sels sur l'adsorption, d'acides forts; CARR C., FREUNDLICH H. et SOLLNER K. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, 63, 693-696). — On montre par des expériences d'adsorption de divers acides et sels sur le charbon actif et non actif que la présence des sels peut parfois faire diminuer l'adsorption des ions  $\text{H}^+$  (ou  $\text{OH}^-$ ), notamment si l'anion du sel, ajouté en excès, est moins adsorbable que l'anion de l'acide pur.

Sur la théorie du tannage minéral; ELÖD E., SCHACHOWSKY Th. et de CHEZEAUX MEYER Th. (*Kolloid. Z.*, 1942, 98, 341-348). — La modification d'adsorption lumineuse de composés chromés par la gélatine dégradée par hydrolyse ne permet pas de conclusion sûre relative au tannage de la gélatine non dégradée ou du collagène. L'identité de type des courbes d'adsorption de divers systèmes (par exemple chrome-tripeptides et chrome-glycocolle) ne peut indiquer l'identité des modes de liaisons dans ces systèmes. Les processus de tannage de la gélatine ou du collagène intéressant principalement les parties amorphes de ces substances, il est peu probable qu'on puisse exprimer les phénomènes par un système de formules.

L'adsorption de colorants indicateurs sur des micelles de sels à chaînes paraffiniques; STAUFF J. (*Z. phys. Chem.*, A., 1942, 191, 69-94). — Divers indicateurs subsistent, dans les solutions aqueuses de sels d'acides à chaînes paraffiniques (savons), un changement de coloration indiquant une variation de pH, qui n'est cependant pas sensible électrométriquement. Avec le rouge neutre et le bleu de bromophénol, les mesures d'adsorption en lumière monochromatique montrent que le phénomène est dû à l'adsorption des molécules du colorant par les micelles colloïdaux. Cette adsorption modifie les concentrations des ions  $\text{H}^+$  ou  $\text{OH}^-$  à la surface des micelles, ainsi que la constante de dissociation de l'indicateur, par suite l'équilibre de son hydrolyse et la position de son domaine d'adsorption lumineuse. L'équilibre entre les ions  $\text{H}^+$  et  $\text{OH}^-$  de la solution et les molécules du colorant suit la loi d'action de masses. L'adsorption du colorant sur les micelles suit la loi de répartition de Nernst. Le dosage colorimétrique de la quantité d'indicateur adsorbée permet de déterminer la relation entre la concentration stœchiométrique des micelles et la concentration d'ensemble, relation qui renseigne sur l'équilibre d'agrégation des sels à chaînes paraffiniques.

Recherches sur le flottage au moyen d'oxy-8-quinoléine comme agent de rassemblement; ERLENMEYER H., VON STEIGER J. et THEILHEIMER W. (*Helv. Chim. Acta*, 1942, 25, 241-245). — L'oxy-8-

quinoléine facilite la séparation par flottage de mélanges de minerais oxygénés tels que  $\text{CO}_2\text{Zn-SiO}_2$ ,  $\text{CO}_2\text{Pb-SiO}_2$ ,  $\text{CO}_2\text{Zn-CO}_2\text{Ba}$ . Le constituant qui se concentre dans la mousse est celui qui a la plus forte tendance à former avec l'oxy-8-quinoléine des complexes difficilement solubles dans les conditions de milieu où l'on se trouve. (Allemand.)

**Colloïdes à haut degré de pureté.** (De l'électrodialyse à l'électrodécantation); PAULI W. (*Helv. Chim. Acta*, 1942, 25, 137-161). — Rappel du développement des procédés: purification par élimination des impuretés électrolytiques à travers une membrane anodique et une membrane cathodique, concentration du sol colloïdal par électrophorèse et décantation spontanée, électrodécantation par répétition des processus précédents après remplacement des couches appauvries en colloïde par de l'eau. Avec les colloïdes électrosensibles, on peut éviter la coagulation moyennant des précautions particulières, telles qu'un choix convenable de la valeur du champ électrique, un changement périodique du sens du champ, un dispositif de décantation continue qui abrège le temps pendant lequel le colloïde concentré est soumis au champ électrique. (Allemand.)

**Micelles et macromolécules (émulsions, savons et protéines);** DERVICHIAN D. G. (*J. Chim. phys.*, 1941, 38, 59-77). — La stabilité des émulsions de corps gras est due à la présence d'une couche d'adsorption protectrice disposée en couche monomoléculaire à la surface de chaque globule. La structure des micelles de savon a été récemment déterminée par analyse aux rayons X: la micelle est formée par la superposition de couches monomoléculaires planes, où les molécules sont disposées en doubles feuillets; aux faibles concentrations, les micelles élémentaires se meuvent assez librement, mais des modifications profondes dans l'organisation des solutions se produisent quand la concentration varie, et en particulier à la concentration critique de Mc Bain (20 0/0 environ), les micelles subsistent selon l'auteur une sorte d'empêchement stérique et l'ensemble se fige dans une structure. Quant aux molécules de protéines, leur constitution est intimement liée à la structure des couches superficielles qu'elles donnent en s'étalant à la surface de l'eau, de telle façon que le plus grand nombre possible de groupes polaires soient appliqués sur l'eau, tandis que les chaînes latérales non polaires sont tournées vers l'air. L'assemblage compact de ces chaînes latérales en botte d'asperges impose une symétrie interne hexagonale et une disposition en feuillets. Toutes les considérations faites à propos des savons s'appliquent alors aux protéines. Cette constitution des protéines en molécule plates à structure superficielle cristalline dont le motif et l'ordre d'arrangement varient suivant les proportions des différents groupes fonctionnels permet d'interpréter les poids moléculaires de Svedberg, la règle des proportions multiples de Bergmann et Niemann, et de rendre compte du phénomène de dénaturation et des propriétés biologiques. La conclusion de l'étude est la nécessité d'un haut degré de structure des colloïdes lyophiles du fait de leur constitution à partir de feuillets polarisés formés eux-mêmes d'éléments hétéropolaires.

**Une méthode de compensation pour la mesure des dimensions des micelles;** GALVEZ-LAGUARTA E. M. (*Kolloid. Z.*, 1942, 99, 85-89). — On observe le mouvement brownien en lui superposant une vitesse de translation uniforme choisie de manière que le mouvement brownien ne soit plus visible dans la direction opposée à la trans-

lation. Il existe alors entre la plus petite longueur visible au microscope  $\delta$ , la projection  $L_x$  du mouvement brownien dans la direction de translation, et la vitesse  $v$  de celle-ci la relation:  $\delta = L_x - vt$ . On peut en tirer la valeur du carré moyen du déplacement et par suite le rayon micellaire.

**Sur la chimie générale des réactions colloïde-colloïde. IX. Colloïdes hydrophobes et protéines très pures, leur mécanisme de protection;** PAULI W. et DESSAUER P. (*Helv. Chim. Acta*, 1942, 25, 1225-1250). — Les protéines très pures (ovalbumine et séralbumine) flocculent en présence de colloïdes hydrophobes positifs ou négatifs (sols de  $\text{S}_2\text{As}_2$  et  $\text{HO.OFe}$  purs) à cause des réactions intérieures entre le complexe hydrophobe chargé et le groupe protéinique de charge opposée. La présence d'électrolytes empêche cette coagulation à partir des concentrations en protéine supérieures à 10<sup>-4</sup> 0/0. Aux concentrations comprises entre 10<sup>-5</sup> et 10<sup>-4</sup> 0/0, l'électrolyte a, par contre, une action sensibilisatrice sur la coagulabilité. La coagulation par un sol de  $\text{HO.OFe}$  rétrograde par addition d'électrolyte. Cette réversibilité est moins marquée avec les sols de  $\text{S}_2\text{As}_2$ . En comparaison de la séralbumine, l'ovalbumine présente certaines particularités attribuables, d'une part, à sa tendance plus grande à des modifications irréversibles, d'autre part, à son caractère acidoïde plus prononcé. Des recherches électrophorétiques montrent que l'addition de sels neutres augmente la dissociation des groupes carboxyles des protéines, et que l'effet de protection du nitrate de lanthane est dû à la charge positive prise par la protéine sous l'influence de l'ion métallique trivalent. (Allemand.)

**Comportement des corps microscopiques formés de systèmes biocolloïdaux en suspension en milieu aqueux. VI. Composition de sphères creuses dégénérées obtenues à partir de gouttes coacervées complexes (gélatine-gomme arabique);** BUNGENBERG DE JONG H. G. et HOSKAM E. G. (*Proc. Amsterdam*, 1942, 45, 200-203). — On étudie la composition de sphères creuses formées à partir du coacervat complexe gélatine-gomme arabique. On les sèche à poids constant et on détermine leur teneur en azote. On montre qu'elles contiennent toujours de la gomme arabique à côté de la gélatine. Mais, comme la théorie permet de le prévoir, leur teneur en eau est plus faible que celle du coacervat original, et elles contiennent relativement moins de gomme arabique. Les résultats de l'analyse confirment les idées développées antérieurement sur le mécanisme de formation des sphères creuses: les sphères creuses dégénérées sont des coacervats complexes avec charges négatives. — **VII. A. Appareil auxiliaire pour l'étude des variations morphologiques des gouttes de coacervat. B. Préparation et propriétés des gouttes composées formées de coacervats complexes coexistants;** BUNGENBERG DE JONG H. G. (*Proc. Amsterdam*, 1942, 45, 393-400). — Description d'un appareil dans lequel le système de coacervat peut être conservé pendant la coalescence, de manière à pouvoir ajouter des substances ou à pouvoir prélever du liquide afin d'en faire l'examen microscopique. On a étudié les limites de pH entre lesquelles il y a production de coacervats coexistants avec un colloïde gélatine-gomme arabique-nucléinate-3.1.1 et les conditions d'existence de ces systèmes en présence de teintures, de sels, de particules étrangères et au froid. — **VIII. Formation et propriétés des cavités sphériques des gouttes de coacervat contenant de**

**l'acide nucléique;** BUNGENBERG DE JONG H. G. et MEER C. V. D. (*Proc. Amsterdam*, 1942, 45, 498-505). — Dans le coacervat complexe gélatine-nucléinate de  $\text{Na}$ ; les sels ajoutés transforment les gouttes de coacervat complexe en cavités sphériques et on retrouve l'influence de la valence d'ion et l'ordre spécifique des ions:  $\text{Ca} < \text{Mg} < \text{Sr} < \text{Ba}$ . On montre que pour les concentrations formant des cavités sphériques le coacervat est neutralisé pour la plus grande part. Une explication on donne de ce phénomène basée sur l'existence temporaire d'un non équilibre osmotique colloïdal entre le milieu et le contenu des vacuoles primaires.

**Effets des sels neutres sur la composition du coacervat complexe gélatine-gomme arabique et sur le liquide d'équilibre à pH constant et à proportions constantes des deux colloïdes constituants dans le système total;** BUNGENBERG DE JONG H. G. et HOSKAM E. G. (*Proc. Amst.*, 1942, 45, 59-66). — A pH constant et pour une proportion constante des colloïdes constituants: gélatine et gomme arabique dans le système total, l'addition de sels produit une variation, non seulement dans la teneur en eau du coacervat complexe, mais aussi dans la proportion de colloïde dans ce coacervat. La règle des valences continues est applicable à la variation de la proportion de colloïde. La proportion de colloïde dans le liquide d'équilibre est modifiée de façon inverse de celle du coacervat.

**Coexistence de coacervats complexes;** BUNGENBERG DE JONG H. G. et HOSKAM E. G. (*Proc. Amsterdam*, 1942, 45, 387-392). — Recherche de la présence de coacervats coexistants dans les mélanges de gélatine purifiée, d'arabinate de sodium et de nucléinate de sodium en présence de tampons dilués à pH 3.7. Les résultats obtenus, traduits par un diagramme ternaire, sont en très bon accord avec ceux obtenus précédemment à partir de préparations non purifiées de colloïde. On a étendu les recherches aux mesures d'électrophorèse et de volumes de coacervat, ce qui permet de déterminer la direction probable des lignes de jonction des coacervats complexes coexistants dans le diagramme ternaire.

**Facteurs déterminant les moyens par lesquels les sels neutres affectent le volume du coacervat complexe gélatine-gomme arabique;** BUNGENBERG DE JONG H. G. et MEER C. V. D. (*Proc. Amsterdam*, 1942, 45, 490-497). — Les sels neutres agissent sur le volume du coacervat par une variation du degré de coacervation et par une variation de la teneur en eau du coacervat. Avec une coacervation optimale, les sels neutres diminuent le volume du coacervat conformément à la règle de la double valence. Si l'on enlève une quantité suffisante de liquide à l'équilibre, les sels neutres accroissent le volume de coacervat dans le domaine des faibles concentrations; avec de plus fortes concentrations, l'inverse se produit.

**Coacervation complexe en présence de mélanges tampons et de non-électrolytes, empêchant la gélification;** BUNGENBERG DE JONG H. G. et HOSKAM E. G. (*Proc. Amsterdam*, 1942, 45, 585-592). — Dans l'étude de la coacervation complexe, il est possible de faire usage de tampons d'acétates dilués. Pour étudier l'effet du pH, les tampons sont formés d'une teneur constante en acétate de sodium et d'une teneur

variable en acide acétique. L'urée et le résorcinol à concentrations suffisamment élevées neutralisent la gélatinisation des sols gélatineux, ce qui permet la coacervation complexe du mélange gélatine-gomme arabique à la température ordinaire. L'effet de 10 0/0 d'urée est compensé pratiquement par l'effet condensant de 4 0/0 de résorcinol.

**Coacervats lipophiles protéine-oléate et effet des alcools sur eux;** BUNGENBERG DE JONG H. G. et BOOY-VAN STAYEREN C. H. (*Proc. Amsterdam.*, 1942, 45, 601-606). — Dans les mélanges de gélatine et de sols d'oléates, les sels de potassium produisent une coacervation, une gélatine et un coacervat contenant l'oléate qui se sépare, ce coacervat possède des propriétés lipophiles marquées. On a examiné l'effet des alcools, *n*-primaires sur ces coacervats. Tous ces alcools ont un effet neutralisant d'autant plus marqué que la chaîne carbonée est plus longue. Aux faibles concentrations les alcools accroissent le volume de coacervat jusqu'à un maximum, tandis qu'aux concentrations plus fortes le volume du coacervat décroît rapidement jusqu'à zéro.

**Passage des systèmes homogènes aux systèmes hétérogènes;** STAUFF J. (*Z. Elektrochemie*, 1941, 47, 820) [Exposé à la 46<sup>e</sup> réunion de « *Deutschen Bunsen Gesellschaft e. V.* », 10-12 juillet 1941]. — Les indicateurs colorés d'acidimétrie sont adsorbés par les agrégats colloïdaux des solutions de savon, de sorte que la concentration des agrégats peut être déterminée par mesure d'extinction au spectrophotomètre. Pour les sels à 8, 10, 12 atomes C dans la chaîne paraffinique, le degré d'agrégation trouvé indique un équilibre homogène entre les agrégats et les molécules individuelles. Dans les solutions de sels à 16 atomes C, on n'observe plus de différence avec un système hétérogène.

**Le rôle du pH dans la préparation et l'emploi des sols d'acide silicique;** DÉRIBÉRE M. (*Chimie Industrie*, 194, 47, 538-540.)

**Grosseur et nature des particules dans les sols d'or (Recherches comparatives au moyen de l'ultramicroscope et du microscope électronique);** KOCH H. W. (*Z. Elektrochemie*, 1941, 47, 717-721). — Les valeurs trouvées pour les grosseurs de particules par les 2 méthodes se correspondent. La répartition des grosseurs est voisine de celle qui correspondrait à la loi de Gauss. Pour la majorité des sols d'or, on peut reconnaître l'existence de particules présentant 4, 6 ou 8 angles.

**Le comportement d'un sol d'agar envers un sol d'or rouge;** TENDELOO H. J. C. (*Rec. Trav. Chim.*, Pays-Bas, 1941, 60, 347-348). — Le nombre d'or de l'agar a été trouvé égal à 0,32. Les expériences ont démontré la présence dans l'agar d'un constituant formant un gel et d'un constituant qui ne forme pas de gel.

(Anglais.)  
**Étude sur l'hydrogel d'oxyde de titane. I. Influence de la température sur le temps de sédimentation;** HURD C. B., JACOBSON W. J. et GODFREY D. W. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, 63, 723-725). — Les gels de TiO<sub>2</sub> sont, à concentration égale, moins durs et élastiques que les gels de silice. Laissés au repos ils se cassent en fournissant un précipité granulaire dans un milieu liquide (sans qu'il s'agisse toutefois d'un phénomène de synergie). Laisse sédimenter à 80° et refroidi rapidement, le gel se liquéfie. L'énergie d'activation est évaluée à 22.000 cal. Le temps de sédimentation

des gels acides diminue avec l'augmentation du pH, de la température ou de la teneur en TiO<sub>2</sub>.

**La coagulation de sols lyophiles par des substances organiques et des sels.** VIII; JIRGENSONS B. (*Kolloid. Z.*, 1942, 99, 89-95). — La désaminocaseïne, colloïde fortement solvatisé, est plus difficilement précipitée que la caséine par des sels à faible concentration et par addition progressive d'alcool ou d'acétone. Pour des solutions salines concentrées et des teneurs en alcool ou acétone de 50 à 60 0/0 en volume, on observe une stabilisation plus faible qu'avec la caséine. Les produits de dégradation de la gélatine sont plus difficilement précipités que la gélatine par l'alcool propylique et par les sels. Les effets de sensibilisation et de stabilisation dépendent en outre de la grandeur et de l'état des particules.

**Sur une nouvelle espèce de double réfraction dans des gels orientés;** VERMAAS D. (*Z. phys. Chem. B.*, 1942, 52, 131-141). — En dehors des trois espèces de double réfraction connues : double réfraction propre, double réfraction de bâtonnets (due à des formes micellaires) et double réfraction de tensions, les phénomènes observés dans des gels gonflés ou imbibés montrent une 4<sup>e</sup> espèce : double réfraction due aux molécules du liquide d'imbibition, orientées par l'influence de la substance formant l'armature du gel (double réfraction dite d'adsorption). Cette nouvelle espèce de double réfraction varie avec le degré de gonflement du gel.

**Rhéométrie et propriétés colloïdales du système eau-celluloseglycolate de sodium;** HOPPLER F. (*Kolloid. Z.*, 1942, 98, 348-358). — Au moyen d'un rhéoviscosimètre, décrit en détail pour la première fois, on étudie les hydrosols du celluloseglycolate de sodium C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>.COONa. Les courbes d'écoulement correspondant à diverses pressions indiquent une « viscosité de structure » marquée. On n'observe pas de thixotropie. Au cours de mesures renouvelées, on constate une chute de la viscosité, attribuée à une « rhéodestruction ». On étudie également la formation de pellicules de celluloseglycolate de sodium; on discute la façon de réagir de la cellulose lors de l'éthérification et on observe au microscope le mécanisme du gonflement des trachéides du bois de pin après éthérification.

**La caséine dans les milieux de dispersion mixtes;** JIRGENSONS B. (*Kolloid. Z.*, 1942, 99, 314-319). — La concentration  $\gamma$  d'alcool ou d'acétone nécessaire pour coaguler des sols de caséinate de sodium de concentration *c* décroît linéairement quand log *c* augmente. La courbe correspondante dans le cas de coagulation par le dioxane est plus compliquée et a une allure inverse ( $\gamma$  croît avec log *c*). Dans les milieux mixtes formés d'eau et d'un constituant organique (méthanol, éthanol, propanol, dioxane, acide acétique, pyridine,  $\beta$ -picoline), l'addition d'électrolyte (ClH ou Cl<sub>2</sub>Ca) rend instables (sensibilisation) les sols contenant 1 à 20 0/0 de constituant organique et plus stables (stabilisation) les sols contenant de 40 à 70 0/0 de constituant organique. Ces influences sensibilisatrices ou stabilisatrices sont indépendantes du caractère acide ou basique du constituant organique.

**Sur le rayonnement X diffusé par des systèmes colloïdaux sous de petits angles;** KRATKY O., SEKORA A. et TREER R. (*Z. Elektrochem.*, 1942, 48, 587-601). —

On développe une méthode d'interprétation des diagrammes obtenus avec de petits angles de déviation, applicable aux systèmes « compacts », où les dimensions des micelles colloïdaux sont grandes par rapport à celles des espaces intermicellaires. Pour des micelles lamellaires et un état ordonné jusque dans les petits domaines, les espaces intermicellaires peuvent être considérés comme constitués par des bandes parallèles de minces feuillets à distances de plans variables. L'analyse des rayons X diffusés renseigne sur la fréquence des diverses distances de plans. Les résultats concordent avec ceux de la méthode de mesure des largeurs des raies d'interférence. L'intensité de la diffusion sous les petits angles augmente très fortement par le gonflement. Elle varie dans le même sens que la différence des densités électroniques dans les particules colloïdales et dans le milieu et s'annule en même temps que cette différence. Cette annulation fournit un moyen de mesurer la densité électronique des particules et par là de déterminer leur composition. On peut distinguer les deux sortes de gonflement : intermicellaire et intramicellaire. Le domaine angulaire de dispersion dépendant des dimensions moyennes des particules dans chaque direction, on peut déterminer ces dimensions moyennes et vérifier en particulier la forme lamellaire des micelles de cellulose. Dans les systèmes colloïdaux dilués, la diffusion sous les petits angles permet d'étudier l'état d'association ou d'agrégation moléculaire en fonction de la concentration et de la nature du solvant. On décrit l'appareillage adapté à l'étude de la diffusion sous les petits angles.

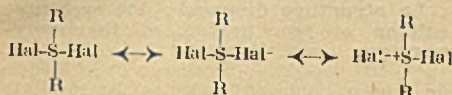
**Au sujet d'études sur la filtration. III. Méthodes d'étude indirecte avec des substances filtrantes;** BRIEGHELMUELLER A. (*Kolloid. Z.*, 1942, 99, 293-301). — Il existe une dépendance étroite entre la grosseur moyenne de grain et l'homogénéité de grosseur des grains de la substance filtrante et les caractéristiques de filtration de suspensions aqueuses. La détermination du volume de sédimentation de l'agent filtrant permet d'expliquer certaines particularités des courbes de filtration. L'étude des propriétés adsorbantes des substances filtrantes montre que dans la clarification du sucre, par exemple, l'adsorption joue un rôle secondaire, et qu'il s'agit plutôt d'influences d'« adhésion ».

**Préparation de membranes de cellophane de perméabilité graduée;** SEYMOUR W. B. (*J. Biol. Chem.*, 1940, 134, 701-708). — Description d'une méthode pour préparer des membranes de cellophane dont on peut connaître les dimensions des pores. L'auteur constate que la différence dans la taille des pores des membranes qui ne permettent pas le passage de l'albumine de l'œuf et celles qui permettent une filtration complète est très minime. La même constatation s'applique pour les solutions d'hémoglobine. Ce fait, en accord avec Ferry, est un excellent critère à la fois pour l'isoporosité des membranes et l'homodispersion moléculaire. Par ailleurs, les dimensions des pores nécessaires pour la filtration des protéines du sérum humain sont très variables, ce qui laisse supposer que la protéine du sérum humain est un système hétérodispersé. Des modifications de pH et de concentration saline modifient nettement la filtrabilité de l'arabinate de sodium. Les membranes de cellophane de porosités graduées peuvent être facilement et rapidement préparées par l'emploi de solutions de Cl<sub>2</sub>Zn. Ces membranes qui sont isopores et reproductibles conviennent pour l'ultrafiltration et l'ultrafiltration fractionnée de solutions de petites molécules colloïdales.

## CHIMIE PHYSIQUE

## STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES MOLÉCULES

Sur la constitution des composés du type  $R_2SX_2$ ,  $R_2SeX_2$ ,  $R_2TeX_2$ ; JENSEN K. A. (*Z. anorg. Chem.*, 1943, 250, 245-256). — Étude de la constitution des composés  $R_2SX_2$ ,  $R_2SeX_2$ , et  $R_2TeX_2$ , où X est un halogène par mesure des moments de dipôles. Les résultats sont en accord avec l'équivalence des atomes d'halogènes. Les liaisons entre l'atome central et les atomes d'halogènes sont cependant fortement polaires, ce que l'on peut exprimer en employant une formule de structure de résonance :



La densité électronique de ces liaisons correspond vraisemblablement à un seul électron. La configuration spatiale de ces composés est probablement une double pyramide à trois arêtes avec les deux halogènes aux sommets opposés.

Sur la configuration spatiale des composés du type  $R_2PX_2$ ,  $R_2AsX_2$ ,  $R_2SbX_2$ , et  $R_2BiX_2$ ; JENSEN K. A. (*Z. anorg. Chem.*, 1943, 250, 257-267). — La polarisation moléculaire des composés  $(C_2H_5)_2SbCl$ , et  $(C_2H_5)_2BiCl$ , en solution benzénique est indépendante de la température; ces corps possèdent donc un moment de dipôle nul, en accord avec l'hypothèse que la configuration de la molécule est celle d'une pyramide triangulaire double.

Lorsque des composés de ce type possèdent un moment de dipôle nul, leur polarisation atomique est grande; ceci explique que les liaisons entre l'atome central et les atomes d'halogène soient fortement polaires.

Le composé  $(C_2H_5)_2Sb(OH)_2$ , a également un moment de dipôle nul tandis que le nitrate  $(C_2H_5)_2Sb(NO_3)_2$ , a un moment de dipôle égal à 3,26; le spectre Raman du pentachlorure d'antimoine conduit à lui assigner la configuration de la double pyramide triangulaire.

Par ailleurs le chloriodure de pyridine  $C_5H_5NClI$  a un moment de dipôle égal à 8,20.

Moments de dipôle des isologues supérieurs des sulfoxydes et des aminoxydes; JENSEN K. A. (*Z. anorg. Chem.*, 1943, 250, 268-276). — Les isologues supérieurs des sulfoxydes et des aminoxydes, c'est-à-dire les selenoxydes, telluroxydes, phosphinoxydes et arsinoxydes tels que  $(C_2H_5)_2SeO$ ,  $(C_2H_5)_2PO$ ,  $(C_2H_5)_2AsO$ , ont des moments de dipôle très élevés, ce qui en fait des composés à liaisons semipolaires. Il en est de même pour les corps de formules :  $(C_2H_5)_2PS$ ,  $(C_2H_5)_2PSe$ ,  $(C_2H_5)_2PNC_2H_5$ , et  $(C_2H_5)_2SbS$ . Les hydrates de triphényl phosphinoxyde et de triphénylarsinoxyde ont des moments de dipôle encore plus élevés que les oxydes anhydres; l'eau qu'ils contiennent est donc liée à la molécule d'une façon très mobile.

Le composé  $(C_2H_5)_2As(OH)Cl$  a un moment de dipôle très élevé, égal à 9,2; sa structure s'explique par une formule de résonance dans laquelle le chlore n'est pas lié directement à l'arsenic. Par contre, le composé stibié correspondant  $(C_2H_5)_2Sb(OH)Cl$  a un moment faible égal à 2,96; dans celui-ci le radical hydroxyle et l'atome de chlore sont liés directement à l'atome central.

Sur la chimie des composés organo-métalliques du plomb et de l'étain; JENSEN K. A. et CLAUSON-KAAS N. (*Z. anorg. Chem.*, 1943, 250, 277-286). — Par des mesures magnétochimiques, d'après la méthode de Freed et Kasper, on a étudié la décomposition de l'hexacyclohexyl-diplombane  $(C_6H_{11})_2Pb-Pb(C_6H_{11})_2$ , en solution à 0,5-1 0/0 dans le benzène et le chloroforme. La dissociation en tricyclohexylplomb  $(C_6H_{11})_2Pb$  ne dépasse pas 10 0/0. Ceci est en contradiction avec les mesures cryoscopiques qui indiquent un degré de dissociation plus élevé.

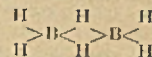
Le diphenylétain est diamagnétique; il a un moment de dipôle fini. Étude de la structure de la molécule et du mécanisme de la polymérisation.

Formation d'essaims de dipôles. III. Formation d'essaims de dipôles et polarisation diélectrique; HARTMANN H. (*Z. phys. Chem. B*, 1942, 53, 37-48). — En généralisant la théorie de la formation d'essaims de dipôles pour le cas où existe un champ électrique extérieur, on établit une loi limite relative à la variation de la polarisation moléculaire avec la concentration dans les solutions du 2<sup>e</sup> groupe (celles où l'on admet la formation d'essaims de dipôle et non d'associations stochiométriques). Discussion des idées de K. L. Wolf sur les solutions du 2<sup>e</sup> groupe (*Z. phys. Chem. B*, 1941, 49, 43). — IV. Fonctions thermodynamiques de solutions polaires — non polaires, du 2<sup>e</sup> groupe, à plusieurs constituants polaires. (Id. *Ibid.*, 1942, 53, 49-53). — Calcul pour les solutions considérées, des forces du champ de structure, du potentiel thermodynamique, de la partie électrostatique de l'énergie interne et des coefficients d'activité. — V. Formation d'essaims de dipôles et cinétique des réactions. (Id. *Ibid.*, 1942, 53, 54-60). — Calcul des effets de la formation d'essaims de dipôles sur les réactions bimoléculaires entre substances polaires du 2<sup>e</sup> groupe en solution. On étudie les variations de la constante de vitesse suivant la composition des solvants mixtes formés de liquides polaires et de liquides non polaires. On peut ainsi, par la mesure de l'influence de tels solvants, déterminer les constantes moléculaires de l'état de transition.

Chromatographie inorganique. VI. Spectres d'absorption d'ions adsorbés; SCHWAB G. M. et ISSIDORIDIS A. (*Z. phys. Chem. B*, 1942, 53, 1-19). — On mesure au moyen d'un appareillage spécial les spectres d'absorption, en lumière réfléchie, de couches d'ions inorganiques colorés ( $Cu^{++}$ ,  $Cr^{+++}$ ,  $Ni^{++}$ ,  $O_4U^{++}$ ), adsorbés sur alumine, et on les compare aux spectres d'absorption des sels, hydroxydes et spinelles (aluminates) correspondants. Les déplacements et changements d'intensité des bandes montrent que l'état des ions dans les couches adsorbées se rapproche, non de celui des aluminates, mais de son état dans des sels basiques, état intermédiaire entre celui des ions en solution et celui des hydroxydes. Dans les couches de nitrate d'uranyle adsorbées existe une combinaison d'urane tétravalent formée photochimiquement.

Études sur l'effet Raman. CXXXIX. Sur la structure du diborane; WAGNER J. (*Z. phys. Chem. B*, 1943, 53, 85-95). — Le

spectre Raman du diborane est mieux interprété, et son spectre d'absorption infra-rouge l'est au moins aussi bien, si on admet une structure du type éthylène, à symétrie  $D_{2h}$ , telle que :



(le cycle quadrangulaire étant perpendiculaire au reste de la molécule) plutôt qu'une structure du type éthane  $H_2B.BH_2$ , à symétrie  $D_{2h}$  ou  $D_{3h}$ . Il y aurait ainsi analogie avec les structures les plus vraisemblables des dimères de l'aluminium-triméthyle et des trihalogénures d'aluminium.

Une méthode précise, par refroidissement, pour la détermination absolue et relative de la variation des chaleurs spécifiques vraies des métaux avec la température; KNAPPWOST A. (*Z. Electrochem.*, 1943, 49, 1-6). — L'échantillon métallique cylindrique chauffé est placé dans l'axe d'une cellule de refroidissement en aluminium contenant un gaz (air ou  $H_2$ ) sous pression réduite (60 à 70 mm Hg). L'espace annulaire occupé par le gaz a une faible épaisseur (environ 0,2 cm). Ces diverses conditions sont telles que l'enlèvement de chaleur par le gaz se fasse presque uniquement par conductibilité du gaz, l'influence de la convection et celle du rayonnement étant ainsi réduites au minimum. La cellule de refroidissement est dans un mélange eau-glace à 0°, fortement agité. On suit la variation de la température indiquée par un élément thermoélectrique placé dans une perforation axiale de l'échantillon métallique.

Sur la viscosité de mélanges de hauts polymères linéaires; BROSER W. et KRUGER H. E. (*Kolloid Z.*, 1942, 100, 327-331). — A partir des relations connues entre la viscosité des substances à haut poids moléculaire et leur poids moléculaire, on établit une règle de mélange dont la forme générale est applicable aux solutions et aux mélanges fondus. Dans le cas des solutions notamment, cette règle, appliquée à la relation de Staudinger entre  $[\eta]$  et  $m$ , contient comme cas particulier la règle de mélange de Philippoff (*Ber.*, 1937, 70, 836). De même, on établit une règle de mélange applicable spécialement aux mélanges fondus de hauts polymères linéaires, qui est une forme plus générale de la règle de Flory (*J. Am. Chem. Soc.*, 1940, 62, 3113).

Influence de l'agrégation (formation de micelles) sur la valeur de la viscosité; PHILIPPPOFF W. (*Kolloid Z.*, 1942, 100, 320-327). — Sur un certain nombre d'exemples (savons et autres substances à longues molécules polaires, matières colorantes, caséine), on montre que l'agrégation conduit, par modification du facteur de forme, à une augmentation maximum de  $[\eta]$  dans le rapport de 1 à 2,5 environ. Son influence sur la viscosité est donc relativement faible.

Sur les relations entre la viscosité de solutions de nitrocellulose et le degré d'estérification; WANNOW H. A. (*Kolloid Z.*, 1943, 102, 29-34). — Les nitrocelluloses dont la teneur en azote est la plus élevée ont la viscosité la plus forte. On n'avait pas

encore pu établir de relation quantitative entre viscosité et degré d'estérification car les mélanges nitrants employés provoquent une dégradation et par suite un abaissement de la viscosité. Par contre, avec des mélanges nitrants phosphoriques, on a pu nitrer la cellulose sans dégradation. On constate que l'influence du degré d'estérification (teneur en N) sur la viscosité est plus importante que celle du degré de polymérisation (longueur de chaîne).

**Sur une modification cristalline se formant à partir de l'état polymère réversible de sels de N-N'-diéthylpseudoisocyanine;** HOPPE W. (*Kolloid Z.*, 1942, 101, 300-305). — En concentrant par évaporation à la température ordinaire les solutions aqueuses colloïdales des polymères réversibles des sels de pseudoisocyanines N-substituées, on obtient des gels puis des solides, dont l'examen roentgenographique révèle, à partir d'une concentration  $20 \cdot 10^{-3} M$ , une structure de poudre cristalline (modification 1) qui reste la même jusqu'à séchage complet et se transforme ensuite spontanément avec le temps, plus vite par chauffage à 70°-80°, en une modification 2, identique aux cristaux qu'on obtient directement par cristallisation de solutions alcooliques des sels monomères. La stabilité de la modification 1 varie avec l'anion, elle décroît des sulfates aux fluorures, chlorures, bromures et iodures. Ces modifications 1 sont orientables par courant dans un tube capillaire ou frotté entre deux verres; elles prennent alors une structure de fibres.

**Processus superficiels lors de la transformation des halogénures d'argent les uns en les autres;** SCHWAB G. M. (*Kolloid Z.*, 1942, 101, 204-209). — Dans les solutions de bromures, ClAg forme des cristaux mixtes, ClAg-BrAg, qui se transforment ensuite en BrAg, et représentent un état intermédiaire dont l'instabilité se reconnaît sur les diagrammes Roentgen. Ceux-ci montrent d'autre part que l'introduction de BrAg dans des solutions de chlorures forme des cristaux mixtes stables. Ceux-ci s'accroissent parallèlement à l'orientation du réseau de BrAg bien qu'ayant une constante de réseau plus petite. L'introduction de BrAg dans les solutions de ClH donne les mêmes résultats, et il se produit aussi des cristaux de ClAg orientés par ceux de BrAg, ce qui est impossible par voie sèche.

**Sur les images données à un microscope électronique par les couches réactionnelles fines sur des cristaux de fumées d'oxydes métalliques;** Von ARDENNE M. et BEISCHER D. (*Kolloid Z.*, 1943, 102, 127-131). — Sur les cristaux de fumée de OMg conservés à l'air, on observe au microscope électronique des formations à structure lamellaire, constituées par du carbonate basique formé par réaction de OMg avec l'air. Sur des cristaux de OZn, on observe des couches analogues, mais elles sont attribuables, non à une réaction avec CO, ou NH<sub>3</sub>, mais vraisemblablement à des substances étrangères volatilisées puis condensées sur l'oxyde, pendant l'irradiation électronique.

**Eau de « gélification » typique dans des systèmes de cristaux salins purs;** KOLAROW N. (*Kolloid Z.*, 1943, 102, 142-144). — La teneur en eau des cristaux frais de ClNa et ClK diminue par conservation à la température ordinaire. Pour des cristaux préalablement chauffés (à 400° ou à 150°), la quantité d'eau absorbée ou perdue

**Caractérisation de solutions de substances organiques par leur viscosité;** STAUDINGER H. (308° communication sur les composés macromoléculaires), (*Z. Elektrochem.*, 1943, 49, 7-16). — Rappel des définitions de la viscosité relative de solutions, de la viscosité spécifique, de l'indice de viscosité, ainsi que des relations de cet indice avec la concentration, dans les divers cas : substances dissoutes à faible

### PHYSIQUE CRISTALLINE

très lentement à la température ordinaire (dans les conditions précédemment indiquées. *Kolloid Z.*, 1940, 90, 28), est plus forte pour les cristaux chauffés à 400° que pour ceux qui l'ont été à 150°. Cette quantité d'eau liée en système bivalent varie, dans les deux cas, d'une façon réversible.

**Les processus de transformation et de réaction avant et pendant la formation de spinelle de zinc et de fer à partir de carbonate basique de zinc et d'hydroxyde de fer  $\gamma$ .** III. Le comportement thermique de l'hydroxyde de fer  $\gamma$  « indicé » et de son mélange stœchiométrique avec le carbonate basique de zinc; SCHRÖDER W. (*Z. Elektrochem.*, 1943, 49, 38-55). — On chauffe progressivement OFeOH  $\gamma$  « indicé » au radiothorium et on suit la variation du pouvoir d'émission. L'hydroxyde  $\gamma$  recristallise à 150° et perd son eau adsorbée, à 100° (eau superficielle) et à 130° (eau de capillarité). La dissociation (déshydratation) commence à 150° et est maximum à 250°. L'eau libérée est partiellement retenue par adsorption jusque vers 275°. L'oxyde O<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub> $\gamma$  recristallise au-dessus de cette température. Entre 400° et 450°, il se transforme en O<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub> $\alpha$ . La courbe de pouvoir d'émission pour le mélange stœchiométrique de l'hydroxyde de fer  $\gamma$  « indicé » avec le carbonate basique 2 CO<sub>2</sub>. 5 OZn. 4 OH, est parallèle à celle de l'hydroxyde jusque vers 700°. La formation de spinelle est rapide au-dessus de 700°. La température de fusion est environ 1720°.

**Les « permutoïdes »;** KAUSKY H. (*Kolloid Z.*, 1943, 102, 1-14). — En partant de l'étude du siloxène Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O, et de ses dérivés, on définit les permutoïdes, comme des structures plus ou moins ordonnées résultant d'un arrangement en chaînes à une dimension ou en réseaux à 2 ou 3 dimensions dont le squelette permet, grâce à la perméabilité aux gaz et aux liquides, des réactions d'échange avec les groupes réactionnels du réseau. Les permutoïdes peuvent résulter de la dégradation de réseaux cristallins lamellaires ou fibreux. Leurs possibilités de modifications sont, par essence, très étendues, tant par adsorption que par réactions chimiques. On a étudié quantitativement l'adsorption par le siloxène et l'influence des substituants sur l'adsorption moléculaire. Les réactions chimiques sont souvent très rapides et stœchiométriques. Celles qui sont déclenchées par la lumière ou des réactions d'excitation se propagent en général rapidement dans les chaînes élémentaires ou le réseau (halogénations, oxydations explosives du siloxène). Le noyau cyclique du siloxène est un chromophore, les groupes OH, NH<sub>2</sub>, jouant le rôle d'auxochromes. La notion de permutoïdes peut être élargie à des réseaux où les substitutions ou modifications intéressent divers points irrégulièrement distribués dans le réseau, la composition étant alors individuellement variable d'un permutoïde à un autre. On appelle ces structures des « permutoïdes individuels ». Un exemple est fourni par le « silicon »,

derivant du siloxène par une oxydation remplaçant certaines liaisons Si—Si par des liaisons Si—O—Si.

**La structure dispersée des systèmes solides et son fondement thermodynamique.** — X. BALAREW D. (*Kolloid Z.*, 1942, 101, 47-52). — Les bases de la théorie de l'auteur sont confirmées par les résultats de l'étude cinétique de la réaction de plaquettes d'argent et de vapeur d'iode, par les modifications de l'activité catalytique de divers catalyseurs solides de la décomposition de O<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (bioxyde de manganèse, Ag en poudre), par l'étude de la croissance des germes cristallins lors de la cristallisation de solutions sursaturées de PO<sub>4</sub>HNa<sub>3</sub>, de BrNa, 2OH. XI. BALAREW D. et KOLAROW N. (*Ibid.*, 1942, 101, 277-296). — Lors de l'agglomération de poudres cristallines par chauffage, les courbes température/poids indiquent qu'une température définie d'agglomération peut être déterminée. Cette température varie beaucoup avec les traitements préalables subis par le système cristallin. Pour une même poudre saline, on a observé des différences atteignant jusqu'à 215°. Les phénomènes d'agglomération par chauffage appuient la théorie de l'auteur sur la structure des cristaux réels, sur le processus de fusion et sur les réactions dites « à l'état solide ». Ils confirment que les parties superficielles d'un système de cristaux réels ne constituent pas une structure cristalline typique et que, au-dessus du zéro absolu, elles sont plus ou moins « fondues ». — XII. BALAREW D. (*Ibid.*, 1942, 101, 167-169). — La mesure de la perte d'eau par chauffage de dépôts d'argent obtenus électrolytiquement avec des vitesses de dépôt différentes montre qu'ils ont une structure de « conglomérats d'accroissement ». Par mesure des tensions de chaînes formées de dépôts électrolytiques d'argent fraîchement ou anciennement obtenus, on montre que la tension de décomposition d'un sel dissous dans l'eau dépend de la structure de la cathode en tant que « système de cristaux réels ».

**Sur la précipitation cristalline d'amidon à partir de solutions dans des mélanges de solvants;** WIEGEL E. (*Kolloid Z.*, 1943, 102, 145-154). — Par chauffage d'amidon de pomme de terre dans des mélanges eau-alcool éthylique, on constate un pouvoir dissolvant optimum pour les mélanges à 30-35 0/0 d'alcool. Par refroidissement, on obtient des fractions précipitées dont la nature cristalline, parfois visible, par l'anisotropie des formes observées au microscope, est indiquée par des diagrammes Roentgen très caractérisés et par une double réfraction. Des fractions analogues ont été obtenues dans d'autres mélanges de solvants, en particulier les alcools n-butyle et isopropyle aqueux, le dioxyane aqueux. Ces fractions, redissoutes dans l'eau, donnent par refroidissement des formes de reprécipitation filamenteuses, en grande partie amorphes.

**Sur la forme et la mobilité de la molécule de cellulose;** HERMANS P. H.

(*Kolloid Z.*, 1943, 102, 169-180). — En utilisant les valeurs des distances atomiques, des angles valentiels et des rayons d'action des atomes, on établit que les dimensions de la cellule fournies par les diagrammes Röntgen correspondent à des chaînes dans lesquelles les restes glucosidiques successifs ont une inclinaison spatiale légère (au lieu d'être parallèles). Dans les agrégats de chaînes, les chaînes successives doivent avoir, dans la direction de l'axe *c*, des polarités alternées et deux chaînes successives doivent présenter un décalage des cycles glucosiques dans la direction de l'axe *a*. Une mobilité angulaire autour des ponts oxygène glucosidique peut être admise, ainsi qu'un passage des cycles glucosiques de la forme « en chaise » à la forme « en lit ». Il en résulte la possibilité de formes coudeuses ou enroulées. Les températures de transformation relativement basses des dérivés celluloseux s'accordent avec de telles possibilités de déformation.

**Étude de fibres de cellulose au microscope électronique;** HAMANN A. (*Kolloid Z.*, 1942, 100, 248-254). — Un nouveau procédé de préparation d'échantillons d'hydrate de cellulose permet de déterminer la localisation de l'irradiation électronique sur une fibre. Les structures analogues à des mousses, décrites par Ruska (*Kolloid Z.*, 1940, 92, 276) ne sont que des apparences secondaires résultant de l'action du rayonnement électronique. Elles dépendent, non de la nature et de la fabrication de la fibre, mais des conditions d'action des électrons. Elles ne constituent pas, d'ailleurs, un état final. La prolongation d'un rayonnement intense aboutit à une destruction de la structure de la fibre, par perte de substance. La résistance mécanique de la fibre est rendue nulle, même pour un dosage modéré de rayonnement. La modification de la cellulose par le rayonnement électronique correspond à une transformation chimique aboutissant au levoglucosane. Ces processus ont été en partie cinématographiés.

**Remarque au sujet de la discussion sur la microscopie électronique de la fibre de cellulose;** FREY-WYSSLING A. (*Kolloid Z.*, 1942, 100, 304-305). — Mise au point relative aux références faites aux idées de l'auteur dans l'article de W. Wergin (*Kolloid Z.*, 1942, 98, 131).

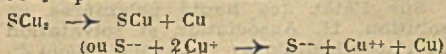
**Discussion sur la microscopie électronique de la fibre de cellulose;** WERGIN W. (*Kolloid Z.*, 1942, 100, 436-437). — Réponse à la remarque de A. Frey-Wyssling (*Kolloid Z.*, 1942, 100, 304).

**La réaction entre solution d'hydroxyde métallique et fibre de cellulose. IV. Étude röntgengraphique des changements du réseau cristallin d'hydrate de cellulose en fibre, régénérée de solutions de cellulose naturelle;** SCHRAMKE W. et SUCCOLOWSKY O. (*Kolloid Z.*, 1942, 100, 299-303). — Les réactions des alcali-celluloses dérivant de cellulose régénérée sont du type des réactions hétérogènes. Les diagrammes mixtes de rayons X observés dans le domaine des concentrations élevées en alcali avec les fibres naturelles ne se présentent plus dans ce cas. Des formes intermédiaires telles que l'alcali-cellulose V n'existent pas (ou bien sont très difficiles à déceler). On attribue ce fait à la diminution de la molécule de cellulose et à celle des agrégats cristallins. Il en est de même du fait que, entre les concentrations en soude de 10 0/0 et 2 0/0, les 2 transformations possibles de l'alcali-cellulose II sont très difficilement séparables.

**Contribution au problème de la structure de la fibre de laine;** ELÖN E., NOWORNY H. et ZAHN H. (*Kolloid Z.*, 1942, 100, 283-298). — Les crins de chevaux donnent, par dégradation au moyen de la trypsine, des microfibrilles allongées, état intermédiaire entre la fibre primitive et les cellules en fuseau. Les cellules en fuseau séparées par pulvérisation de la laine de mouton à la température de l'air liquide montrent au microscope électronique des lignes transversales représentant les angles de cassure en éléments de structure encore plus petits. Les parties cornées de la peau et les tendons des animaux présentent une structure laminaire des chaînes polypeptidiques analogue à celle de la kératine. Les liaisons entre les éléments de structure de la kératine sont de plusieurs natures et ont des capacités réactives très différentes. La réduction de la laine par l'acide thioglycolique, sa réaction avec le nitrate mercurique sont des réactions spécifiques de scission des liaisons cystine. La principale réaction spécifique de scission des liaisons peptidiques est l'action des acides non oxydants. La plupart des autres réactions ne sont pas spécifiques d'un genre particulier de liaisons. O<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, l'eau chaude, les métaux (Hg, Cd) agissent à la fois sur les liaisons cystine et sur les groupes azotés. Il est en général impossible d'estimer la résistance mécanique et les altérations mécaniques de la fibre par le nombre des liaisons S-S intactes.

**Sur les relations entre la structure des polyamides et celle de la fibre de la soie;** BRILL R. (*Z. phys. Chem. B.*, 1943, 53, 61-74). — Sur la base des données röntgengraphiques les plus récentes, un nouveau calcul de la distance des chaînes des polypeptides dans la direction des ponts hydrogènes formés entre CO d'une chaîne et NH d'une autre donne la valeur 4,77 Å, très voisine de 4,83 Å trouvée comme distance des chaînes des polyamides. La comparaison des diagrammes röntgen de polyamides (polymères de l'acide  $\omega$ -aminocaprolique et polyamides d'hexaméthylène diamine et de l'acide adipique) avec ceux de la fibre de la soie, étirée ou non indique une analogie de structure et permet une interprétation des diagrammes de la fibre et de la kératine de la laine, suivant laquelle les chaînes en zigzag sont sensiblement dans un même plan avec les liaisons hydrogène intermoléculaires.

**Sur la théorie de la genèse des fibres. I.;** OSTWALD W. (*Kolloid Z.*, 1943, 302, 35-60). — On distingue les diverses possibilités stériques de formation de fibres, conduisant à des fibres massives, à des fibres creuses, etc., par translation de germes en disque ou en anneau, les processus physicochimiques possibles (condensation, déformation, dissolution, dispersion) et les 2 modes de croissance, par la pointe ou par la base. Sur l'exemple des « poils » d'argent formés par la réaction  $SAg_2 \rightarrow 2 Ag + S$  (ou  $S + 2 Ag^+ = S + [2 Ag^+ + 2 e]$ ), on étudie les facteurs de la genèse des fibres : I. Nature du processus formant la matière des fibres; II. Mobilisation de cette matière « nutritive », grâce à la grande mobilité de l'ion  $Ag^+$  dans le réseau de  $SAg_2$ , à 400°-500°; III. Processus fournissant l'énergie nécessaire; IV. Vecteurs dirigeant le transport de la matière nutritive; V. Physicochimie de l'accroissement basal, facilité par la diminution de volume correspondant au passage de  $SAg_2$  (constante de réseau 4,88 Å) à  $Ag$  (constante de réseau 4,07 Å). La formation de « poils » de cuivre à partir de  $SCu_2$  repose sur la réaction :



**II. Sur la genèse de fibres creuses;** OSTWALD W. (*Kolloid Z.*, 1943, 102, 181-199). — Les fibres creuses peuvent se former à partir de germes annulaires ou de germes en « bulles ». Elles comprennent les types : ouvert, fermé, à cloisons fermées, à cloisons ouvertes. Leur croissance peut être basale, apicale ou intermédiaire. Les fibres de  $(HO)_2Al$  se forment vraisemblablement, suivant l'équation  $2 Al + 6 OH_2 (vapeur) = 2 (HO)_2Al + 3 H_2$ , sur des germes annulaires formés par la ligne de contact des 3 phases  $Al$ , air,  $Hg$ , des gouttelettes dispersées à la surface. Les atomes  $Al$  migrent à travers le mercure et s'oxydent à sa surface, formant la membrane d'un germe en bulle. On détermine les sources de l'énergie nécessaire à la croissance, les forces qui la dirigent. La formation de fibres cloisonnées peut être due à la pression de  $H_2$  formé qui provoque la rupture de la membrane lorsqu'elle a acquis une certaine épaisseur. On développe de même une théorie de la formation des fibres osmotiques (végétations de silicates) à partir de germes en bulles.

**L'état liquide. I. Diagrammes du frottement interne des systèmes à deux phases;** TRAUTZ M. (*Kolloid Z.*, 1942, 100, 405-424). — Article théorique de critique des représentations graphiques faites précédemment (diagrammes des pressions, des températures, des densités, en particulier en relation avec la viscosité). Établissement de diagrammes plus symétriques, en particulier par changement des variables (par exemple  $1/\eta$  au lieu de  $\eta$ , etc.).

**Le coefficient de diffusion propre et la viscosité de liquides monoatomiques;** SCHAEFER K. (*Kolloid Z.*, 1942, 100, 313-320). — En utilisant la relation entre la diffusion  $D$  et le carré moyen  $\bar{x}^2$  du déplacement des particules :  $D = \bar{x}^2/2t$ , on calcule  $D$  dans l'hypothèse de liquides ayant une structure type simple dite « structure à vides » (Lochermodell), puis les valeurs de  $D$  et de la viscosité  $\eta$  pour les liquides monoatomiques, en fonction des caractéristiques physiques et thermodynamiques. Les résultats expérimentaux pour les métaux monoatomiques s'accordent bien avec les formules. Une généralisation des formules au cas de molécules polyatomiques sphéroïdales donne des valeurs trop fortes pour la viscosité.

**Relations entre la tension superficielle et la structure des verres fondus;** DIETZEL A. (*Kolloid Z.*, 1942, 100, 368-380). — Des idées actuelles sur l'arrangement des ions à la surface de cristaux de sels, on déduit que la valeur du degré  $f$ , indiquant dans quelle mesure la coordination est incomplète à la surface d'une substance fondue, est vraisemblablement voisine de 0,2, indépendamment de l'indice de coordination. Le calcul de la tension superficielle  $\sigma$  a pu être effectué pour des séries de sels d'un même anion.  $\sigma$  diminue alors linéairement en fonction du rayon du cation. La position relative des droites correspondant à divers anions indique l'influence de la polarisabilité de l'anion sur la tension superficielle. Pour les verres, le « facteur d'influence »  $F_0$  de chaque oxyde sur la tension superficielle varie avec  $r/z$  ( $r$  = rayon,  $z$  = valence du cation) de sorte que la courbe représentative est composée d'une droite ascendante correspondant aux cations formant dans le verre des complexes anodiques et d'une droite descendante correspondant aux cations purs. Les valeurs de  $F_0$  étant très faibles pour les alcalis, et même négatives pour OPb sont attribuées à une concentration superficielle des ions correspondants. L'introduction

d'anions étrangers ( $S^{--}$ ,  $F^-$ ,  $OH^-$ ) abaisse la tension superficielle. On a cherché dans quelle mesure sont valables pour les verres les relations de Cantor et de Ramsay et Shields entre  $\sigma$  (ou  $\frac{d\sigma}{dT}$ ) et le coefficient de dilatation.

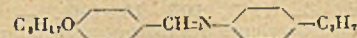
Les états excités de la molécule d'éthylène; HARTMANN H. (*Z. phys. Chem. B.*, 1943, 53, 96-102). — Calcul, au moyen des procédés d'approximation de la mécanique quantique, de l'état fondamental et des deux premiers états excités de la molécule d'éthylène. La bande d'absorption de plus grande longueur d'onde correspond, d'après les résultats de ces calculs, à une différence de 6,61 eV entre termes, alors que la valeur expérimentale correspondante est 6,48 eV.

Remarques sur le calcul des équilibres chimiques en système gazeux à l'aide des équations de Nernst ou en partant des entropies; application à divers équilibres et plus spécialement à celui de l'oxyde d'azote; BRINER E. (*Helv. Chim. Acta*, 1942, 25, 1515-1527). — En comparant les formules de Nernst relatives aux constantes d'équilibre et les formules établies sur la considération des entropies, on remarque que les entropies de vaporisation, qui jouent un rôle important dans ces dernières formules, correspondent aux constantes chimiques figurant dans les formules de Nernst, où elles sont calculées à partir des coefficients de Trouton. Cela explique les concordances satisfaisantes, au moins pour l'ordre de grandeur, trouvées en calculant les conditions d'équilibre par les deux méthodes, sur divers exemples (concentrations maxima d'équilibre de corps endo-

thermiques, tels que ON et O, et températures correspondantes). La méthode de Nernst, sous la forme simplifiée de l'équation approchée, peut donc continuer à rendre des services en donnant une première approximation, notamment lorsqu'on manque des données nécessaires au calcul par la méthode des entropies. (Français.)

Fonctions thermodynamiques de quelques molécules et radicaux qui interviennent dans les mécanismes de combustion. Appendice : Compléments à la documentation : « Physique spectrale et thermodynamique »; ZEISE H. (*Z. Electrochem.*, 1942, 48, 693-714). — On calcule statistiquement, pour le domaine de températures de 298° K à 1500° K, les fonctions thermodynamiques —  $(G^\circ - E^\circ)/T$ ,  $(H^\circ - E^\circ)/T$  et  $S^\circ$  de molécules ou radicaux  $CH_2$ ,  $CH_3$ ,  $HCOOH$ ,  $CH_2OH$  et  $O_2H$ , pour l'état de gaz parfait. Pour  $CH_2OH$ , la valeur de la barrière intérieure de potentiel correspond à 1920 cal par molécule-gramme. Pour cette molécule et d'autres, la valeur de la capacité calorifique  $C_p^\circ$  est calculable par développement en série de la fonction  $(H^\circ - E^\circ)/T$ , plus rapidement que par les relations statistiques et les données moléculaires.

Appendice : Données nouvelles concernant  $H_2$ ,  $OH$ ,  $HD$ ,  $GeH_4$ ,  $CO$ ,  $O_2C_2$ ,  $H.CO.H$ ,  $D.CO.H$ ,  $Cl_2CO$ ,  $Cl_2CS$ ,  $CH_3.CHO$ ,



on a isolé 4 modifications visqueuses, à structure cristalline régulière, anisotropes.

$CH_3$ ,  $COOH$ ,  $CH_2$ ,  $CH_3$ ,  $CN$ ,  $C_2N_2$ ,  $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$ ,  $NH_3$ ,  $Cl_2SO_2$ ,  $CH_3NO_2$ ,  $NO.O.CH_3$ ,  $NO_2.CH_3$ .

Recherches sur la vaporisation du calomel aux basses températures; NEUMANN K. (*Z. phys. Chem. A*, 1942, 194, 284-300). — Grâce à l'emploi de la balance de torsion, on peut déterminer les tensions de vapeur du calomel aux basses températures (65° à 100° C.) ainsi que le poids moléculaire à l'état gazeux (= 236). L'interprétation thermodynamique des courbes de tension de vapeur fournit une indication indirecte d'une dissociation en Hg et  $Cl_2Hg$ . Calcul approximatif des valeurs (très faibles) des coefficients de vaporisation et de leur variation avec la température.

Sur les systèmes formés par le chrome avec le tungstène et le molybdène; KUBASCHEWSKI O. et SCHNEIDER A. (*Z. Electrochem.*, 1942, 48, 671-674). — Les examens microscopiques et radiographiques montrent que Cr, du moins aux températures élevées, forme avec W et avec Mo des séries sans discontinuité de cristaux mixtes. La variation des constantes de réseau avec la proportion atomique des 2 métaux de chaque système s'écarte de la variation linéaire, dans un sens correspondant à un élargissement du réseau. Les deux systèmes comportent un minimum de point de fusion: 1720° C. pour 30 0/0 de W en poids et 1700° C. pour 25 0/0 en poids de Mo.

#### PHOTOCHEMIE. PHOTOGRAPHIE

Sur l'émission électronique de gélatines colorées phosphorescentes sous l'action de la lumière dans un champ électrique; GOMBAY L. (*Kolloid Z.*, 1942, 101, 157-160). — On étudie l'émission de gélatine colorée à la rhoduline orange N

soumise, dans des champs électriques homogènes, au rayonnement d'une lampe de quartz. L'émission est proportionnelle à l'épaisseur de la couche. Elle augmente avec la concentration en colorant. L'échauffement de la couche produit une forte augmentation

du courant de saturation mesuré. Ces résultats sont rattachés aux faits analogues relatifs aux substances phosphorescentes cristallisées.

#### SOLUTIONS. MÉLANGES LIQUIDES

propriétés observées des solutions et celles des solutions idéales.

Sur l'état des hauts polymères en solution; MEYER K. H. et VAN DER WYK A. (*Kolloid Z.*, 1942, 101, 52-58). — On cherche à reconnaître la formation de produits de solvation et d'association par l'étude des phénomènes thermiques de dissolution, en partant des faits connus relatifs aux substances de faible poids moléculaire. Ces phénomènes thermiques dépendent des concentrations et de la température, non seulement en grandeur mais aussi en signe, de sorte qu'on ne peut classer les systèmes en endothermiques et exothermiques. Les polymères en chaînes linéaires, et non les polymères à forme globulaire présentent des propriétés anormales: leurs solutions, même très diluées, se comportent comme un feutrage de filaments flexibles et non comme des suspensions de particules libres ou des solutions de molécules libres.

Sur l'état des hauts polymères en solution. II. Association et solvation de l'acétylcellulose; TAKEI M. (*Kolloid Z.*,

1942, 101, 129-135). — On détermine, pour des solutions d'acétylcellulose dans divers solvants, les constantes  $a$  et  $k$  des relations entre la viscosité et la concentration, mises sous la forme:  $\eta_r = \left(1 + \frac{[\eta]c}{8}\right) \frac{1}{[\eta]'} = ac + \frac{1}{k}$  où  $\eta_r$  = viscosité relative,  $c$  = concentration (en g pour 100 g),  $[\eta]'$  = constante de Philippoff-Hess. On étudie les variations de  $a$  et  $k$  suivant les valeurs prises pour divers solvants par la fonction  $\mu^2/\epsilon\sigma$  ( $\mu$  = moment dipolaire,  $\epsilon$  = constante diélectrique,  $\sigma$  = tension superficielle), qui joue un rôle important dans la formation des solutions colloïdales. L'état de l'acétylcellulose en solution, aux points de vue association et solvation est différent suivant les solvants. On étudie, dans les mélanges d'un solvant et d'un non solvant, polaire ou non, la variation de  $a$  et de  $h$  en fonction de la proportion des deux liquides

« Épaississement », état moléculaire et solvation (Proposition de normalisation); FROMM H. (*Kolloid Z.*, 1943, 102; 86-90). — On propose d'appeler « épaississement » (Zähigung), l'augmentation de la viscosité avec la concentration d'une



série de solutions, et on définit, par les formules exprimant en fonction de la viscosité relative  $\eta_{rel}$  de la solution, de la concentration exprimée en volume ( $C_v$ ) ou en poids ( $C_p$ ) diverses grandeurs, ainsi que les valeurs limites vers lesquelles elles tendraient pour une concentration nulle et une pression d'écoulement ( $\tau$ ) nulle, en particulier un « indice principal d'épaississement » :

$$Z_v = \left[ \frac{\partial \eta_{rel}}{\partial C_v} \right]_{\tau=0}$$

une « valeur d'épaississement » :

$$Z = \left[ \frac{\partial \eta_{rel}}{\partial C_p} \right]_{\tau=0}$$

**Sur la théorie de la tension superficielle ; TEIGE K. (Kolloid Z., 1943, 102, 131-141).** — En admettant que l'abaissement de la tension superficielle d'une solution est proportionnel à la concentration du corps dissous à la surface, on établit une formule d'où il résulte que chaque molécule absorbée en surface abaisse la tension superficielle d'une quantité  $kT$ , ( $k$  = constante de Boltzmann). L'énergie superficielle libre d'un corps pur est, pour chaque molécule de surface  $2k(T_c - T)$  (où  $T_c$  est la température critique du liquide); des écarts à cette règle se présentant pour les liquides à molécules associées ou à molécules parallélipédiques. On doit supposer que, dans la couche superficielle des solutions aqueuses d'acides gras, les molécules d'acides sont associées. On discute une théorie relative aux solutions de substances sans activité superficielle, en relation avec leur constante diélectrique.

**Sur le frottement de glissement et la tension superficielle ; DUNKEN H., FREDENHAGEN I. et WOLF K. L. (Kolloid Z., 1942, 101, 20-30).** — On mesure, d'une part, le frottement de glissement lait sur lait en présence de solutions diminuant le frot-

tement, d'autre part les tensions superficielles, vis-à-vis du mercure, de ces solutions et des solvants correspondants. Les acides gras homologues, jusqu'à l'acide nonanoïque inclus, augmentent le frottement, comparativement au solvant seul (benzène, heptane, cyclohexane). Pour les concentrations très faibles en acides gras, le frottement et la tension superficielle présentent une anomalie caractéristique attribuée au fait que, dans ces solutions, les acides sont à l'état de molécules libres, alors que pour les concentrations moyennes ou élevées, ils sont surtout à l'état de molécules doubles.

**Mesure de l'activité superficielle de saponines ; RUYSSSEN R. (Kolloid Z., 1942, 101, 170-174).** — Une lamelle de platine verticale reliée à une balance affleure la surface de liquide sans y plonger. La précision est supérieure à 0,1 0/0. On mesure les tensions superficielles de saponine et de digitonine et leurs variations en fonction du temps. Elles atteignent des valeurs d'équilibre après 24 heures.

**Relation entre viscosité et concentration de systèmes colloïdaux dans des solvants organiques ; EILERS H. (Kolloid Z., 1943, 102, 154-169).** — La relation :

$$\eta_r = \left( 1 + \frac{2,5 V C_p}{2(1 - 1,35 V C_p)} \right)^2$$

où  $V$  est la voluminosité du corps dissous ou émulsionné et  $C_p$  le volume à l'état sec du corps dissous, exprimé en fraction du volume total, établie pour des particules sphériques égales, est valable pour les solutions où  $V$  ne varie pas avec  $C_p$  (solutions de résines phénoliques dans l'acétone). Dans les cas où la voluminosité varie avec  $C_p$ , la relation valable est :

$$\eta_r = \left( 1 + \frac{2,5 V C_p C_v}{2(1 - 1,35 V C_p C_v)} \right)^2$$

où  $V C_v$  est la voluminosité correspondant

à la concentration  $C_v$ . Si on considère le « gonflement » correspondant  $Q_{Cv} = V C_v^{-1}$ , on écrit :

$$\eta_r = \left( 1 + \frac{2,5(Q_{Cv} + 1)C_p}{2(1 - 1,35(Q_{Cv} + 1)C_p)} \right)^2$$

En appelant  $V_0$  et  $Q_0$  la voluminosité et le « gonflement » limite, pour une concentration nulle ( $Q_0 = V^{-1}$ ), et  $b$  la valeur de  $V C_p C_v$ , lorsque la « voluminosité » est égale à 1, on a :

$$V C_p C_v = \frac{b V_0}{C_p (V_0 - 1) + b} \quad \text{et} \quad Q_{Cv} = \frac{b - C_p}{Q_0 C_p + b}$$

Ces relations se vérifient bien pour beaucoup de solutions colloïdales de hauts polymères et en outre  $Q_0$  est proportionnel au poids moléculaire, dans chaque série de polymères homologues (polystyrènes, esters cellulose, caoutchouc, polyesters d'acide  $\omega$ -hydroxydécanoïque) ( $Q_0 = KM$ ). La grandeur  $b$  est, pour certaines solutions, indépendante de  $m$ ; pour d'autres, elle croît avec  $m$ , pour d'autres, elle diminue. Des écarts s'observent pour les valeurs élevées de  $V C_p C_v$ , et pour certaines solutions de carbures des caoutchoucs à bas poids moléculaire.

**La diffusion des solutions salines très concentrées ; exemple de la solution aqueuse de fluorure de potassium ; LAMM O. (Z. anorg. Chem., 1943, 250, 236-244).** — On a mesuré le coefficient de diffusion de diverses solutions aqueuses de fluorure de potassium à 20°. Ce coefficient  $D$  est défini par la relation de Fick :

$$dS = -Dq \frac{\partial c}{\partial x} dx$$

où  $\frac{\partial c}{\partial x}$  est le gradient de la concentration sur la distance  $x$  et  $ds$  la quantité de substance ayant diffusé pendant le temps  $dt$  à travers la surface  $q$ .

## ELECTROCHIMIE

**Nouveaux travaux sur l'hydratation des ions 1927-1942 ; MEYER K. A. G. (Kolloid Z., 1942, 101, 318-322).** — Revue de la documentation sur diverses méthodes de détermination de l'hydratation des ions : d'après le transport électrolytique de l'eau — par mesures d'activité à partir de données osmotiques, de dialyse, de tensions superficielles — calcul à partir de l'entropie des ions — calcul par des méthodes diverses (électrostriction, spectre d'absorption de l'eau, moments dipolaires).

**Contribution à l'étude des sulfates simples et doubles de quelques métaux de la série magnésienne. I. ; FEDOROFF B. (Ann. Chimie, 1941, 16, 154-214), II ; DEMASSEUX N. et FEDOROFF B. (Ibid., 1941, 16, 215-236).** — Etude comparative de quelques propriétés des sulfates simples de  $Mg^{++}$ ,  $Cu^{++}$ ,  $Ni^{++}$ ,  $Co^{++}$  d'une part  $Cd^{++}$ ,  $Zn^{++}$ ,  $Mn^{++}$ ,  $Fe^{++}$  d'autre part, et, des sulfates doubles de ces métaux avec  $K$ , en solution aqueuse à 25° C. et à l'état solide. Par la méthode polarographique on a déterminé les potentiels de dépôt cathodique et calculé par la formule de Nernst les coefficients d'activité stœchiométriques : les plus grandes valeurs sont atteintes par  $SO_4 K_2$ , les coefficients des autres sulfates sont inférieurs mais très voisins entre eux, ceux des sels doubles beaucoup plus faibles, surtout pour  $Ni$  et  $Co$ . Par la méthode conductimétrique on a déterminé : 1° les

conductibilités équivalentes : celles des sulfates doubles sont égales dans les solutions très étendues, inférieures dans les solutions plus concentrées, à la somme des conductibilités des sels simples composants ; 2° les degrés de dissociation : ils vont en décroissant pour les sulfates simples dans le sens  $K$ ,  $Mg$ , autres métaux, et sont voisins entre eux pour les sulfates doubles, sauf celui de  $(SO_4)_2 MgK_2$  qui est sensiblement plus fort ; 3° les constantes de dissociation : a) les courbes montrent que  $SO_4 K_2$  se comporte comme s'il était dissocié en  $SO_4^{--}$  et  $2 K^+$  pour les concentrations inférieures à 0,01  $n$  et en  $(SO_4)_2 K_2$  et  $K^+$  pour les concentrations égales et supérieures à 0,5  $n$ ; b) les sulfates simples sont dissociés en  $SO_4^{--}$  et  $Me^{++}$ , avec en plus vraisemblablement des molécules  $SO_4 Me$  non dissociées ; les constantes varient à peine avec les concentrations et décroissent dans le sens  $Fe$ ,  $Zn$ ,  $Mg$ ,  $Mn$ ,  $Cd$ ,  $Cu$ ,  $Ni$ ,  $Co$ ; c) les sulfates doubles ont des constantes un peu plus élevées que les sels simples correspondants ; ils sont dissociés en  $SO_4^{--}$ ,  $Me^{++}$  et  $K^+$  dans les solutions très diluées, comportent en solutions plus concentrées, outre ces ions, des molécules  $SO_4 Me$  et  $SO_4 K$ , et des ions complexes bivalents  $[(SO_4)_2 Me]^{--}$ , et en solutions encore plus concentrées des ions monovalents  $[(SO_4)_2 Me]K^+$  et des molécules  $(SO_4)_2 MeK_2$ ; 4° les forces ioniques : les plus grandes correspondent à  $SO_4 K_2$ , puis elles décroissent dans l'ordre  $Mg$ ,  $Zn$ ,  $Fe$ ,  $Mn$ ,  $Cu$ ,  $Co$ ,  $Ni$ ,  $Cd$

pour les sulfates simples ; elles sont très voisines entre elles pour les sulfates doubles, exception faite pour  $(SO_4)_2 MgK_2$ , qui a une force ionique un peu plus grande.

**Le potentiel  $Cu/Cu^{++}$  dans des solutions concentrées de sulfate de cuivre à diverses températures. II. ; MULLER F. et REUTHER H. (Z. Elektrochem., 1942, 48, 682-686).** — Une méthode spéciale simple permet de mesurer le potentiel d'électrodes de cuivre métallique par rapport à l'électrode de sulfate mercurieux, dans des solutions concentrées de  $SO_4 Cu$ , et de déterminer les coefficients de température correspondants. Il n'est pas nécessaire de prendre des précautions extrêmes contre l'accès de l'air. Le potentiel normal  $Cu/Cu^{++}$  est  $E_{25}^0 = 0,34 \pm 0,0003$  V.

**Sur le comportement polarographique de la lactoflavine. II. L'adsorption des produits de réduction et leur étude oscillographique ; BRDICKA R. (Z. Elektrochem., 1942, 48, 686-693).** — L'analyse des courbes polarographiques ne permet pas de préciser si les deux produits simultanés de réduction de la lactoflavine (forme semiquinonique et leuco-dérivé) participent tous deux à l'adsorption observée sur l'électrode à goutte de mercure. On peut seulement déterminer le nombre total maximum de molécules adsorbées, correspondant à l'occupation complète de la surface de l'électrode :

$z = 3,8 \cdot 10^{19}$  molécules/cm<sup>2</sup>. Ce nombre reste constant si on fait varier la vitesse d'écoulement et la durée des gouttes. On en déduit les coefficients de diffusion de la lactoflavine :  $7,41 \cdot 10^{-6}$  à  $5,64 \cdot 10^{-6}$ , à 25° pour des concentrations de  $4,75 \cdot 10^{-4}$  m à  $3,8 \cdot 10^{-4}$  m. Les courbes courant/temps pendant la formation des gouttes sous tension de polarisation constante comportent deux maxima distincts correspondant l'un à l'adsorption de la semiquinone, l'autre à celle du leucodérivé. L'adsorption de ces produits de réduction nécessite un temps d'incubation, dû vraisemblablement à la transformation autocatalytique de produits d'électroréduction primaires inadsorbables dans les formes adsorbables.

Sur la mesure de la tension de polarisation par la méthode de l'interrupteur; DUNKER R. (*Z. Elektrochem.*, 1942, 48, 681-682). — On doit opérer de façon que le temps pendant lequel le courant passe soit aussi grand que possible par rapport au temps de l'interruption. Pour obtenir la sensibilité maximum, on branche un condensateur en parallèle avec le compensateur.

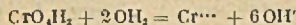
Le potentiel d'oxydo-réduction; CHARLOT G. (*Ann. Chim. anal.*, 1943 [4], 25, 50-53). — Revue.

La matière colorante du chou rouge comme indicateur dans le domaine de pH de 8,5 à 10; GRUBE O., DIEKMANN K. et GUNDERMANN R. (*Chem. Ztg.*, 1943, 67, 34). — Outre son utilisation déjà connue dans le domaine de pH 2 à 4, le colorant du chou rouge (en extrait alcoolique) peut servir à des déterminations de pH dans le domaine 8,5 à 10 (couleur verte virant au jaune brillant).

Sur l'électrolyse d'acides gras contenant du deutérium. IV. Mécanisme de la formation d'éthane, de butane et d'alcool dans l'électrolyse de l'acide propionique; KRUIS A. et SCHANZER W. (*Z. phys. Chem. A.*, 1942, 191, 301-313). — Par électrolyse de 27 g de CH<sub>3</sub>.CD<sub>2</sub>.COOD, en solution dans OH<sub>2</sub>, on a obtenu 2,4 l d'éthylène asymétrique CH<sub>2</sub> = CD<sub>2</sub>, 70 cm<sup>3</sup> d'éthane CD<sub>2</sub>H.CH<sub>3</sub> résultant de double échange de H et D entre les radicaux éthyle intermédiaires, 200 cm<sup>3</sup> d'un butane non encore décrit CH<sub>2</sub>.CD<sub>2</sub>.CD<sub>2</sub>.CH<sub>3</sub> résultant

de la soudure de radicaux éthyle, et un alcool éthylique dont on retire un éthane à teneur élevée en deutérium. L'électrolyse de CH<sub>3</sub>.CH<sub>2</sub>.COOH en solution dans OD<sub>2</sub> fournit seulement en éthylène et alcool des produits « légers ». L'hydroxyle de l'alcool « lourd » précèdent donc pas du solvant OH<sub>2</sub>. On admet que cet alcool, mélangé de 65 0/0 de CHD<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>OH et 35 0/0 de CH<sub>3</sub>.CD<sub>2</sub>OH résulte de l'oxydation en β des radicaux éthyle intermédiaires.

Au sujet de la réduction électrolytique de solutions aqueuses d'acide chromique II; MULLER E. (*Z. Elektrochem.*, 1943, 49, 16-37). — Les phénomènes de polarisation observés à la cathode lors de l'électrolyse d'acide chromique en solution aqueuse ne sont pas dus à une lenteur de la réaction



car l'équilibre correspondant à cette réaction est rapidement atteint. L'étude de réactions analogues (réductions électrolytiques d'acide permanganique et d'acide nitrique) montre que la polarisation ne se produit que dans le cas de formation sur la cathode de couches solides protectrices, par exemple CrO<sub>2</sub>.Cr(OH). On développe une théorie du mécanisme de l'électrolyse de l'acide chromique permettant d'expliquer l'ensemble des phénomènes observés.

Sur le problème des processus de précipitation. III. Influence de la grosseur et de la valence de l'ion antagoniste sur la structure de la couche double électrocinétique sur la surface de chlorure d'argent en solutions aqueuses; TEZAR B. (*Z. phys. Chem. A.*, 1942, 191, 270-283). — On mesure par l'effet Tyndall les vitesses de précipitation de ClAg, à partir de NO<sub>3</sub>Na et des divers chlorures de Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, Al et Th. On observe un déplacement caractéristique de la première concentration limite de précipitation,  $K_0^{\text{Cl}^-/i^+}$ , qui est liée au rayon  $r_i^+$ , à la valence  $z_i$  du cation et à la distance critique  $K_0^{\text{Cl}^-/i^+}$  entre le cation et la surface extérieure de la couche d'ions Cl<sup>-</sup>, par les relations :  $K_0^{\text{Cl}^-/i^+} = 5,06 + 2r_i + \frac{6,13}{z_i} \log K_0^{\text{Cl}^-/i^+}$ .

Sur la formation de couches d'oxyde

sur l'aluminium, en particulier sur des anodes de condensateurs électrolytiques; HERMANN W. (*Kolloid. Z.*, 1943, 102, 113-127). — On considère comme caractère commun à toutes les couches d'oxyde formées sur Al, la présence d'une couche de fond constituée par O<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et une variété de cette modification à travers laquelle peuvent émigrer des ions Al venant du métal et provoquant la croissance de la couche du côté extérieur, par réaction avec l'oxygène de l'air ou les anions d'un électrolyte. Lors du traitement anodique de Al dans certains électrolytes (par exemple l'acide borique et les borates, la couche de fond croît au plus jusqu'à 0,7 μm, dans les conditions techniques de tension habituelles; elle ne s'accroît davantage que pour des champs électriques dépassant 10 MV/cm. Pour les champs moindres, après l'arrêt de croissance de la couche, un courant résiduel passe, grâce à une migration d'électrons à travers les interstices de la couche d'oxyde. Après formation, dans les champs intenses, d'une couche d'une épaisseur déterminée, l'enrichissement en électrons à la surface limite oxyde-électrolyte provoque la formation d'étincelles. La tension de passage des étincelles dépend surtout de la concentration ionique (ou de la conductibilité) de l'électrolyte. Pour d'autres électrolytes, tels que les solutions aqueuses d'acides sulfurique, oxalique ou chromique, il se forme sur la couche de fond une couche diélectrique mince et une couche poreuse épaisse.

La diffusion de l'eau dans les isolants comme cause de formation de courants électriques. Sur la diffusion des gaz à travers les substances hautement polymérisées. III; FISCHER C. et MUELLER F. H. (*Kolloid. Z.*, 1942, 101, 43-47). — On mesure au moyen d'un électromètre très sensible les courants produits par la diffusion de la vapeur d'eau dans une feuille de substance hautement polymérisée (polystyrène, acétate de cellulose, chlorure polyvinyle). Ces courants augmentent d'abord rapidement, puis diminuent lentement. La valeur du maximum et les vitesses de variation du courant dépendent du coefficient de perméabilité de la substance vis-à-vis de l'eau, et de sa conductibilité. On essaie d'expliquer les résultats comme effets du potentiel de diffusion.

## MÉTAUX — ALLIAGES — SOLUTIONS SOLIDES

Le système argent-platine (contribution au problème de la corrosion de tension); SCHNEIDER A. et ESCH U. (*Z. Elektrochem.*, 1943, 49, 72-89). — Des études par roentgenographie, par mesures de conductibilité et par observations micrographiques montrent que : dans le domaine de concentrations 20 à 30 atomes Pt 0/0, il existe une phase Ag<sub>2</sub>Pt qui, au-dessous de 800°, présente une répartition régulière des atomes et un arrangement cubique à compacité maximum. Au-dessus de 800°, la régularité d'arrangement disparaît, la constante de réseau croît de 3,88, à 3,90, Å. Pour les concentrations voisines de 50 0/0 d'atomes de Pt, il se forme, au-dessous de 711°, une phase β (AgPt) à symétrie inférieure et peut-être une autre phase (β') de composition à peu près la même et de type de réseau analogue. Pour 75 0/0 d'atomes de Pt, on retrouve la phase γ (AgPt<sub>2</sub>) de Johansson et Linde, qui, au-dessous de 600° se transforme en une autre modification (γ'). Dans le domaine des cristaux mixtes riches en Pt, on a observé des indices de l'existence d'une nouvelle sorte de cristaux intermédiaires. Les phénomènes de corrosion par

tension mécanique sont interprétés au moyen du nouveau diagramme d'état établi.

Rectification (au sujet des alliages Al-Th); GRUBE G. (*Z. Elektrochem.*, 1943, 49, 57). — Le durcissement de l'aluminium et l'élargissement de son réseau cristallin par addition de petites quantités de thorium (GRUBE G. et BOTZENHARDT L., *Z. Elektrochem.*, 1942, 48, 418), n'ont pas été confirmés lors de nouvelles expériences.

La formation de dépôts galvaniques d'alliages. I. Les alliages argent-plomb; RAUB E. et ENGEL A. (*Z. Elektrochem.*, 1943, 49, 89-97). — On étudie les dépôts par micrographie, roentgenographie, mesures de résistance et de dureté. Ces dépôts peuvent différer des produits prévus d'après le diagramme d'état. Ainsi, on observe, même au-dessus d'une teneur en Pb de 10 0/0, une phase de cristaux mixtes ayant le réseau de Ag. Jusqu'à 7 0/0 de Pb, cette phase a une composition peu variable dans l'épaisseur de la couche. Pour les teneurs supérieures, la composition varie de façon qu'il se forme une structure par couches qui

diffèrent par leur facilité de corrosion. Les constantes de réseau des cristaux mixtes sont sensibles à la variation de la teneur en Pb, mais la dureté en est indépendante. Les alliages galvaniques Ag-Pb deviennent avec le temps microscopiquement hétérogènes, environ 4 fois plus vite que des échantillons préformés recristallisés de même teneur en Pb.

Fabrication de feuilles-supports pour la détermination des constantes de réseau de systèmes de plusieurs substances métalliques, au moyen des interférences électroniques; BOETTCHER A. (*Kolloid. Z.*, 1942, 100, 228-230). — Sur support de sel gemme chauffé, on dépose par vaporisation des couches d'Al, on oxyde par chauffage à l'air. L'oxyde formé entre 600 et 900° C est O<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; il a comme constante de réseau  $a = 7,89 \pm 0,01$  Å. Les feuilles complètement oxydées servent de support pour le dépôt, par vaporisation, de systèmes de plusieurs métaux, dont on étudie les diagrammes de diffraction électronique. La formation simultanée du diagramme de la couche d'oxyde permet la

détermination des constantes de réseau des systèmes métalliques mixtes déposés, sans mesures de tension, avec une précision de 0,15 0/0. On donne comme exemples les constantes de diverses phases du système AlAg.

**Recherches sur la structure de couches métalliques déposées par vaporisation, au moyen du microscope électronique et des interférences électroniques;** HASS G. (*Kolloid Z.*, 1942, 100, 230). — On étudie des couches d'Ag, Al ou Sb, déposées par vaporisation sur des feuilles de collodion, d'alumine ou des lames de clivage de sel gemme. Les couches très minces d'Ag sont formées de grains ne formant pas une surface continue. La conductibilité de la couche est nulle. L'épaisseur augmentant, les espaces vides se remplissent et les cristallites croissent jusqu'à atteindre en longueur 5000 Å, pour une épaisseur de 550 Å. La constante de réseau correspondant est  $4,085 \pm 0,01 \text{ Å}$ . Les couches d'Al, à épaisseur égale, sont formées de cristallites beaucoup plus fins que ceux d'Ag. Constante de réseau pour les couches épaisses :  $4,05 \pm 0,01 \text{ Å}$ . Les couches de Sb minces présentent une orientation complète des cristallites, dont le plan (0001) est parallèle au support. L'orientation rétro-

grade progressivement avec l'épaissement de la couche.

**Sur les pellicules d'oxyde formées thermiquement sur l'aluminium;** MAHL H. (*Kolloid Z.*, 1942, 100, 219-228). — L'étude par interférences électroniques et l'examen au microscope électronique montrent que l'oxyde formé par chauffage à 600° est constitué par des cristallites écaillés de  $\text{O}_2\text{Al}_2\text{O}_3$  qui sont orientés parallèlement à la surface par leur plan de plus rapide croissance (structure fibreuse). Les pellicules d'oxyde formées en provenant sur la surface de métal une flamme de Bunsen sont, par contre, en grains fins, sans structure fibreuse. La méthode de détachement des pellicules d'oxyde fait voir que sur certaines surfaces des cristaux de métal (plans 111 et 110), les cristallites d'oxyde s'orientent en croissant. Les lamelles cristallines formées par chauffage prolongé résultent d'une recristallisation d'oxyde à grains fins d'abord formé. Cependant, dans certaines conditions, sur les surfaces de métal correspondant aux plans de l'octaèdre, il se forme immédiatement de gros cristallites d'oxyde orientés.

**Critique du travail de W. Machu : Théorie de la passivité par recouvre-**

**ment, « Sparbeiztheorie » et phosphatation;** WEINER R. et HALLA F. (*Z. Elektrochem.*, 1943, 49, 135-136). — Critique de la publication de W. Machu ; (*Z. Elektrochem.*, 1942, 48, 619), spécialement sur les points où elle se réfère à un précédent travail des auteurs. (WEINER R. et HALLA F., *Z. Elektrochem.*, 1942, 48, 361).

**Remarques sur la critique par R. Weiner et F. Halla de mon travail : Théorie de la passivité par recouvrement, « Sparbeiztheorie » et phosphatation;** MACHU W. (*Z. Elektrochem.*, 1943, 49, 137). — Réponse, portant notamment sur le concept de « temps de passivité ».

**Pouvoir adsorbant et plasticité de couches de phosphates sur l'acier fondu;** WUESTEFELD A. (*Kolloid Z.*, 1942, 101, 82-87). — La propriété des couches superficielles de phosphates de faciliter l'étrépage de l'acier est attribuable, d'une part à leur pouvoir adsorbant pour les agents de graissage (savons), d'autre part à leur plasticité propre. Celle-ci est d'ailleurs augmentée par les agents de graissage. La phase plastique des couches phosphatées est microscopiquement homogène.

## PROPRIÉTÉS DES SURFACES — ADSORPTION — COLLOIDES

**Les réactions dans les films monomoléculaires et leurs relations avec la structure moléculaire;** NASINI A. et MATTEI G. (*Kolloid Z.*, 1942, 101, 113-116). — On étudie, au cours de l'oxydation de la trioléine par  $\text{MnO}_2\text{K}$ , ou de son halogénéation par  $\text{ICl}$ , ou de son ozonisation, la variation des courbes représentant la tension superficielle en fonction de la surface de couches monomoléculaires sur  $\text{SO}_2\text{H}$ , 0,01 n. Des points anguleux existent sur les courbes correspondant aux produits d'oxydation ainsi qu'à la trioléine primitive, mais non sur la courbe donnée par le produit d'halogénéation.

**Les couches monomoléculaires d'esters à haut poids moléculaire et leurs formes de cristallisation;** MATTEI G. (*Kolloid Z.*, 1942, 101, 117-120). — Les couches monomoléculaires des esters cérotiques présentent le phénomène caractéristique de diminution progressive de la tension superficielle. Les courbes de compressibilité conduisent à l'hypothèse d'un état instable dans lequel chaque molécule occupe, pour les tensions superficielles faibles, une surface double de celle qui correspond à la structure cristalline normale, et qu'on réalise par compression. On suppose qu'à cet état instable la molécule centrale manque dans chaque cellule élémentaire du réseau. L'effet de la compression serait de déplacer les molécules de façon qu'une partie des groupes hydrophiles est éloignée de la surface, avec formation d'un réseau du type paraffine.

**Sur la mesure interférométrique de l'épaisseur de couches monomoléculaires adsorbées d'albumine;** TRURNIT H. J. et BERGOLD G. (*Kolloid Z.*, 1942, 100, 177-191). — La méthode interférométrique employée permet la mesure de l'épaisseur indépendamment des conditions régnant dans le support optique. On l'a appliquée au « ferment jaune », à l'hémocyanine de *Helix pomatia* et à des protéines de virus de maladies d'insectes. Pour le ferment jaune et les produits de scission de l'hémocyanine, les épaisseurs trouvées correspondent à celles qu'on obtient en considérant les longueurs de particules, déterminées par d'autres méthodes, comme les grands axes de prismes accolés pour former la couche superficielle.

Les épaisseurs de couches du constituant principal de l'hémocyanine font admettre que la molécule d'hémocyanine non dissociée est constituée par 8 bâtonnets en 2 séries de 4. On discute cette constitution en utilisant les observations de von Ardenne au microscope électronique. Pour les virus d'insectes, l'épaisseur trouvée ne s'explique, avec un assemblage compact, qu'en admettant un « facteur de forme » d'environ 12.

**Formation de pellicules à partir d'émulsions. II;** WAGNER H. et BERNISCH A. W. (*Kolloid Z.*, 1942, 100, 263-274). — On étudie les émulsions des types « huile dans l'eau » (OW) et eau dans l'huile (WO) de l'huile de lin, du caoutchouc chloré et de caoutchouc artificiel et de résines vinyliques. Les émulsions WO pauvres en agent émulsifiant sont des « émulsions limites », conduisant à des pellicules stables dont la résistance au vieillissement est favorable. Les émulsions WO riches en émulsifiant sont des émulsions stables, donnant des films dont l'élasticité reste longtemps inférieure à celle des précédentes ou des films d'huile. Les huiles siccatives donnent des pellicules OW à structure polyédrique ou en « rayons » de cire, des pellicules WO d'« émulsions limites » sans structure et des pellicules WO stables à inclusions d'hydrogels. Les dérivés du type caoutchouc forment des films à structure complexe avec nombreux espaces capillaires et vacuoles. Les émulsions de polymérisats vinyliques ne présentent aucune structure grossière et tendent vers la synérèse. On cherche à faire entrer les faits observés dans la systématique de Manegold (*Kolloid Z.*, 1941, 96, 186).

**Sur des couches d'eau minces;** TSCHAFERK M. (*Kolloid Z.*, 1942, 101, 209-213). — Au moyen d'un appareil spécial, on mesure les changements de longueur de solides à structure dispersée (cylindres obtenus à partir de kaolin ou de poudre de quartz) lorsqu'ils adsorbent de la vapeur d'eau. Les résultats observés sont rattachés à l'existence de couches d'adsorption dont l'épaisseur est de quelques angströms, et dont l'effet sur les variations de longueur n'est pas affecté par les substances déshydratantes.

**L'adsorption de l'acide phosphorique dans le sol;** LAATSCH W. (*Kolloid Z.*, 1943, 102, 60-66). — Si on agite une permullite calcique avec des solutions de phosphate alcalin, des ions  $\text{PO}_4$  sont adsorbés à la surface, sans qu'il y ait précipitation de phosphates calciques dans la solution. La montmorillonite calcique adsorbe autant d'ions  $\text{PO}_4$  que les montmorillonites potassique ou ammoniacale. Dans le domaine des concentrations en phosphates alcalins correspondant à la teneur en ions  $\text{PO}_4$  des solutions de sols, l'argile adsorbe seulement les ions  $\text{PO}_4$  et non les ions alcalins. Par contre, aux concentrations élevées, les deux sortes d'ions sont adsorbées proportionnellement à la concentration, avec le même facteur de concentration. La capacité d'adsorption de l'argile calcique pour les ions  $\text{PO}_4$  diminue fortement en présence d'acides humiques. Pour obtenir la mobilité maximum de l'acide phosphorique dans le sol, pratiquement souhaitable, il faut surtout réaliser une action efficace de l'humus.

**Le tannage au moyen de substances tannantes organiques;** KUNTZEL A. (*Kolloid Z.*, 1942, 100, 274-282). — Lors de la diffusion des substances tannantes à l'intérieur des fibres de la peau, les domaines moléculaires ordonnés en réseau et donnant un diagramme Roentgen ne sont pas atteints par le produit tannant. On essaie de rendre compte de l'efficacité tannante par l'action de groupes phénoliques sur la molécule albuminoïde, en étudiant l'effet, sur le collagène, du phénol, de la pyrocatechine et des produits de condensation dérivés des phénols. Avec les phénols, l'adsorption, l'inversion de la double réfraction et l'« encollage » augmentent à la fois. Avec les produits de condensation, l'adsorption est encore plus forte, mais l'encollage et l'inversion de la double réfraction sont moins marqués. La réaction de tannage a les caractères d'une formation de réseaux. L'action tannante d'une substance est d'autant plus forte que son affinité pour l'eau est plus faible.

**Sur la chimie physique de feuilles non mouillables, en particulier cireuses;** ZIEGENPECK H. (*Kolloid Z.*, 1942, 100, 401-403). — Les feuilles de nombreux végétaux

sont inouïables, la cause la plus fréquente étant la présence de matières cirieuses. On peut, au microscope, observer leur état physique, l'effet d'eau répandue sur la surface, puis évaporée, l'action de substances à caractère dipolaire. Les concentrations de ces agents qui amènent le mouillage ne sont généralement pas suffisantes pour entraîner la pénétration dans les stigmates respiratoires.

**Relations entre l'état et les propriétés des mélanges de colloïdes;** THIESSEN P. A. (*Kolloid Z.*, 1942, 101, 241-248). — L'étude au microscope électronique des pourpres de Cassius, obtenus tant par la réaction classique que synthétiquement à partir d'or et d'acide stannique colloïdaux, montre que leurs propriétés (couleur, dispersibilité) dépendent de la nature et de l'état des « particules secondaires » (submicroscopiques); il en est de même de l'insolubilité relative de l'or du pourpre de Cassius dans l'eau régale. La réaction ammoniacale des hydrosols d'or contenant encore des composés d'or non réduits repose sur la formation d'un mélange d'or fulminant colloïdal en réseau spatial et de particules d'or colloïdal. L'adsorption d'or colloïdal sur des suspensions (SO<sub>4</sub>Ba, par exemple) peut s'accompagner de coagulation électrolytique. Une combinaison de ces deux processus doit constituer le mécanisme des réactions biologiques des sols d'or. L'examen au microscope électronique permet d'attribuer l'action des colloïdes protecteurs soit à une protection par « adhérence », soit à une protection par « enrobage ».

**Adsorption mutuelle de colloïdes;** THIESSEN P. A. (*Z. Elektrochem.*, 1942, 48, 675-681). — On étudie au microscope électronique l'adsorption mutuelle de colloïdes de même signe (kaolinite et or colloïdal) et l'action mutuelle de particules submicroscopiques de mica et de particules d'or colloïdal. On observe des domaines (régions) submicroscopiques dont l'activité absorbante est différente. Ainsi les surfaces de base des cristaux de kaolinite sont inactives vis-à-vis des particules d'or; cette inactivité disparaît par adsorption de cations (ions Ba), elle n'est pas influencée par des substances à anions actifs (savons) ou des agents mouillants non ionogènes; mais l'activité est augmentée par des agents mouillants à cations actifs (savons inversés). L'adsorption mutuelle des colloïdes fournit, dans certains cas de sélectivité, un moyen simple de distinguer les constituants de mélanges à particules submicroscopiques.

**Étude des sols à particules en forme de feuillets. Sur l'hydroxyde de nickel colloïdal;** FEITKNECHT W., SIGNER R. et BERGER A. (*Kolloid Z.*, 1942, 101, 12-20). — On suit la peptisation de l'hydroxyde de Ni fraîchement précipité, au moyen d'analyses, de mesures viscosimétriques et d'examen roentgéno-graphiques. Elle comporte un stade de transformation du sel basique d'abord formé en hydroxyde et d'arrangement spatial, un stade d'accroissement accéléré des dimensions des particules, spécialement dans le plan des feuillets et de floculation, un stade de décomposition du flocculat en particules secondaires de dimensions colloïdales, et un stade de division des particules secondaires. On étudie les sols par des mesures du « trouble », de la viscosité et de la double réfraction de courants de liquide. Les dimensions de particules qui s'en déduisent correspondent bien avec les mesures roentgéno-graphiques pour les solutions claires. Les observations au microscope électronique et de la dispersion électronique confirment et com-

plètent les résultats obtenus par les autres méthodes.

**Observation de phénomènes de coagulation dans le tambour à « double réfraction de courant » de Signer;** FREY-WYSSLING A. et WEBER E. (*Kolloid Z.*, 1942, 101, 199-203). — Des solutions sursaturées qui, au repos, ne se modifient que très lentement, peuvent, soumises à un mouvement laminaire, présenter un accroissement rapide des particules, qu'on suit en mesurant la « double réfraction de courant ». L'enregistrement des « courbes de compensation » de Signer (*Z. phys. Chem. A.*, 1933, 165, 161) donne des renseignements sur le rapport longueur/largeur des particules, leur degré d'orientation et leur épaisseur. Des solutions de rouge Congo et de cire de Car-nauba conduisent, dans ces conditions, par accroissement des particules, à la formation de particules secondaires lamellaires ou tridimensionnelles.

**Origine du dichroïsme des métaux colloïdaux;** THIESSEN P. A. (*Z. anorg. Ch.*, 1943, 250, 352-356). — Les métaux colloïdaux enrobés dans la gélatine, présentent dans certaines conditions, en lumière polarisée, le phénomène du dichroïsme. Rappel des travaux de Ambroini et Zsigmondy.

Tant par une étude aux rayons X que par l'observation au microscope électronique, on est arrivé aux conclusions suivantes: 1° l'origine du dichroïsme réside dans l'arrangement des lamelles ou bâtonnets non métalliques qui sont mélangés aux particules sphériques des métaux colloïdaux; 2° elle réside aussi dans l'arrangement des particules lamellaires ou allongées des métaux eux-mêmes.

**Théorie de l'électrophorèse. L'effet de relaxation;** OVERBEEK J. Th. G. (*Kolloid. Beih.*, 1943, 54, 287-364). — On établit la relation théorique entre la vitesse d'électrophorèse et le potentiel de la couche double des particules colloïdales, ainsi qu'une équation de l'électrophorèse donnant l'expression des forces dynamiques et électriques en tenant compte de l'effet de relaxation, dû à la déformation de la couche double. Dans l'hypothèse de particules colloïdales sphériques, on calcule le champ électrique et la répartition des ions autour de chaque particule, et la vitesse d'électrophorèse, compte tenu de la viscosité du liquide, du freinage électrophorétique et de l'effet de relaxation. A cet effet, sont attribués: le fait que les vitesses d'électrophorèse ne dépassent 5  $\mu$ /sec. que dans des cas très exceptionnels, l'influence de la valence des ions positifs et négatifs, l'existence de maxima et de minima de la courbe vitesse d'électrophorèse-concentration, et la valeur élevée de la constante diélectrique de sols hydrophobes concentrés.

**Mesures d'électrophorèse sur des colloïdes hydrophobes;** TROELSTRA S. A. et KRUYT H. R. (*Kolloid Z.*, 1942, 101, 182-189). — On mesure les vitesses d'électrophorèse de sols d'iodeure d'argent, par observations microscopiques au moyen de dispositifs assurant la constance de la température. Les résultats ne reproduisent les variations du potentiel électrocinétique que si le milieu est assez riche en électrolytes. On emploie en particulier des solutions de NO<sub>3</sub>K 0,012m et de sels à ions polyvalents. La vitesse d'électrophorèse dépend de la densité de charge du colloïde.

**Nouvelles recherches sur la congélation par refroidissement des colloïdes et des mélanges de colloïdes, en relation avec l'étude de la résistance à la gelée du**

**plasma des végétaux;** ULLRICH H. et VAN VEEN P. (*Kolloid Z.*, 1942, 100, 388-400). — On étudie, pour divers colloïdes (gélatine, agar, pectine, lécithine), la formation d'une structure, par congélation. Les phénomènes constatés, notamment influence du pH, de la concentration, des sucres, de l'urée, de CNSK, expansion, double réfraction, se retrouvent dans les mélanges des colloïdes avec un caractère additif. On propose, pour l'interprétation des forces de liaison dans les colloïdes des plasmas vivants, le concept général de « domaines d'attraction » et on discute diverses hypothèses faites sur la structure des plasmas.

**Une méthode d'écoulement pour la détermination des nombres de particules;** GALVEZ-LAGARTA E. (*Kolloid Z.*, 1942, 101, 165-167). — En observant le mouvement brownien de particules dans un milieu ayant une vitesse de courant homogène et constante, on peut compter le nombre de particules qui traversent en un temps donné une surface définie perpendiculaire au courant.

**Phénomènes d'écoulement de gélatine;** LIESEGANG R. Ed. (*Kolloid Z.*, 1943, 102, 17-22). — On coule une solution de gélatine sur un papier recouvert de vernis introcellulosique, et après séchage et détachement de la pellicule de gélatine, on mesure son allongement par séjour dans l'eau froide. L'allongement diminue quand l'épaisseur primitive de la pellicule augmente. Cette épaisseur n'étant pas uniforme, on doit la mesurer, avant étude du gonflement par l'eau, sur chaque échantillon d'essai, en mesurant son poids.

**Sur les feuilles de gélatine très déshydratées et leur conductibilité électrique;** GOMBAY L. (*Kolloid Z.*, 1942, 100, 350-355). — On déshydrate des feuilles de gélatine soit dans le vide, soit par chauffage. Le premier processus de déshydratation est réversible, le second irréversible. L'eau préexistante est de deux sortes: une partie est fixée par capillarité, elle est très facilement éliminable; une autre partie est un constituant du système colloïdal, elle est très fortement retenue. La conductibilité des feuilles de gélatine diminue très fortement par dessiccation. Un courant traversant de la gélatine privée de son eau de capillarité y induit des charges qui ont très rapidement pour conséquence un courant de polarisation caractéristique.

**Phénomènes de changement de signe de la charge (de sols colloïdaux);** KRUYT H. R. et TROELSTRA S. A. (*Kolloid-Beih.*, 1943, 54, 262-286). — On a étudié les changements de signe de sols négatifs d'I<sub>2</sub>Ag et de sols positifs de O<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>. Les ions minéraux polyvalents de faible volume ne peuvent provoquer par eux-mêmes le changement de signe. Celui qu'on observe avec Al ou Th est dû à des produits d'hydrolyse fortement positifs. Il en est de même du changement de signe observé en milieu alcalin par des cations divalents correspondant à des hydroxydes insolubles; ce changement de signe ne conduit pas toujours à des sols stables. Le changement de signe peut aussi être provoqué par des ions doués d'activité superficielle (même monovalents) ou capables de réagir chimiquement avec l'ion peptisant présent.

**Sur la vitesse de quelques déplacements capillaires;** SCHULTZE K. (*Kolloid Z.*, 1942, 101, 273-276). — Observations et mesures de vitesses de déplacements capillaires produits par évaporation de liquides ou par « grimpage » de sels d'une solution saline.

## CHIMIE PHYSIQUE

## STRUCTURE DES ATOMES. RADIOACTIVITÉ

Sur les chocs entre neutrons et noyaux; LANGEVIN P. (C. R., 1942, 214, 867-869). — La fonction  $F$  qui exprime la probabilité  $dP$  pour qu'un neutron de masse  $D$  et de grande énergie initiale  $E_0$ , ralenti par ses chocs contre des noyaux de masse  $M$  (*Ibid.*, 1942, 214, 517) se rapproche rapidement au delà de la discontinuité, de la

forme asymptotique  $(1) F = Ae^{-\frac{A}{C}}$ . La

Note montre que, dans le cas général où le rapport  $\mu = M/m$  est quelconque, la fonction  $F$  satisfait à une équation intégrale qui admet une solution de la forme  $(1)$  vers laquelle doit tendre  $F$  à mesure que se poursuit le processus de ralentissement du neutron par ses chocs successifs contre les noyaux et que s'efface l'influence de la valeur initiale  $E_0$ , de l'énergie cinétique. En outre, la constante  $A$  prend la valeur très simple  $\mu/2$  avec approximation d'autant plus grande que  $\mu$  est plus grand, et déjà très suffisante au point de vue expérimental lorsque  $\mu$  est égal à 12, ce qui correspond au cas du noyau de  $C$  ordinaire.

Mesures comparatives des sections efficaces pour les neutrons de l'ode sous différentes formes; KNAUER F. (Z. Phys., 1942, 120, n° 1-2, 103-106). — On trouve à 2 à 3 0/0 près les mêmes valeurs pour  $^{1-}, ^{10-}, ^{1-},$  solide et  $^{10}, H$  solide.

Diffusion nucléaire d'électrons rapides par le fluore et l'azote; BLEULER E. (Helv. phys. Acta, 1942, 15, n° 6, 613-644). —

Étude à la chambre de Wilson de la diffusion des électrons rapides sur les noyaux  $N$  et  $F$ . Les sections efficaces de diffusion sont supérieures aux valeurs théoriques. Discussion relative à ces divergences et aux divergences semblables relevées dans la littérature.

Mesures sur les sections efficaces de capture de neutrons lents de différents températures; RAMM W. (Naturwissenschaften, 1942, 30, 755-757). — Sections de 16 corps à 23° et à 200° avec neutrons ralentis dans l'huile de paraffine. Résultats calculés en admettant la loi en  $v^{-1}$  pour le bore.

Absorption des neutrons lents par les terres rares et le cadmium; BOMKE H., REDDEMANN H. (Z. phys., 1942, 120, n° 1-2, 56-68). — Mesures relatives à 13 terres rares particulièrement pures. On donne les sections efficaces. La pureté a été contrôlée par des diagrammes X. La section efficace relative au cadmium concorde avec les valeurs antérieures.

La fission nucléaire des éléments les plus lourds par irradiation avec des neutrons; JENTSCHKE W., PRANKL F. (Wien. chem. Ztg., 1942, 45, n° 23-24, 267-272). — Article de mise au point, avec 5 figures et 16 références.

Photographies d'avalanches électroniques dans la chambre à détente; RIEMANN W. (Z. Phys., 1942, 120, n° 1-2,

16-20). — Quelques photographies faites par la méthode de Raether légèrement perfectionnée et exposées dans deux planches sont considérées comme un premier résultat d'un travail interrompu.

Le spectre d'absorption K de Al et Mg; SANDSTROM A. E. (Ark. mat. Astr. Fys., 1942, 28 A., n° 12, 1-17). — Dans le cas de Al, on montre que les maxima isolés ainsi que les régions d'absorption minimum sont attribuables à des zones de Brillouin ou à des groupes de telles zones. Les maxima ont été classés d'après les indices des plans atomiques sur lesquels se réfléchissent les rayons électroniques. L'énergie de l'arête K par rapport au niveau de base de l'atome a été trouvée égale à 16,3 V. Discussion analogue mais moins complète pour Mg.

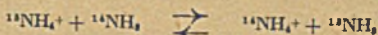
Recherches expérimentales sur la structure fine des têtes de bandes d'absorption des rayons X. I. La structure fine de la tête de bande Ti K du titane et des composés simples du titane; SAUR E. (Ann. Phys. Lpz., 1942, 42, n° 2-3, 223-240). — Description de montage (cristal, plan, etc.). La structure fine observée sur des poudres préparées d'une certaine façon concorde avec celle qu'on observe sur les feuilles métalliques laminées. On a étudié  $CTI$ ,  $NTI$ ,  $TiO_2$ . La théorie de Kronig est vérifiée. Pour les diverses formes de  $TiO_2$ , la structure fine est indépendante de la forme jusqu'à 20 eV de la tête de bande.

## PROPRIÉTÉS DES ATOMES — POIDS ATOMIQUES

Bases d'un calcul d'équivalents chimiques rationnels. I. Développement théorique et ses conséquences; FUCHS P. (Chem. Ztg., 1943, 67, 136-141). — Étant donné que la « normalité » peut correspondre, pour une même substance, à des quantités différentes suivant la réaction que l'on considère, l'auteur propose de réserver le nom d'équivalents aux quantités qui se correspondent dans les réactions de substitution normales et de représenter cette « équivalence » par  $A \geq B$ . L'unité d'équivalence correspond à la quantité qui peut, directement ou indirectement, remplacer un atome gramme d'hydrogène. Pour d'autres groupes de réactions (oxydo-réductions, formation de complexes), les quantités de corps qui se correspondent seraient dites « corrévalentes » et représentées par  $A (Z) B$ . La « corrévalence » d'un atome ou molécule, variable avec la réaction considérée, peut différer de l'équivalence définie antérieurement.

Sur la détermination de la masse atomique de l'azote enrichi en isotope  $^{15}N$  par pesée à l'état gazeux; WATTEN-

BERG H. (Z. anorg. Ch., 1943, 251, 92-95). — Description d'une technique d'enrichissement de l'ammoniac en isotope  $^{15}N$  d'après le procédé de THODE et UREY (J. chem. Phys., 1939, 7, 34), basé sur la réaction d'échange.



Les masses atomiques trouvées pour l'azote sont respectivement 14,0085, 14,036, 14,060 pour des teneurs en isotope  $^{15}N$  de 0,38 0/0, 3,3 0/0 et 5,6 0/0.

Complément à notre publication « Le tube séparateur. IV. Obtention des isotopes  $^{84}Kr$  et  $^{86}Kr$  »; CLUSIUS K. et DICKEL G. (Z. phys. Chem. B., 1943, 53, 178). — Une correction (430° au lieu de 450° K) doit être apportée dans l'évaluation de la température moyenne indiquée dans la précédente publication (Z. phys. Chem. B., 1942, 52, 348). Le calcul montre que cette différence n'entraîne que de faibles écarts pour les valeurs de  $R$ .

Le contenu calorifique des solides et

leur « relâchement ». IV. « Degré de relâchement » des métaux alcalins; LICHTENECKER K. (Z. Elektrochem., 1943, 49, 174-176). — Le degré de relâchement au point de fusion est, pour les divers métaux alcalins, une fonction croissante bien définie du nombre atomique. Ses valeurs et son accroissement sont parallèles à ceux du coefficient de dilatation.

L'« indice de contraction transversale » dans le système périodique; KOESTER W. (Z. Elektrochem., 1943, 49, 233-237). — L'indice de contraction transversale (coefficient de Poisson), calculé à partir du rapport  $\frac{K}{E} = \frac{1}{3(1-2\mu)}$  ( $K$  = module de compression,  $E$  = module d'élasticité), est une fonction périodique du nombre atomique. Sa valeur est souvent la même pour des métaux d'une même colonne verticale. Les valeurs de  $\mu$  calculées à partir des constantes d'élasticité  $C_{11}$  et  $C_{44}$  de cristaux correspondent d'autant mieux aux indices trouvés pour des échantillons polycristallins quasi-isotropes que l'anisotropie d'« élasticité du métal est plus petite.

## STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES MOLÉCULES

Déterminations de poids moléculaires par la méthode de dosage par précipitation; JIRGENSONS B. (J. prakt. Chem., 1942, 161, 30-48). — Cette méthode qui a déjà fait l'objet de quelques publications (*Ibid.*, *ibid.*, 1942, 159, 303 et 160, 21) permet de déterminer très simplement le poids moléculaire ou la grandeur des particules des membres de séries polymères-homologues.

Elle repose sur le fait que la solubilité décroît quand le poids moléculaire s'élève. On verse dans une solution un agent de précipitation jusqu'au point de trouble (commencement d'opalescence facile à saisir). On définit la précipitabilité  $\gamma$  = concentration du non-solvant au point de trouble, par la relation

$$\gamma = \frac{v}{v + v_0}$$

où  $v_0$  est le volume de l'agent de précipitation utilisé lorsqu'on traite  $v$  cm<sup>3</sup> de la solution, on emploie  $v$  cm<sup>3</sup> de l'agent de précipitation. Il faut contrôler la température, qui a une influence importante sur  $\gamma$ . On a entre la précipitabilité et le poids moléculaire la relation:

$$\gamma = \gamma_1 - \beta_1 \log M$$

$\alpha_1$  et  $\beta_1$  sont des constantes, à déterminer au préalable. Les dosages ne nécessitent pas d'appareil spécial. La précision obtenue : 5 à 30 0/0, est suffisante dans la pratique, lorsqu'il s'agit par exemple de s'orienter sur le degré de dégradation d'un protéide ou d'un glucide. L'exécution d'un dosage est rapide et ne nécessite que peu de substance. La méthode est utilisable pour les poids moléculaires compris entre  $10^4$  et  $5 \cdot 10^5$ , avec le maximum de précision entre  $5 \cdot 10^4$  et  $5 \cdot 10^5$ . Exemples : solutions benzéniques d'esters polyméthacryliques, dosées avec cyclohexane; solutions acétoniques de nitrocelluloses, dosées avec eau; solutions méthanoliques de polystyrènes, dosées avec méthanol.

**La cohésion du benzène solide, au point de fusion;** BRUNI G. (*Kolloid Z.*, 1943, 103, 60-61). — On mesure la résistance à la traction d'éprouvettes de benzène solide, homogènes et transparentes, en opérant à  $+5,4^\circ$  C. On relie la plus grande des valeurs trouvées dans une série de mesures ( $14,5 \text{ kg/cm}^2$ , correspondant à une longueur de rupture de  $143,28 \text{ m}$ ).

**Le poids moléculaire du benzène solide, déduit de sa cohésion;** BRUNI G. (*Kolloid Z.*, 1943, 103, 61-65). — En appliquant la formule :  $\mu^2 = \frac{T \cdot D}{6(P+p)}$  ( $\mu$  = poids moléculaire,  $T$  = température,  $D$  = densité,  $P$  = force de cohésion,  $p$  = pression externe), on déduit des mesures de cohésion de la phase solide au point triple une valeur de  $\mu$  correspondant à la formule  $(C_6H_6)_n$ , c'est-à-dire  $1/9$  de la valeur correspondant au point critique :  $(C_6H_6)_{10}$ .

**Contribution des ultrasons à la question de la flexibilité des macromolécules;** SCHMID G. et BEUTENMUELLER E. (*Z. Elektrochem.*, 1943, 49, 325-334). — On étudie la désagrégation de molécules de polystyrènes en solution dans des solvants de densités diverses, à  $55^\circ$  C par des ultrasons de fréquence 284 kHz. La densité du solvant n'a pas d'influence sur la désagrégation, y compris dans le cas particulier où elle est égale à celle du corps dissous. La désagrégation n'est donc pas due à la différence d'inertie, mais à la différence de déformabilité entre les molécules de polystyrène et de solvant. Il semble que, du moins pendant la durée d'une période des ultrasons ( $3,5 \cdot 10^{-8}$  sec), les molécules de polystyrène soient très rigides.

**Contributions à la mécanique quantique de la liaison chimique. II. Système de liaisons et stéréochimie des cumulènes;** SEEL F. (*Z. phys. Chem. B.* 1943, 53, 103-116). — On utilise le schéma des états électroniques moléculaires donné par F. HUND (*Z. Physik*, 1931, 73, 1,565) et par R. S. MULLIKEN (*Physic. Rev.*, 1932, 40, 55 et 41, 751) pour généraliser aux doubles liaisons cumulées, en particulier celles des allènes, la théorie de la mécanique quantique des liaisons non saturées. On arrive à une interprétation exempte de contradictions des propriétés connues des composés en question et à une représentation spatiale de la position des atomes.

**Sur la théorie du champ électrique interne;** BOTTCHEK C. J. F. (*Physica* 1942, 9, 937-944). — En s'appuyant sur ses calculs précédents, l'auteur calcule, en conformité avec la formule de Lorentz, le champ interne d'une molécule. Examen spécial d'un dipôle et des mélanges de dipôles.

**La variation avec la pression de la polarisation moléculaire des gaz et**

**liquides non dipolaires;** BOTTCHEK C. J. F. (*Physica*, 1942, 9, 945-953). — En partant des formules donnant le champ électrique interne, calculées précédemment l'auteur, donne le rayon moyen des molécules, leur polarisabilité et sa variation avec  $p$ . Bonne concordance avec l'expérience.

**Anisotropie magnétique de quelques substances organiques à structure fibreuse;** COTTON-FREYTES E. et FAURÉ-FRÉMIET E. (*C. R.*, 1942, 214, 996-998). — On a étudié au point de vue de leur anisotropie magnétique diverses fibres végétales ou animales constituées par des chaînes celluloses ou protéiques dont l'examen optique ou les diagrammes de rayons X avaient révélé l'orientation. Toutes ces substances sont diamagnétiques. Des fibres d'égale longueur étaient disposées parallèlement en courts faisceaux retenus par de minces fils de soie et suspendus par un fil de faible torsion dans un champ magnétique uniforme, horizontal comme l'axe du faisceau. Les fibres cellulosiques (coton, agave, ortie, lin, chanvre) se sont orientées axialement (selon les lignes de force), à l'exception de deux échantillons de chanvre qui se sont orientés diamétralement (perpendiculairement aux lignes de force). Parmi les protéines animales on a observé l'orientation axiale pour les soies et les kératines et l'orientation diamétralement pour les collagènes; cette différence est à rapprocher des différences de structure révélées par l'examen roentgenographique. L'anisotropie des substances examinées peut atteindre et même dépasser celle du spath d'Islande; elle dépend aussi grandement de l'état d'étreinte des échantillons au moment de l'expérience.

**Les spectres d'absorption d'ions europium et les champs électriques à l'intérieur de quelques composés de coordination;** FREED S., WEISSMAN S. I. et FORTRESS F. E. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1941, 63, 1079-1085). — Étude du spectre de l'acétylacétonate d'Eu et de quelques dérivés dissous dans divers solvants organiques. L'acétylacétonate existe sous forme de monomère et de dimère, chacune des deux formes ayant deux stéréoisomères. On développe des considérations théoriques tendant à montrer que les spectres d'Eu<sup>+++</sup> sont utilisables comme indicateurs spectroscopiques pour l'étude de symétries et de champs électriques moléculaires.

**La loi de Beer et le spectre d'absorption moléculaire de quelques vapeurs;** KANTZER M. (*C. R.*, 1942, 214, 998-1.000). — La validité de la loi de Beer, appliquée aux vapeurs éloignées de la saturation, soit à l'état pur, soit mélangées à des gaz inertes et transparents dans la région spectrale utilisée, a été étudiée sur quelques exemples, chlorure de chromyle, brome, monochlorure d'iode. Les mesures étaient effectuées par photométrie photographique à partir de clichés obtenus sur un spectrographe à réseau concave de Rowland, d'un pouvoir de résolution de 34.000. Les spectres étudiés correspondent à des transitions électroniques. L'analogie dans le cas du chlorure de bromyle et du Br permet d'attribuer à chaque transition un niveau initial déterminé; on constate que la loi de Beer n'est valable que pour les transitions partant du niveau fondamental de la molécule. En présence d'un gaz étranger transparent et inerte, les coefficients  $\epsilon$  des trois vapeurs varient considérablement: ils croissent régulièrement avec la quantité de gaz et passent par un maximum d'autant plus net que la densité initiale de la vapeur est plus faible et que l'énergie mise en jeu dans la transition est plus forte. Le rapport de la densité de

vapeur à la pression du gaz correspondant au maximum est constant pour chaque cas particulier et varie en raison inverse de la masse moléculaire du gaz. Partout la position des raies demeure invariable pour des pressions ne dépassant pas une atmosphère.

**Sur l'absorption dans l'ultraviolet des vapeurs d'acide azohydrique;** VERDIER E. T. (*C. R.*, 1942, 214, 953-955). — On a étudié, au cours de l'électrolyse des solutions de  $N_2H_4$  ou de  $N_2Na$ , la variation de l'absorption dans l'ultraviolet des vapeurs de  $N_2H_4$  en fonction de leur pression, et l'influence des gaz,  $D_2$ ,  $H_2$ ,  $A$ ,  $N_2O$  et  $O_2$ , qui ont un effet considérable sur la réaction photogénique. Les expériences réalisées mettent en évidence un phénomène d'émission de lumière ultraviolette extrêmement faible accompagnant la décomposition photochimique de  $N_2H_4$  et due à la désactivation de l'azote activé électroniquement, présent dans la molécule de  $N_2H_4$  et libéré par sa rupture. Cette émission est accélérée par une atmosphère de  $H_2$  ou  $N_2$ , par suite d'une ramification des chaînes, et inhibée par  $O_2$ , par suite d'une rupture des chaînes;  $A$  et  $N_2O$  sont sans influence.

**Dosage des vapeurs d'essence dans l'air et les gaz d'échappement, par étude de spectres d'absorption;** LUSZCZAK A. (*Oel u. Kohl*, 1942, 38, 1393-1395). — Une solution alcoolique des vapeurs à analyser donne, avec  $SO_2$ , fumant, une solution dont on établit la courbe d'absorption pour UV. On compare cette courbe avec celles qui correspondent à des teneurs connues en essence.

**Recherches dans l'infra-rouge I. Les spectres d'absorption et de réflexion de  $F_2KH$ ,  $F_2KD$  et  $F_2RbH$  en relation avec la constitution de l'ion bifluorure;** KETELAAR J. A. A. (*Rec. Trav. Chim.*, Pays-Bas, 1941, 60, 523-555). — Description d'un dispositif pour l'analyse du spectre infra-rouge à l'aide d'un spectromètre à prisme et de récepteurs de radiations thermo-électriques. Avec ce dispositif, on a étudié les spectres d'absorption et de réflexion des cristaux de  $F_2KH$ ,  $F_2KD$  et  $F_2RbH$  dans le quartz et dans la région du sel gemme de 1-17  $\mu$ . Le spectre de  $F_2RbH$  est semblable à celui du composé isomorphe de K sauf pour un petit déplacement de quelques  $cm^{-1}$  vers les basses fréquences. Pour  $F_2KH$ , on observe deux fréquences fondamentales à  $1.222 \text{ cm}^{-1}$  ( $8,18 \mu$ ) et à  $1.450 \text{ cm}^{-1}$  ( $6,90 \mu$ ) dans l'absorption et à  $1.238 \text{ cm}^{-1}$  ( $8,08 \mu$ ) et à  $1.490 \text{ cm}^{-1}$  ( $7,08 \mu$ ) dans la réflexion. Pour  $DK$ , les fréquences correspondantes sont  $891 \text{ cm}^{-1}$  et  $1.046 \text{ cm}^{-1}$  dans la réflexion. Discussion des résultats obtenus du point de vue de la structure de l'ion  $F_2H^-$ .

(Anglais.)

**Mode de vibration et structure du groupement carboxyle dans les éthers-sels aliphatiques, étudiés au moyen des spectres d'absorption infrarouges;** LECOMTE J. (*C. R.*, 1942, 214, 1000-1002). — Les spectres d'absorption d'une trentaine d'éthers-sels organiques, formiates, acétates, propionates, butyrate, valérianates, ont été étudiés dans le domaine  $550-1.700 \text{ cm}^{-1}$ . Tous ces composés, sans exception, donnent lieu à une très forte absorption vers  $1710-1730 \text{ cm}^{-1}$  et à un certain nombre de régularités appartenant en propre aux éthers-sels: près de  $600-630$ , entre  $1.000$  et  $1.100$ , entre  $1.100$  et  $1.240$ . Ces absorptions sont caractéristiques de la présence du groupement carboxyle dans la molécule. La discussion des fréquences du formiate de méthyle conduit à admettre qu'il existe sous deux

formes moléculaires, l'une dite « en cuvette » et l'autre dite « en chaise », donnant lieu à six fréquences fondamentales de valence, dont cinq distinctes. En raisonnant par analogie, il semble vraisemblable d'admettre aussi l'existence de deux formes moléculaires distinctes pour les autres éthers-sels organiques. Il apparaît ainsi une grande différence entre les vibrations propres et la structure du groupement carboxyle, dans les éthers-sels organiques et dans les sels métalliques des mêmes acides (DUVAL, LECOMTE et DOUVILLÉ, *Ann. de Phys.*, 1942, 17, 5).

\* Diffusion longitudinale (effet Plotnikov) des rayons infrarouges par les polystyrènes; LEPESCHKIN W. W. (*Phys. Z.*, 1942, 43, n° 22, 489-496). — Introduction traitant des applications de l'effet Plotnikov à l'étude des substances physiologiques et décrivant l'appareillage. On montre que les polystyrènes n'ont qu'une diffusion longitudinale, et aucun effet Tyndall. L'intensité de la diffusion varie comme la racine cubique du poids moléculaire. L'intensité spécifique semble varier avec concentration par suite d'une vitesse de dissolution très faible. La théorie de Neugebauer est vérifiée.

Les spectres Raman et les structures moléculaires de l'oxychlorure de sélénium et du chlorure de thionyle; GERDING H., SMIT E. et WESTRIK R. (*Rec. Trav. Chim.*, Pays-Bas, 1941, 60, 513-522). — Détermination du spectre Raman de l'oxychlorure de sélénium liquide et de l'état de polarisation des raies Raman. La molécule a la formule  $O = SeCl_2$ . Il n'a pas été possible de déterminer avec certitude si la molécule a une configuration plane ou pyramidale. Mais une comparaison avec  $OCl_2S$  et d'autres considérations conduisent à donner la préférence à la configuration pyramidale. Les atomes se trouvent au sommet d'une pyramide irrégulière à trois faces. Le degré de dépolarisation des raies Raman de  $OCl_2S$  a été de nouveau déterminé. Les résultats sont en accord avec la conclusion à laquelle étaient déjà arrivés Cabannes et Roussel que  $OCl_2S$  forme une pyramide irrégulière qui possède encore un plan de symétrie. (Allemand.)

\* Contribution aux recherches sur l'effet Raman des acides gras; VAN DEN HENDE A., FONTEYNE R. (*Natuurwet. T.*, 1943, 25, 24-29). — Etude des acides gras de  $C_{12}$  à  $C_{18}$ , du palmitate et du stéarate d'éthyle. A partir de bande en  $C_{12}$ , on n'observe pratiquement plus de changements du spectre Raman avec la longueur de la chaîne.

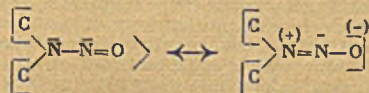
\* Réseaux réciproques de 230 groupes de recouvrement; MENZER G. (*Z. Kristallogr.*, 1942, 104, 424-445). — Les réseaux réciproques de groupes de recouvrement montrent une triple identité quand ces groupes appartiennent aux systèmes cubiques et rhomboédriques. Ces groupes de recouvrement accusent une extinction intégrale. Les autres groupes de recouvrement indiquent seulement une extinction « zonale ». Cette différence essentielle entre ces deux parties de groupes classe les extinctions en période simple et en période double; elle permet de former un tableau très utile, dans la détermination des groupes à l'aide des réseaux réciproques obtenus à partir des diagrammes des rayons X.

\* Les conditions cycliques de Born et la théorie des groupes; BARRIOL J. (*Archives originales du service de Documentation*,

Études sur l'effet Raman. CXLII. Substances azotées XXVI. Pyridine et homologues; HERZ E., KAHOVEC L. et KOHLRAUSCH K. W. F. (*Z. phys. Chem. B.*, 1943, 53, 124-148). — Etude des spectres Raman et mesure des conditions de polarisation des raies pour la pyridine, les méthyl-2 et méthyl-3 pyridines, les diméthyl-2,4, et diméthyl-2,6 pyridines, et la triméthyl-2,4,6 pyridine. On analyse les spectres comparativement à ceux des dérivés benzéniques correspondants. Pour les méthylpyridines, les spectres obtenus jusqu'ici correspondent vraisemblablement à des préparations contenant de petites quantités d'impuretés de nature inconnue. Les différences entre les spectres des bases pyridiques et ceux de leurs chlorhydrates est attribuée à une différence d'état mésomérique.

Le spectre Raman de la diméthyl-nitrosamine; BARREDO J. M. G. et GOUBEAU J. (*Z. anorg. Ch.*, 1943, 251, 2-13). — Etude du spectre Raman de la diméthyl-nitrosamine  $(CH_3)_2N-N=O$ . Par comparaison avec les molécules tétraatomiques qui forment une pyramide irrégulière et avec les molécules pentaatomiques qui ont une constitution analogue à la diméthyl-nitrosamine, on peut déduire une structure complète d'après la fréquence trouvée pour les vibrations des molécules.

On est ainsi amené à admettre l'existence d'une mésomérie pouvant se schématiser comme suit :



Sur la relation entre la conductibilité calorifique des gaz dipolaires et leur viscosité; SCHAEFER K. (*Z. phys. Chem. B.*, 1943, 53, 149-167). — Les gaz dipolaires présentent des écarts caractéristiques à la relation d'Eucken liant la conductibilité calorifique des gaz polyatomiques à leur viscosité. On ne peut encore établir de dépendance directe entre ces écarts et la grandeur du moment dipolaire. Par contre, on peut reconnaître une relation entre un paramètre caractéristique  $P$ , calculable à partir des données moléculaires, et la grandeur  $\alpha$  qui remplace le coefficient constant 2,5 des formules valables pour les gaz non polaires.

Les capacités calorifiques de quelques composés organiques renfermant de l'azote et la chaleur atomique de l'azote

V. Composés aminés; SATOH S. et SOGABE T. (*Scient. Papers Tokyo*, 1941, 38, 231-237). — Les chaleurs spécifiques moyennes ( $0^\circ \text{C} \text{ à } 99^\circ,6$ ) des composés suivants ont été déterminées : acides *o*-, *m*- et *p*-aminobenzoliques, acide *m*-aminocinnamique, diamino-azo-benzène, *p*-amino-azo-benzène, amino-antipyrine, antipyrine, *p*-amino-benzènesulfonamide et benzènesulfonamide. Le remplacement de H par un groupement aminé produit une augmentation de la chaleur moléculaire qui correspond à la capacité calorifique de NH. En introduisant la chaleur atomique moyenne de H dans cette augmentation de capacité calorifique, on obtient la chaleur atomique pour N combiné. Elle est égale à 4,04 ce qui est en assez bon accord avec la valeur 4,22 trouvée pour les composés nitrés. VI. Paires de composés ayant N, comme différence dans leur formule moléculaire. (Id., *ibid.*, 238-245). Les chaleurs spécifiques moyennes ( $0^\circ \text{C} \text{ à } 99^\circ,6$ ) des 4 paires de composés suivants : nitro-toluène ( $C_7H_5O_2N_2$ ) et tolu-hydroquinone ( $C_7H_8O_2$ ); nitraniline ( $C_6H_7O_2N$ ) et dihydroxy-benzène ( $C_6H_6O_2$ ); *p*-nitracétanilide ( $C_8H_9O_2N$ ) et acide mandélique ou acide anisique ( $C_8H_7O_3$ ); créatine ( $C_4H_7O_3N_3$ ) et acide  $\alpha$ -amino-butérique ( $C_4H_7O_2N$ ) ont été déterminées. Les différences des chaleurs moléculaires de ces paires de composés donnent directement le double de la chaleur atomique de N. La valeur moyenne de celle-ci est 3,78 qui est très voisine des valeurs 4,04 et 4,22 trouvées pour les composés aminés et nitrés. En comparant les valeurs de la chaleur atomique de N, on voit qu'elle est plus élevée dans les composés méta que dans les para et qu'elle présente des valeurs plus basses dans les composés aliphatiques. VII. Paires de composés ayant  $NH_2$ ,  $C_2N$ , ou  $CH_2N$ , comme différence dans leur formule moléculaire; (Id., *ibid.*, 246-251). Les chaleurs spécifiques moyennes ( $0^\circ \text{C} \text{ à } 99^\circ,6$ ) des paires de composés suivants : succinamide et succinimide, nitronaphtalène et acide phthalique, chlorhydrate de semicarbazide et chlorhydrate d'hydroxylamine ont été déterminées. Les différences des chaleurs moléculaires de ces paires de composés donnent les capacités calorifiques de  $NH_2$ ,  $C_2N$ , et  $CH_2N$ , à l'état solide. En introduisant les chaleurs atomiques moyennes du carbone et de l'hydrogène dans ces différences, on obtient la chaleur atomique de N combiné qui a comme valeur moyenne 4,46. Les résultats obtenus montrent que dans les composés aliphatiques, cette chaleur atomique a souvent une valeur plus basse que dans les composés aromatiques. (Anglais.)

## PHYSIQUE CRISTALLINE

1943, n° 122, 1-6). — L'emploi des conditions de Born est équivalent à la considération exclusive de groupes d'ordre fini dans l'étude des phénomènes liés aux réseaux cristallins et faisant intervenir le groupe des symétries et des translations laissant le cristal inchangé. Analyse de l'irréductibilité des représentations du groupe  $G$  des symétries et translations. Les représentations du groupe  $G_n$  correspondant à la condition  $T_n^* = I$  dans la représentation du sous-groupe  $T = T_1^* T_2^* T_3^*$  par les trois translations fondamentales du réseau correspondent aux conditions de Born. Etude des fonctions d'ondes formant la base d'une représentation définie par les entiers  $n_1, n_2, n_3$ .

Sur des systèmes mixtes partiellement isomorphes de substances organiques (dits cristaux mixtes anormaux);

NEUBAUS A. (*Z. phys. Chem. A.*, 1943, 191, 359-374). — Parmi un grand nombre de systèmes mixtes organiques anormaux, on étudie plus particulièrement quelques représentants typiques : acide méconique — dérivés de l'antraquinone ou de l'azobenzène, acide phthalique — dérivés de l'azobenzène. On reconnaît dans ces systèmes des analogies métriques et énergétiques bien définies important des « imprégnations » des réseaux, des partenaires, qu'on désigne par le terme « isomorphisme partiel ». On observe parfois des phénomènes de croissance orientée. On étudie la nature et la localisation des forces de liaison, ainsi que l'importance de l'isomorphisme partiel pour la purification des cristaux, les précipitations mixtes, la détermination des constitutions.

\* Sur l'iodoéthylate de quinaldine, le chlorure de pseudoisocyanine et

l'iodure de pseudoisocyanine; NEUHAUS A. (*Z. Kristallogr.*, 1942, 104, 401-416). — Iodoéthylate de quinaldine:  $a = 10,3 \text{ \AA}$ ;  $b = 16,0 \text{ \AA}$ ;  $c = 7,2 \text{ \AA}$ ;  $\beta = 95^\circ$ . Chlorure de pseudoisocyanine:  $a = 19,2 \text{ \AA}$ ;  $b = 10,55 \text{ \AA}$ ;  $c = 19,2 \text{ \AA}$ ;  $\beta = 90^\circ$ . Iodure de pseudoisocyanine:  $a = 16,4 \text{ \AA}$ ;  $b = 11,70 \text{ \AA}$ ;  $c = 10,75 \text{ \AA}$ ;  $\beta = 108^\circ$ .

**Effet Raman dans les cristaux; interprétation des raies externes des dérivés halogénés du benzène;** ROUSSER A. et LOCHET R. (*C. R.*, 1942, 214, 980-981). — La théorie attribuant les raies Raman externes des cristaux organiques à des pivotements cohérents des molécules autour de leurs axes principaux d'inertie est appliquée à l'analyse des spectres Raman des diodobenzènes-1.3 et 1.2 et des dichloro-, dibromo-, et diodobenzènes-1.4. L'interprétation est immédiate. Dans le diodobenzène-1.3, on observe trois oscillations dues au pivotement, chacune d'elles étant symétrique par rapport à l'axe cristallographique et antisymétrique par rapport aux axes perpendiculaires au pivot.

Dans la maille monoclinique du diodobenzène-1.2, les pivots ne sont plus parallèles aux axes de l'ellipsoïde des indices et on prévoit, comme pour le naphthalène, six raies distinctes, résultant du dédoublement en oscillations, symétrique et antisymétrique par rapport à l'axe binaire, de chacun des pivotements cohérents des molécules de la maille. Enfin, dans le cas des dérivés parachloré et para-bromé, les trois axes de l'ellipsoïde des indices jouent le rôle d'axes binaires, alors que la maille des cristaux est monoclinique; l'interprétation complète du spectre du diodo-1.4 ne pourra être donnée qu'après des mesures de polarisation, mais ici encore les raies sont dues à des pivotements.

**Sur la détermination graphique de l'indice de réfraction à partir de l'indicatrice optique pour n'importe quelle direction dans un cristal à double réfraction;** TERTSCH H. (*Z. Kristallogr.*, 1942, 104, 446-450). — L'exposé théorique est illustré par la détermination des indices

de réfraction relatifs à l'albite. La construction graphique montre une erreur de 4 à 5 unités de la 4<sup>e</sup> décimale.

**L'examen aux rayons X des polymères linéaires synthétiques;** FULLER C. S. (*Rubb. Chem. and. Tech.*, 1941, 14, 23-34). — Revue des résultats obtenus jusqu'à présent par diffraction de rayons X ou d'électrons. Oxydes de polyméthylène, de polyéthylène; polyesters linéaires, polyamides, polysulfures, dérivés vinyliés.

**Elasticité et viscosité de substances caoutchouteuses;** BRENSCHEDE W. (*Kolloid Z.*, 1942, 101, 64-72). — Par compression de cylindres de caoutchouc mou et de substances analogues, on détermine un module d'élasticité défini pour chaque durée de charge. Les modules  $E$  trouvés varient avec la durée de charge de façon que  $1/E$  est une fonction linéaire croissante du logarithme de la durée de charge. On relie cette variation à la théorie de Maxwell-Kuhn sur la pluralité des mécanismes de déformation et des temps de relaxation correspondants.

## CINÉTIQUE ET ÉQUILIBRES CHIMIQUES. THERMOCHEMIE

**Sur la vitesse des réactions monomoléculaires;** CHRISTIANSEN J. A. (*K. danske vidensk. Selsk.*, 1942, 20, n° 4, 1-18). — Afin d'éviter les difficultés provenant du taux de transfert de l'énergie d'activation, on pose que les molécules réagissantes sont dissoutes dans un solvant suffisamment dense, de telle façon que le transfert nécessaire d'énergie aux molécules réagissantes ait son origine dans les collisions avec les molécules du solvant. Calcul des valeurs absolues des constantes de vitesse, équations de diffusion, etc.

**Contribution à l'interprétation du mécanisme de réaction lors du déplacement entre oxydes et sels d'acides oxygénés dans des mélanges pulvérisés.** I.; JAGITSCH R. (*Ark. chem. Min. Zool.*, 1942, 15 A, n° 17, 1-37). — La vitesse de réaction entre les oxydes alcalino-terreux et les sels d'acides oxygénés est proportionnelle au nombre de particules diffusant de l'oxyde dans le sel. Les températures de réaction correspondent à des vitesses égales de réaction et sont fonction de la température de fusion de l'oxyde.

**Sur la réaction entre l'oxyde de carbone et l'alcool, catalysée par l'alcoolate;** CHRISTIANSEN J. A., GJALDBAEC J. C. (*K. danske vidensk. Selsk. Skr., sér. phys.*, 1942, 20, n° 3, 1-22). — Analyse manométrique de la réaction  $\text{CO} + \text{CH}_3\text{O} = (\text{COOCH}_3)$ , réaction du premier ordre par rapport à CO. La constante de vitesse croît plus vite que proportionnellement à concentration en  $\text{CH}_3\text{O}$ ; ces résultats sont valables pour la même réaction avec l'alcool éthylique.

**Une nouvelle loi en catalyse hétérogène?** JUNGERS J. C. (*Naturwet. T.*, 1943, 25, 3-14). — Critique sévère des interprétations des expériences de van Itterbeek et van Dingenen au sujet de la modification de l'équilibre de plusieurs phases en présence d'un catalyseur.

**Sur la relation entre catalyse et adsorption;** VAN ITTERBEEK A. (*Naturwet. T.*, 1943, 25, 15-23). — Réplique à une critique de Ju gers sur les travaux de l'auteur en collaboration avec van Dingenen.

**Sur les propriétés catalytiques de préparations de  $\text{O}_2\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{O}_2\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Ogl}$  obtenues par des procédés différents;** FRICKE R. et WESSING G. (*Z. Elektrochem.*,

1943, 49, 274-277). — On mesure la vitesse de déshydratation de l'alcool isopropylique sur différentes préparations de  $\text{O}_2\text{Al}_2\text{O}_3$ , avec ou sans Ogl, la proportion moléculaire  $\text{Ogl}/\text{O}_2\text{Al}_2\text{O}_3$  restant  $\leq 1$ . La réaction est d'ordre zéro avec toutes les préparations. Les chaleurs d'activations augmentent avec la température de préchauffage du catalyseur (600° à 800°). Les points des catalyseurs catalytiquement d'égale activité sont très nombreux. L'addition de Ogl diminue la vitesse de la réaction et la constante d'action sans changer l'énergie d'activation (ni l'ordre de réaction sauf si le mélange est très riche en Ogl ou sur Ogl pur).

**Les propriétés des alliages cuivre-palladium et cuivre-platine comme catalyseurs de l'hydrogénation de l'éthylène;** RIENACKER G., MÜLLER E. et BURMANN R. (*Z. anorg. Ch.*, 1943, 251, 55-70). — Mesure de la vitesse d'hydrogénation catalytique de l'éthylène sur les alliages Cu-Pd et Cu-Pt.

L'efficacité de plusieurs alliages dépasse beaucoup celle qui correspondrait aux constituants; il en est ainsi pour les compositions Cu-Pd de 100 jusqu'à 47 atomes 0/0 de palladium; les alliages Cu-Pt de 100 jusqu'à 16 atomes 0/0 de platine ont une activité égale à celle du platine vers 100° C. Le cuivre et les alliages riches en cuivre sont très peu actifs; la catalyse n'a lieu qu'à température élevée.

La variation de l'énergie d'activation apparente est peu caractéristique. L'influence de l'arrangement des atomes dans les cristaux mixtes des alliages sur l'énergie d'activation, déjà constatée dans le cas de la décomposition de l'acide formique (*Z. anorg. Ch.*, 1941, 248, 52) s'observe également ici.

**La composition de gaz de combustion en voie de dissociation et le calcul d'équilibres simultanés;** DAMKÖHLER G. et EDSE R. (*Z. Elektrochem.*, 1943, 49, 178-186). — Les pressions partielles des constituants de gaz de combustion en voie de dissociation contenant C, H, O et N sont calculables le plus simplement en fonction des pressions partielles  $p_{\text{OH}}$  et  $p_{\text{O}}$ , ou mieux encore des grandeurs  $p_{\text{OH}_2}$  et  $p_{\text{CO}}$ . On peut déterminer ces deux pressions partielles par tâtonnement en calculant, graphiquement de préférence, à partir de valeurs variées de ces grandeurs, la pression totale et l'indice de proportion

d'oxygène, jusqu'à ce qu'on trouve, pour ces dernières grandeurs, des valeurs égales aux valeurs effectivement mesurées. La méthode est applicable aux cas limites où  $p_{\text{OH}_2} = p_{\text{H}}$ ,  $p_{\text{O}} = p_{\text{H}} = 0$  (absence d'hydrogène) et  $p_{\text{CO}} = p_{\text{CO}} = 0$  (absence de carbone).

**Sur le calcul des chaleurs de mélange à partir du diagramme d'état;** SCHEIL E. (*Z. Elektrochem.*, 1943, 49, 242-254). — On établit des formules permettant le calcul des chaleurs de mélange à partir des courbes de fusion dans le cas où les cristaux considérés n'ont qu'un intervalle négligeable de températures de cristallisation. On peut également calculer des chaleurs de mélange à partir des courbes de séparation du mélange en phases différentes.

**La chaleur de mélange de quelques chloro-alcanes avec l'oxyde d'éthyle;** STAVERMAN A. J. et LEBBINK F. J. (*Rec. Trav. Chim.*, Pays-Bas, 1941, 60, 599-604). — Les forces de cohésion des molécules ayant une distribution asymétrique de la charge électrique dépendent de cette asymétrie. Dans ce cas, ce n'est pas le moment dipolaire qui permet de définir les forces de cohésion, mais une autre quantité qui dépend de la distance entre les charges et la surface. Afin d'obtenir des valeurs de cette quantité pour un certain nombre de molécules, il est nécessaire d'avoir de nombreuses données sur la chaleur d'évaporation et la chaleur de mélange. Par conséquent, les auteurs ont déterminé la chaleur de mélange de  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ , et  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , avec l'oxyde d'éthyle pour une dilution infinie tant de l'oxyde d'éthyle que du chloro-alcane. Les résultats obtenus montrent qu'il n'existe aucune relation simple entre le moment dipolaire et les forces moléculaires du chloro-alcane. (Anglais.)

**L'entropie des mélanges liquides. II. Déviations à la loi de Raoult dans les mélanges renfermant des grosses molécules flexibles;** STAVERMAN A. J. (*Rec. Trav. Chim.*, Pays-Bas, 1941, 60, 640-649). — A l'aide du modèle de l'état liquide exposé dans un mémoire précédent, l'auteur calcule l'entropie d'un mélange liquide constitué par des petites molécules rigides et par des grosses molécules flexibles. Il montre que les propriétés de tels mélanges présentent des déviations négatives à la loi de Raoult même lorsque la chaleur de mé-



lange est nulle. Ces considérations théoriques ont été confirmées par des déterminations de la chaleur de mélange et de la solubilité de l'hentriacontane, l'heptacosane, la palmitone et la myristone dans le cyclohexane et par les déterminations ébullioscopiques de Berger.

(Anglais.)

Deux remarques sur l'obtention graphique des potentiels thermodynamiques dans les systèmes à plusieurs constituants; MASING G. (*Z. Elektrochem.*, 1943, 49, 216-218). — Remarques présentées sur les courbes du potentiel thermodynamique en fonction de la concentration dans les systèmes à deux constituants (en particulier sur les tangentes aux courbes) et valables pour plus de deux constituants.

Sur la thermochimie des alliages. X. La variation d'entropie lors de la formation d'alliages; KUBASCHOWSKI O. et SCHNEIDER A. (*Z. Elektrochem.*, 1943, 49, 261-269). — Après rappel des relations entre l'entropie et d'autres grandeurs thermodynamiques dans le cas des alliages (potentiels thermodynamiques, chaleurs spécifiques, chaleurs de fusion), on réunit en tableaux des valeurs d'entropies de fusion d'alliages, d'entropies de formation, en particulier pour des alliages liquides, pour

les amalgames de sodium, et on établit les isothermes d'entropie de formation d'alliages en fonction des concentrations.

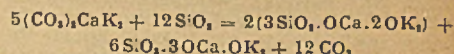
Sur la connaissance du système TeNi-Te<sub>2</sub>Ni; KLEMM W. et FRATINI N. (*Z. anorg. Ch.*, 1943, 251, 222-232). — Considérations générales sur la structure des sulfures, séléniures et tellurures des éléments de transition; comparaison de ces composés avec les types AsNi et I<sub>2</sub>Ca.

On a fait une étude aux rayons X d'une série d'échantillons résultant de l'action du tellure sur du nickel dans le vide à 600° et de composition comprise entre TeNi et Te<sub>2</sub>Ni; on a, en outre, déterminé les densités et les susceptibilités magnétiques de tous ces produits qui possèdent sans exception, l'aspect métallique.

D'une part, on connaît ainsi la façon dont évoluent les constantes réticulaires en fonction de la composition. D'autre part, les mesures magnétiques montrent que le paramagnétisme est relativement faible par rapport à celui qui résulterait de l'existence d'ions Ni<sup>2+</sup> ou Ni<sup>3+</sup>; il ne s'agit donc pas de composés salins, mais de corps formés par des liaisons atomiques. Ce dernier fait correspond à ce qui a déjà été observé dans le cas du sulfure de nickel (*Z. anorg. Ch.*, 1933, 260, 33).

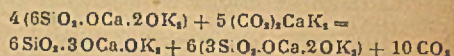
Sur les systèmes: oxyde alcalin-OCa-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>-Xl. La pression de réaction dans le système OK<sub>2</sub>-OCa-SiO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>; KRÖGER C., ILLNER K. W. et GRAESER W. (*Z. anorg. Ch.*, 1943, 251, 270-284). — Établissement du diagramme de solidification CO<sub>2</sub>-CaK<sub>2</sub> et détermination de la pression de dissociation des carbonates doubles (CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CaK<sub>2</sub> et (CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>K<sub>2</sub>.

L'action de la silice sur le carbonate double (CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CaK<sub>2</sub> vers 700° conduit à la réaction:



On a déterminé le domaine de stabilité des deux silicates 6 SiO<sub>2</sub> · 3 OCa · OK<sub>2</sub> et 3 SiO<sub>2</sub> · OCa · 2 OK<sub>2</sub>.

Dans le système quaternaire: CO<sub>2</sub> · SiO<sub>2</sub> · OCa · OK<sub>2</sub>, on observe l'équilibre:



Enfin, on a mis en évidence l'existence du silicate 10 SiO<sub>2</sub> · OCa · 4 OK<sub>2</sub>, qui est susceptible de réagir sur le carbonate double (CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CaK<sub>2</sub> pour donner du carbonate de potassium et le silicate 6 SiO<sub>2</sub> · OCa · 2 OK<sub>2</sub>.

## SOLUTIONS. MÉLANGES LIQUIDES

L'abaissement de tension de vapeur de solutions concentrées de deux constituants volatils. II.; KORDES E. (*Z. phys. Chem. A.*, 1943, 191, 339-349). — Par des considérations thermodynamiques, on établit que les relations relatives aux tensions de vapeur, trouvées empiriquement par l'auteur (*Z. phys. Chem. A.*, 1929, 181, 203), représentent seulement une approximation. Cependant, leur forme mathématique commode leur assure un domaine très étendu d'application.

Une méthode rapide très simple pour la détermination des coefficients de Ludwig-Soret; RIEHL N. (*Z. Elektrochem.*, 1943, 49, 306-308). — On décrit un appareil dans lequel deux parties d'une solution (par exemple de Cl<sub>2</sub>Ba à 0,82 %), séparées par une membrane de cellophane ou analogue, sont maintenues à des températures différentes, et on étudie la variation, en fonction du temps, du rapport des concentrations des deux parties de la solution (Effet Ludwig-Soret).

Recherches sur la solubilité de la lactoglobuline I. La solubilité de la lactoglobuline dans des solutions diluées de chlorure de sodium ayant diverses concentrations ioniques et diverses activités en ions H; GRONWALL A. (*C. R. Trav. Lab. Carlsberg*, 1942, 24, 185-199). — Étude de la relation entre la solubilité de la lactoglobuline dans des solutions de ClNa de force ionique 0,01 et la quantité de protéine solide présente. La solubilité est presque indépendante de la quantité de la phase solide. Le logarithme de la solubilité de la lactoglobuline dans des solutions diluées de ClNa est une fonction linéaire de la force ionique. Ce résultat confirme les calculs théoriques de Kirkwood et de Scatchard et Kirkwood. La solubilité de la lactoglobuline pour une force ionique constante mais pour des activités des ions H différentes est exprimée au moyen de courbes de solubilité ayant une apparence caractéristique. Pour une échelle très limitée de pH autour du point isoélectrique, la solubilité varie peu, les courbes étant très aplaties surtout pour les forces ioniques inférieures à 0,01.

A part cette partie aplatie, les courbes ont deux branches presque verticales. Discussion sur les relations entre la solubilité de la lactoglobuline et l'activité des ions H. II. La solubilité de la lactoglobuline en présence des acides aminés et des peptides simples; ID. (*Ibid.*, 201-215). Les substances dipolaires comme le glycolle et ses di- et tri-peptides accroissent la solubilité de la lactoglobuline isoélectrique parce qu'elles produisent une augmentation de la constante diélectrique du solvant. Le logarithme de la solubilité est une fonction linéaire de 1/D. Les zwitterions ayant des charges positives ou négatives en excès, tels que les ions amino-acides dans les sels de l'acide glutamique, de l'arginine, de l'histidine et de la lysine ont un effet d'accroissement considérable de la solubilité de la lactoglobuline isoélectrique. Dans le cas du glutamate de sodium, cet effet est du même ordre de grandeur que celui de ClNa, tandis qu'il est environ 2 fois plus grand dans le cas des monochlorures des bases hexoniques. III. Interactions dans les systèmes renfermant de la lactoglobuline et de l'ovalbumine. ID. (*Ibid.*, 217-225). L'ovalbumine exerce un effet d'accroissement de la solubilité sur la lactoglobuline isoélectrique. Cet effet est en relation avec le fait que l'ovalbumine augmente la constante diélectrique du système. (Anglais.)

La solubilité de l'euglobuline en présence de pseudoglobulines et de sérums-albumine; GRONWALL A. (*C. R. Trav. Lab. Carlsberg*, 1942, 24, 227-231). — La solubilité de l'euglobuline n'est pas augmentée par l'addition de pseudoglobuline, mais elle l'est par l'addition de sérums-albumine. Si, d'après la théorie de Sorensen, l'euglobuline et la pseudoglobuline représentent un système de constituants dissociables d'une façon réversible, la pseudoglobuline devrait augmenter la solubilité de l'euglobuline. Puisque ces expériences montrent que ce n'est pas le cas, il s'ensuit que la dissociation qui se produit dans le fractionnement au moyen de la dialyse ou de la dilution n'est pas réversible.

(Anglais.)

La viscosité de structure des mucines; un appareil nouveau pour sa mesure; ZAMBONI P. (*Kolloid Z.*, 1943, 102, 246-251). — Un appareil spécial à écoulement capillaire permet l'étude des écoulements sous faibles pressions et de la variation du temps d'écoulement avec la pression. Pour certains liquides (colloïdes fibreux d'Ostwald), au-dessous d'une certaine pression, le temps d'écoulement augmente très rapidement. Les solutions de mucines animales ou végétales en sont des exemples. Cette manière de se comporter aux faibles vitesses d'écoulement est empêchée par la présence de sels à des concentrations dont l'ordre de grandeur est le même que celui des concentrations nécessaires pour l'activation des ferments dissolvant les mucines.

Mécanique structurelle de continua élastico-visqueux. VI. Viscosité et constitution chimique de systèmes micromoléculaires; UMSTAETTER H. (*Kolloid Z.*, 1943, 102, 232-245). — On établit une fonction correspondant à la variation de la viscosité avec la température entre la température critique « supérieure » (correspondant au passage à l'état gazeux) et une « température critique inférieure », définie comme celle à laquelle le liquide, soumis à une forte traction (pression négative), se rompt au lieu de s'étirer. On peut calculer les dimensions linéaires micromoléculaires jusqu'à environ 3/4 Å, à partir de la tension superficielle et de l'élasticité de cisaillement, le temps de relaxation, à partir de la tension superficielle et du poids moléculaire absolu. Des composés ayant des temps de relaxation, voisins se dissolvent en général l'un l'autre. La cohésion moléculaire à une température égale à la moitié de la température critique absolue est une grandeur additive à partir d'incrément atomiques, la cyclisation ayant cependant une influence. — VII. Viscosité et constitution chimique des systèmes macromoléculaires; ID. (*Ibid.*, 1943, 103, 7-18). — En combinant l'équation de tension de Maxwell et la loi de diffusion de Fick, on établit une relation entre la viscosité et la concentration des solutions, d'où il résulte que l'élasticité de cisaillement varie avec la concentration (proportionnellement à la vis-

cosité propre du corps dissous d'autant plus que le poids moléculaire du solvant est plus faible. La déformabilité des macromolécules rend plus difficile la détermination de leur poids moléculaire, mais la fongosité des parti-

cules (y compris le solvant adhérent) peut être déduite des courbes d'écoulement et de la relation entre viscosité et température, sans hypothèse sur la forme moléculaire. On considère qu'il existe une limite de grandeur molé-

culaire au-dessus de laquelle les forces de cohésion intermoléculaires peuvent dépasser la résistance de la valence la plus faible et provoquer une scission de la molécule.

## ELECTROCHIMIE

**Construction d'une microcellule pour détermination des conductibilités électrolytiques;** SCHWAN H. (*Z. phys. Chem. B.*, 1943, 53, 168-177). — Description d'une microcellule permettant la mesure de résistance spécifique de quantités de liquide de l'ordre de 1 mm<sup>3</sup> avec une précision de  $\pm 0,6$  0/0. Les phénomènes de polarisation n'entraînent que des erreurs inférieures à 0,1 0/0 si la résistance spécifique du liquide est  $\geq 150$  ohm. cm et la fréquence pour la mesure  $\geq 2.000$  Hz. Pour les résistances spécifiques plus faibles, les erreurs dépendent de l'intensité de courant et peuvent être corrigées en utilisant une courbe qui exprime la relation entre la résistance et la fréquence.

**Mesures de conductibilité d'électrolytes techniques fondus;** MANTZELL E. (*Z. Elektrochem.*, 1943, 49, 283-287). — On mesure directement la résistance d'ensemble des bains d'électrolytes fondus mixtes, en courant alternatif sous 7 V, fréquence 50 Hz, et on en déduit les conductibilités spécifiques. On détermine, dans les mêmes conditions, les conductibilités spécifiques d'un certain nombre de sels fondus purs. Les conductibilités des bains d'électrolytes contenant des sels de magnésium sont des fonctions additives des conductibilités des divers sels présents.

**Réactions périodiques des amalgames. I. Variations périodiques spontanées de potentiel d'amalgames de cuivre dans des solutions sulfuriques d'acide chromique;** KARSCHULIN M. et TUDJA Z. (*Z. Elektrochem.*, 1943, 49, 166-171). — Dans des solutions sulfuriques 0,01 n, on observe des variations périodiques du potentiel d'amalgame de Cu, dans le domaine des concentrations en CrO<sub>3</sub> de 0,02 à 0,16 m. Jusqu'à 0,02 m, la surface de l'amalgame se recouvre d'une couche épaisse de chromate chromique. Dans le domaine de réaction périodique, la surface se couvre d'une couche très mince dont la composition est encore à l'étude. La courbe des potentiels du cuivre seul par rapport aux solutions chromosulfuriques précédentes, à concentrations variables en CrO<sub>3</sub>, présente un angle à + 0,600 V. L'effet électromoteur positif observé au-dessous de cette valeur s'annule pour ce potentiel et est remplacé par un effet négatif pour les valeurs plus élevées.

**Le potentiel Cu/Cu<sup>++</sup> dans les solutions concentrées de sulfate de cuivre à diverses températures. III. Le coefficient de température du potentiel normal du cuivre;** MUELLER F. et REUTHER H. (*Z. Elektrochem.*, 1943, 49, 277-280). — Le coefficient de température  $\frac{\Delta E^\circ}{\Delta T}$  du potentiel normal du cuivre Cu/Cu<sup>++</sup> à la valeur très faible - 0,01 mV/°. On discute les explications possibles et les conséquences de ce fait.

**Sur l'électrode à hydrogène normale;** REUTHER H. (*Z. Elektrochem.*, 1943, 49, 176-178). — L'électrode à hydrogène, dans une solution 0,847 m ClH, dont l'activité d'ions H est  $a_H = 1$ , se rapproche beaucoup plus de l'électrode à hydrogène normale, à 25° C, que l'électrode décrite dans la documentation, avec une solution SO<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 2 n, dont la concentration d'ions H est  $c_H = 1$ . La voie pratique pour obtenir la valeur de potentiels normaux exacts consiste toutefois à faire les mesures sur des chaînes dans des solutions très diluées de coefficients d'activité connus et à extrapoler les résultats pour l'électrode normale à hydrogène.

**Sur des phénomènes de dépolarisation catalysés par des atomes d'hydrogène sur l'électrode à gouttes de mercure;** WIESNER K. (*Z. Elektrochem.*, 1943, 49, 164-166). — L'élévation du degré d'oxydation, constatée dans un système d'oxydo-réduction en présence de Pd colloïdal en atmosphère d'hydrogène, est due à l'action réductrice de H<sub>2</sub> activé à l'électrode. D'une façon générale, chaque fois qu'une substance n'est pas oxydée (ou réduite) sur l'électrode ou ne l'est que sous surtension, mais est susceptible de réduire (ou d'oxyder) un système d'oxydo-réduction présent, le niveau d'oxydo-réduction de ce système est élevé.

**Emploi des indicateurs sélectionnés par Clark et Lubs avec le spectrophotomètre de Pulfrich pour la détermination rapide de la concentration en ions H;** VAN DAM H. (*Ingén. Chim.*, 1940, 24, 41-56). — Étude théorique de la spectrophotométrie. Son application à la détermination du pH. Particularités du spectrophotomètre de Pulfrich, à filtres. Considérations sur les indicateurs, qui sont des sulfophtaléines. Description du mode opératoire.

**Sur la réduction électrolytique de solutions aqueuses d'acide chromique;** MUELLER E. (*Z. Elektrochem.*, 1943, 49, 280-282). — On compare les courbes courant/tension obtenues avec des solutions de SO<sub>2</sub>H<sub>2</sub> et de CrO<sub>3</sub>H<sub>2</sub> (ces dernières, très pures), en employant comme cathodes divers métaux: Pt, Ir, Cu, Au, Cr. Avec Pt et Ir, il n'y a pas de différences. Avec Cu et Au, les courbes obtenues avec CrO<sub>3</sub>H<sub>2</sub> sont déplacées vers les potentiels négatifs, par rapport aux courbes obtenues avec SO<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. Les cathodes sont recouvertes d'un film très mince de chrome, qui ne se produit pas sur Pt ou Ir. En aucun cas, avec des solutions très pures, il n'y a réduction électrolytique de l'acide.

**Étude de la formation anodique d'eau oxygénée après surcharge au moyen d'un courant alternatif;** KLEMENC A. (*Z. Elektrochem.*, 1943, 49, 141-158). — Par

polarisation anodique en présence de HONa environ normale, une électrode de Zn acquiert, à partir d'un potentiel déterminé, un état passif caractérisé par la formation d'une couche d'oxyde, en équilibre avec une pression partielle de O<sub>2</sub> de 1 atmosphère. En courant alternatif, l'électrode de Zn prend un état passif différent, avec formation d'une couche d'oxyde en équilibre avec de très faibles pressions de O<sub>2</sub>. Cet état, atteint progressivement, est précédé d'un stade de dissolution de Zn avec dégagement d'une quantité à peu près correspondante de H<sub>2</sub>. Par superposition d'un courant alternatif à un courant continu, il se forme H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, comme suite de la production sur l'électrode, d'un peroxyde. La formation des produits sur l'anode correspond au nombre de coulombs fournis par le courant continu. Le rendement en peroxyde varie peu avec la concentration de l'alcali entre 0,5 n et 4 n. La présence d'acide borique a également peu d'influence.

**Polissage électrolytique des surfaces d'aluminium et de métaux légers;** RICHARDS E. T. (*Oberflächentechnik*, 1943, 20, 1-4). — Examen de divers brevets concernant d'une part les bains décapants, d'autre part, les bains d'électrolyse (nature de l'électrolyte). Les principaux bains employés sont des bains d'acides organiques ou de fluoroborates et autres sels complexes. Le but est d'obtenir une couche d'oxyde très fine et très résistante. La densité du courant est de 2 à 10 A/dm<sup>2</sup>.

**L'accumulateur à l'argent et au zinc;** ANDRÉ H. (*Rev. gén. Elect.*, 1942, 51, 503-505). — Possibilités d'allégement de l'accumulateur et augmentation de l'énergie massique par l'emploi d'une électrode soluble en milieu alcalin.

**La double couche électrique des oxydes, en particulier dans les milieux non aqueux;** VERWEY E. J. W. (*Rec. Trav. Chim., Pays-Bas*, 1941, 60, 625-633). — La double couche électrique à la surface des particules des oxydes (tels que le quartz, le rutile, l'oxyde de Zr) est étudiée a) à l'aide d'observations avec des suspensions de ces substances dans l'eau, les alcools, l'acétone ou des solutions d'électrolytes dans ces liquides et b) à l'aide de l'électro-osmose à travers des membranes d'oxydes dans ces mêmes liquides. La double couche est produite par des ions prenant naissance dans les substances en présence. Le potentiel est produit par des ions H<sup>+</sup> et OH<sup>-</sup>. Le point zéro de la charge dépend étroitement de la grandeur des particules: comme dans le cas de IAg (Kruyt et Jullen), les grosses particules sont plus négatives que les petites particules. (Anglais.)

## MÉTAUX. ALLIAGES. SOLUTIONS SOLIDES

**Le besoin en manganèse de l'industrie de l'acier et une nouvelle méthode métallurgique;** LOFOUSTR H. (*Jernkontor. Ann.*, 1941, 125, n° 4, 147-183). — Aperçu sur les alliages et les minerais de Mn. Répartition géographique des minerais de

Mn et production mondiale. Description d'une méthode élaborée par l'auteur pour enrichir les scories en Mn.

**Méthodes suédoises de préparation**

des alliages ferreux; KALLING B., LINDBLAD A. (*Jernkontor. Ann.*, 1941, 125, n° 8, 333). — Conférence avec discussion. Méthodes actuelles de préparation des principaux alliages du fer et des métaux non ferreux (Al, Mg, Zn, Pb, Cu, Ni, Co, Sn).

\* Les transformations « ordre-désordre » dans les monocristaux d'alliages; (Bell Lab. Rec., 1941, 19, 370). — Cette transformation sous l'influence de la température s'accompagne d'un changement de dimensions, décelable au moyen d'un interféromètre optique capable de mesurer des déplacements de  $10^{-4}$  pouce.

Mise en évidence de la solubilité de l'oxyde de fer dans le fer solide chauffé; PORTEVIN A. (C. R., 1942, 214, 950-953). — En procédant à un examen micrographique, après chauffage dans le vide, de points préalablement repérés à la surface d'échantillons contenant des inclusions de OFe allongées par déformation mécanique, l'auteur a mis en évidence une diminution ou une disparition de ces inclusions. Ces phénomènes ont pour causes, outre les causes banales inhérentes à la tension superficielle du fer et aux phénomènes plastiques accompagnant sa transformation allotropique, la mise en solution de l'inclusion dans le métal. Le chauffage à 1.000° d'échantillons présentant des plaques légères de rouille ou des pellicules d'oxyde confirme ces conclusions.

Influence d'une déformation préalable sur la décomposition des austénites au refroidissement; JOLIVET H. et DE LA COMBE J. (C. R., 1942, 214, 878-880). — La cinétique de décomposition isotherme des austénites, qui s'opère par germination et croissance (JOLIVET et PORTEVIN, *ibid.*, 1941, 213, 687), est modifiée d'une manière essentielle par la déformation préalable des austénites, en l'absence de toute charge appliquée au cours de la transformation. Cette modification se traduit par la diminution et même la disparition du temps d'inhibition et par une accélération de la période initiale que comportent les courbes, quantité transformée-temps. Ces différences sont dues à un accroissement très important du nombre des centres de transformation, alors que la vitesse de croissance de ces centres n'est pas sensiblement modifiée. Des courbes et des microphotographies sont données en exemple.

\* Représentation schématisée de la croissance des amorces cristallines dans les métaux déformés; BURGESS W. G. (Physica, 1942, 9, 987-995). — La cristallisation autour d'un centre ne « démarre » que lorsqu'un autre cristal déjà en croissance approche du premier centre. Une cause arrêtant la croissance du premier arrête alors aussi celle du second.

Les propriétés de frittage de la poudre de plomb suivies par la méthode dilatométrique; HURRIC G. et HENNIG W. (Z. anorg. Ch., 1943, 251, 260-269). — Les essais ont porté sur un échantillon de poudre de plomb contenant des traces de bismuth, fer, cuivre et antimoine; elle passait entièrement à travers le tamis à 22.500 mailles au cm.; la pression utilisée était de 1.000 kg/cm<sup>2</sup>. On a tracé les courbes dilatométriques entre 0 et 300° de bâtonnets formés de cette poudre comprimés en opérant dans le vide ou en atmosphère d'hydrogène d'argon, d'azote ou dans l'air. Dans tous les cas, au-dessous de 100°, on n'observe pas de frittage. Par refroidissement à partir de 300°, il y a contraction sauf dans le cas où le chauffage a eu lieu dans l'air.

Constitution du composé d'aluminium et de vanadium VAl<sub>3</sub>; BRAUER G. (Z. Elektrochem., 1943, 49, 208-210). — Le composé VAl<sub>3</sub> cristallise suivant le type de réseau de TiAl<sub>3</sub>. Constantes de réseau:  $a = 5,334 \text{ \AA}$ ;  $c = 8,305 \text{ \AA}$ . Densité mesurée pycnométriquement, 3,34; calculée à partir des données röntgenographiques: 3,68.

Détermination de la solubilité de MgZn dans l'aluminium; SEBEL G. (Z. Elektrochem., 1943, 49, 218-220). — La solubilité déterminée par röntgenographie et métallographie entre 150° et 475°, correspond aux valeurs antérieurement indiquées au-dessous de 325°. Au-dessus de 325°, les valeurs obtenues sont plus faibles que celles qui ont été données antérieurement. Les valeurs trouvées en MgZn, 0/0 augmentent de 1,4 (à 150°), à 13,05 (à 450°). Au voisinage du point eutectique (475°), la valeur obtenue par métallographie (18 0/0) est supérieure à la valeur extrapolée par röntgenographie (17 0/0).

La solubilité de SiMg<sub>2</sub>, GeMg<sub>2</sub>, SnMg<sub>2</sub>, et PbMg<sub>2</sub> dans l'aluminium; WESTLINING H. et KLEMM W. (Z. Elektrochem., 1943, 49, 198-200). — Des études röntgenographiques et microscopiques ont permis de déterminer les solubilités de SiMg<sub>2</sub>, GeMg<sub>2</sub>, SnMg<sub>2</sub>, et PbMg<sub>2</sub> dans Al solide à 500°, ainsi que les coefficients de température des solubilités entre 350° et 500° (d'une manière approchée) et l'influence, sur la solubilité, de la polarisabilité des anions: à égalité de constante de réseau, les composés dont l'anion est le plus polarisable sont les moins solubles.

Structures des alliages à métalloïdes et ferromagnétisme; NOWOTNY H. (Z. Elektrochem., 1943, 49, 254-260). — Les divers systèmes formés par Cr, Mn, Fe, Co et Ni avec les métalloïdes N, P, As, Sb et Bi ont une grande analogie; ils comportent un grand nombre de composés simples des types XM, XM<sub>2</sub>, XM<sub>3</sub>, et XM<sub>4</sub> (X étant le métalloïde et M le métal). Leurs structures, souvent isomorphes sont du type réseau à inclusion. Les composés de Cr et Mn sont souvent ferromagnétiques. Dans la série des composés de Mn avec P, As, Sb, Bi, l'élargissement progressif du réseau du manganèse se traduit par une élévation du point de Curie. En tenant compte du nombre de magnétons, des distances interatomiques et des valeurs élevées de la densité, on conclut à l'existence d'anions de valence non supérieure à 3 et même vraisemblablement seulement monovalents, inclus dans un réseau d'ions Mn<sup>2+</sup> à liaisons atomiques faibles. Dans le cas du chrome, les liaisons atomiques sont plus fortes. Dans les combinaisons plus riches en métaux XM<sub>2</sub>, XM<sub>3</sub>, et XM<sub>4</sub>, les liaisons atomiques sont encore plus fortes et il est possible que les atomes métalloïdiques figurent comme cations. Ce groupe de composés par inclusion est ainsi un intermédiaire entre les structures hétéropolaires et les phases proprement métalliques.

Une méthode simple de détermination de la constante de diffusion des métaux; van LIEMPT J. A. M. (Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 1941, 60, 634-639). — Un des métaux sous forme d'un fil mince est pressé dans la masse pulvérulente de l'autre métal de façon à former un bâtonnet. Ce dernier est coupé en morceaux identiques qui sont chauffés pendant des temps différents et à diverses températures, puis mis en contact avec un agent dans lequel le métal pulvérulent se dissout facilement. Suivant les progrès de la diffusion, le bâtonnet de l'alliage obtenu est soit entièrement, soit partiellement dissous ou n'est plus qu'un résidu sans forme. Le mode de calcul de la constante de diffusion est donné dans le mémoire. (Anglais.)

La diffusion du cuivre, du magnésium, du manganèse et du silicium dans l'aluminium; BUECKLE H. (Z. Elektrochem., 1943, 49, 238-242). — Les constantes

de diffusion de Cu, Mg, Mn et Si dans Al, mesurées à diverses températures entre 400° et 650° C, diminuent dans tous les cas quand la concentration augmente. Pour une concentration donnée, le logarithme de la constante de diffusion est une fonction linéaire décroissante de  $1/T$ .

\* Teneur en hydrogène, diffusion et solubilité de l'hydrogène dans l'acier; leur détermination et leur influence sur la formation des pailles; BENNECK H., KLOTZBACH G. (Jernkontor. Ann., 1941, 125, n° 10, 535-558). — Dosage de H<sub>2</sub> par fusion de l'acier avec Sn dans un tube de quartz. Relation entre la diffusion de H<sub>2</sub> et la structure de l'acier. La solubilité est à peu près identique pour tous les aciers à haute température (sauf acier à Cr-Ni austénitique). Discussion de la relation étroite entre la teneur en H<sub>2</sub>, la diffusion et la solubilité de H<sub>2</sub> et la formation des pailles. Procédé thermique pour éviter la formation des pailles.

Sur l'influence de quelques métaux sur la solubilité de l'hydrogène dans l'aluminium (Ce, Cu, Cr, Fe, Th, Ti, Sn); BAUKLOH W., REDJALI M. (Metall-wirtschaft, Metallwiss., 1942, 21, 638). — Appareil pour l'étude de la solubilité de H dans les alliages de Al de 100 à 1.000°. Ce, Th et Ti élèvent notablement cette solubilité. Cr et Fe l'élèvent peu, Cu et Sn la diminuent.

\* L'hydrogène comme élément constituant d'alliages; HOUBREMONT (E.), HELLER P. (Jernkontor. Ann., 1941, 125, n° 10, 117-126). — Action stabilisante sur C dans la fonte; teneur nécessaire: 0,5 à 0,7 cm<sup>3</sup>/100 g. Influence encore inexplicée; les échantillons traités avec H<sub>2</sub> présentent une structure perlitique lamellaire comme le graphite. Expériences avec l'acier; H<sub>2</sub> agit comme Mn ou Cr.

\* Les deux modes de départ de l'hydrogène lors du recuit du fer; PORTEVIN A., CHAUDRON G., MOREAU L. (Métaux et Corrosion, 1942, 18, 175-177). — Le bilan de H<sub>2</sub>, dégagé d'un fer monocristallin et polycristallin au cours de différents traitements montre que le dégazage par bombardement ionique extrait seulement les gaz en insertion. Pour extraire ceux en inclusion il faut les dissoudre dans le métal par un court chauffage à 900°.

\* Étude oscillographique du passage N → S de l'étain polycristallin en champ magnétique variable; JUSTI E. (Ann. Phys. Lpz., 1942, 42, n° 2-3, 84-97). — Montage permettant de suivre à l'oscillographe la transformation S → N et la transformation inverse sur une sphère et un cylindre de Sn. Dans le cas S → N on observe des fréquences induites de 650 cycles/sec; dans le cas N → S il y a une relaxation plus lente.

\* Le durcissement superficiel des aciers; (Métallurgie, 1942, 74, 13-14). — Revue des différents procédés: cémentation, nitruration, chapmanisation, cyanuration, durcissement par induction, durcissement à la flamme, revêtements par pulvérisation de métaux fondus, par électrolyse ou par placage.

\* Remarque au sujet de l'influence de l'aluminium sur la grosseur du grain austénitique; COEUR P. (Rev. univ. Min., 1942, 18, n° 11, 433-434). — Un acier à grains fins a été obtenu en ajoutant Al à la fonte avant l'opération au conver-

tisseur: Al sous forme d'alumine sert de germe, d'où la multiplicité des cristaux.

\* La ségrégation du manganèse et du fer dans les alliages aluminium-silicium MEYER-RASSLER E., LAURA L. (*Giesserei*, 1942, 29, 365-370). — Il se produit des phénomènes de ségrégation de Fe et Mn dans les alliages Al-Si quand leur température est maintenue trop basse, ce qui amène des pertes de matières et une usure des creusets. Étude du phénomène en grand et au laboratoire. Sa prévention par une surveillance convenable de température.

\* Influence du vanadium sur un alliage Al-Mg destiné au travail à froid; PATTERSON W. (*Metallwirtsch., Metallwiss.*, 1942, 21, 689-691). — L'addition de V dans un alliage Al-Mg déplace le domaine de cristallisation et l'élargit, ce qui permet d'en régler la position par rapport à la courbe de solubilité. Dans certaines conditions (proportions et traitement thermique) V peut abaisser la résistance à la corrosion sous tension.

\* Recristallisation secondaire prononcée de l'aluminium étiré; BURGERS W. G., SANDEE J. (*Physica*, 1942, 9, 996-1002). — La recristallisation secondaire se fait à partir de quelques centres bien déterminés et envahit toute la partie primaire. Ces centres existent déjà initialement, mais ne deviennent plus stables qu'après certains traitements thermo-mécaniques.

\* Propriétés des alliages d'aluminium de fonderie; STERNER-RAINER R. (*V. D. I.*, 1942, 86, 717-719). — Tableau des alliages normaux répartis en quatre groupes: alliages de coupage, alliages pour coulée en coquille ou au sable, alliages pour coulée en source, alliages de désoxydation. Composition chimique et usages. Un second tableau donne les propriétés mécaniques des alliages du 2<sup>e</sup> groupe, sauf ceux contenant Mg.

\* Le glucinium en alliage avec le platine; SCHNEIDER A. (*V. D. I.*, 1942, 86, 612-613). — Analyse d'un livre de K. Frolich. Gl peut remplacer Ir pour obtenir une dureté donnée avec sensiblement la même résistance à la traction et cela à une concentration 100 fois plus faible. Les alliages au Gl conservent mieux leur dureté jusqu'à 1.000°-1.200°. Remarquable résistance à la volatilisation et aux alcalis fondus de Pt à 0,06 0/0 de Gl (résistances, catalyse, filières pour verre fondu, etc.).

\* Propriétés de l'acier dur moulé au manganèse et influence du manganèse sur la fonte; BISCHOF F. (*Giesserei*, 1942, 29, 381-387). — Utilisations de l'acier moulé au Mn. Graphitisation de la fonte par Mn; retrait; coefficient de dilatation et conductibilité thermique; dureté et usure; augmentation de la résistance à l'usure par la déformation à froid; difficultés de la soudure (grand coefficient de dilatation et faible conductibilité thermique); structures après divers traitements.

\* Acier Thomas stabilisé au manganèse et au phosphore ayant au moins une résistance à la rupture de 46 kg/mm<sup>2</sup>; WASMUTH R., SALZEMDU C., BISCHOF F. (*Stahl u. Eisen*, 1942, 62, 963-968). — On propose d'introduire un acier de construction stabilisé à Al, intermédiaire entre St 37 et St 52, contenant au maximum 0,13 0/0 C, 1,0 0/0 Mn et 0,17 0/0 P. Étude des propriétés de dix échantillons d'un tel acier obtenu au convertisseur Thomas; ségrégation, structure, grosseur de grains, limite élastique, résistance à la traction, allongement,

striction, résistance à chaud, résilience de 20° à 50°, résistance à la fatigue par flexion et traction-compression, soudabilité, essais sur soudure.

\* Propriétés des aciers dont les teneurs en chrome peuvent atteindre 5 0/0; CORNELIUS H. (*Arch. Eisenhüttenw.*, 1942, 16, 173-186). — Étude de diverses propriétés pour 25 aciers ayant des teneurs en Cr de 0 à 5 0/0 et pouvant contenir en outre C, Si, Mn, Mo, Ni et V: structure,  $t$  de transformation, trempe, stabilité au revenu, résistance à la traction, limite élastique, allongement à la rupture, striction, résilience à  $t$  ordinaire après divers traitements, résilience jusqu'à 70°, rapport des résiliences d'éprouvettes prises en long et en large, fragilité de revenu, durcissement superficiel par nitruration.

Influence du laminage à froid sur les propriétés de l'acier à 18 0/0 de Cr et 8 0/0 de Ni; PUZICHA W. (*J. Stahl u. Eisen*, 1942, 62, 920-921). — Étude des variations de la limite élastique de la résistance à la traction, de l'allongement à la rupture et de la proportion d'austénite en fonction de la diminution d'épaisseur d'un acier à 19,6 0/0 de Cr et 9,11 0/0 de Ni laminé en une ou plusieurs passes à froid et à 200°. La disparition de l'austénite est caractérisée par l'augmentation de la saturation magnétique.

\* Influence du traitement sur les propriétés du fil d'acier; PUNDEL W. (*Stahl u. Eisen*, 1942, 62, 876-881). — Suite d'un précédent article (*ibid.*, 1942, 62, 853-858). Influence de la galvanisation sur les qualités mécaniques et la capacité d'enroulement du fil d'acier; influence du décapage (formation de Zn dur). Discussion.

Recherches sur la résistance à l'abrasion de métaux nobles et de métaux non nobles à haut point de fusion; WINKLER O. (*Z. Elektrochem.*, 1943, 49, 221-228). — La résistance à l'usure par frottement de métaux purs (Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au) présente une variation périodique avec le numéro atomique. Par ailleurs, elle varie, en gros, parallèlement à la dureté par rayure. On montre les relations de cette dernière avec la cohésion et la structure de réseau, grandeurs qui sont étroitement liées au nombre atomique. La résistance à l'usure peut être pratiquement améliorée par addition de métaux plus résistants ou d'éléments produisant une modification structurelle appropriée: en première ligne des métalloïdes tels que le bore, le carbone.

Étude magnétique d'un alliage nickel-carbone; GERLACH W. et v. RENNENKAMPFF J. (*Z. Elektrochem.*, 1943, 49, 200-203). — Le nickel saturé à l'état liquide par du carbone, présente une variation anormale de l'aimantation avec la température (étudiée entre -196° et le point de Curie). On les explique en admettant que l'alliage est un mélange de plusieurs constituants à teneurs différentes en C, le plus abondant ayant un point de Curie de 50° C environ. Par refroidissement, du carbone précipite et l'alliage durcit.

L'écoulement de métaux polycristallins; DEHLINGER U. et KOCHENDOERFER A. (*Z. Elektrochem.*, 1943, 49, 228-233). — On montre, par des considérations théoriques, que la résistance critique à la compression d'un cristal est fortement élevée par action de tensions irrégulièrement oscillantes, comme par l'introduction d'atomes étrangers. L'écoulement illimité d'une réunion de

cristaux différemment orientés se produit lorsque la tension extérieure atteint la valeur moyenne des tensions nécessaires au glissement des cristaux individuels. Au voisinage des limites de cristaux, les directions de glissement différentes ont pour effet une élévation locale de la tension de glissement. On étudie ainsi les conditions d'écoulement limité et leur variation avec la température pour les métaux à cristaux cubiques et spécialement pour le fer et les métaux à cristaux à faces centrées.

Points de vue de chimie des dispersions relatifs aux métaux durs frittés. II; SKAUFY F. (*KolloidZ.*, 1943, 102, 269-271). — On essaye d'expliquer les propriétés mécaniques des métaux durs (pour travail de l'acier) à base de carbures métalliques (CW, CTI), liés par un métal relativement fusible (Co). En particulier, la variation de la résistance au choc avec la teneur en Co est rapportée à la formation, par dissolution du carbure dans Co fondu, puis recristallisation, d'un squelette de carbure plus ou moins complet. Les alliages mixtes contenant à la fois CW et CW, ou GW et CTI, avec cristaux mixtes de ces carbures ont souvent une résistance mécanique moindre, attribuable en partie à la présence d'oxydes comme TiO<sub>2</sub>, qui peuvent par contre augmenter la dureté et diminuer l'usure des outils.

\* Influence du silicium sur la limite d'allongement de l'acier; (*Metallwirtsch. Metallwiss.*, 1942, 21, 792). — La limite d'allongement élastique de l'acier est augmentée par addition de SiC, 0,18 0/0).

\* Propriétés mécaniques d'un alliage Al-Mg-Zn à 3,5 0/0 Mg et 4,5 0/0 Zn par durcissement à froid; PETRI H. G., SIEBEL G., VOSSKUEHLER H. (*Aluminium, Berlin*, 1942, 24, 385-389). — Les teneurs en Zn et Mg ont été choisies pour obtenir les caractéristiques d'un alliage Al-Cu-Mg utilisé pour l'aéronautique (R = 40 kg/mm<sup>2</sup>, E = 25 kg/mm<sup>2</sup>, A 0/0 15 0/0). Influences des additions sur l'augmentation de la résistance (Cr est préférable). Le vieillissement à froid se manifeste encore au delà de 150 jours. Trempe à l'eau préférable;  $\theta$  de recuit doux: 320°. L'écroutissage à froid détruit le vieillissement à froid.

Sur un nouveau procédé d'« anoblissement » de surfaces métalliques par diffusion; VOSSKUEHLER H. (*Z. Elektrochem.*, 1943, 49, 204-208). — Par chauffage en milieu oxydant, le constituant le plus oxydable de certains alliages peut être partiellement éliminé de la zone superficielle. On arrive ainsi parfois à améliorer des propriétés techniques. Ainsi, par chauffage de fils d'alliage Al-Li à 6,69 0/0 Li, à 590° dans un bain de 75 0/0 de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Na<sub>2</sub> et 25 0/0 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>K, l'appauvrissement superficiel en Li correspond à l'augmentation de la résistance à la corrosion. En chauffant vers 420° des tôles d'alliage Al-Mg dans un bain de nitrates fondus de Na et K, l'abaissement de la teneur en Mg au-dessous de 5 0/0 dans une zone superficielle fait disparaître la tendance à la corrosion sous tension.

\* La fragilité de l'acier après décapage; BASTIEN P. (*Métaux et Corrosion*, 1942, 18, 177-181). — La composition de l'acier (teneur en C à moins d'influence sur la fragilité que l'état structural: la perlite globale augmente la fragilité. Comparaison des décapants chlorhydrique et sulfurique au sujet de la variation du rapport H diffusé/H dégagé en fonction de la concentration et de la température.

## CHIMIE PHYSIQUE

## STRUCTURE DES ATOMES. RADIOACTIVITÉ

La statistique quantique et le problème de l'hélium II; SOMMERFELD A. (*Ber. dtisch. chem. Ges.*, 1942, 75, 1988-1996).

— Les calculs statistiques effectués selon la méthode de Gentile, et de Bose modifiée, permettent d'espérer résoudre l'énigme de l'hélium II.

\* Sur la vie moyenne des mésons; COCCONI G. et TONGIORGI V. (*Naturwissenschaften*, 1943, 31, 108-109). — Discussions des mesures faites à 2200 m (Passo Sella), sur les variations avec l'angle zénithal du rapport  $\tau/\mu c^2$  ( $\tau$  vie moyenne,  $\mu$  masse en repos du méson).

\* Sur la vie moyenne des mésons; JUILS J. (*Naturwissenschaften*, 1943, 31, 109-110). — Discussion d'un travail antérieur (*ibid.*, 1942, 30, 584) et observations sur la communication précédente de COCCONI et TONGIORGI (*ibid.*, 31, 108).

\* L'activité naturelle et artificielle de Cassiopeium, un nouveau cas d'isométrie; FLAMMERSFELD A., et MATTAUCO J. (*Naturwissenschaften*, 1943, 31, 66-67). — Les courbes d'absorption montrent l'existence de 2 isotopes  $^{134}\text{Cp}$  de périodes 6,6 j et 7,3.10<sup>6</sup> a, et un  $^{135}\text{Cp}$  de période 3,4 h. Les 2 isotopes de  $^{134}\text{Cp}$  correspondent à une différence du spin du noyau.

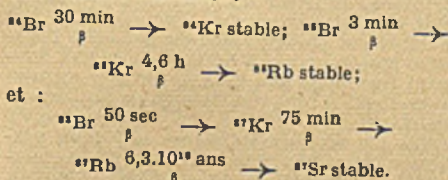
\* Sur l'isométrie nucléaire de  $^{90}\text{Rh}$ ; SIZOO C. J. et FRIELE L. F. C.; *Physica*, 1943, 10, 57-64). — La radiation  $\gamma$  provenant de  $^{90}\text{Rh}$  possède la même période que la radiation  $\beta$ , deux groupes de radiations 40

et 500 keV. Possibilité de transmutation de  $^{90}\text{Rh}$  en  $^{90}\text{Ru}$  par capture K.

\* La radiation induite par les neutrons lents dans le cadmium; VAN HEERDEN P. J. et NINCK-BLOK (*Physica*, 1943, 10, 13-16). — Source Ra + G1 de 100 mc. Bien qu'avec la disposition adoptée les neutrons produisent des  $\gamma$  énergiques, la radiation molle signalée par Pontecorvo n'a pas été retrouvée.

\* Sur un nouveau produit de décomposition gazeux de l'uranium; SEELMANN-EGGEBERT W. et BORN H. J. (*Naturwissenschaften*, 1943, 31, 59-62). — Mise en évidence de 2 isotopes du krypton de période 75 minutes et 4,6 h. donnant 2 isotopes de Br, et un isotope de Xe de 3,8 minutes de période, donnant de l'iode.

\* Sur l'identification de quelques produits de la fission de l'uranium avec les isotopes correspondants obtenus par le processus ( $n\alpha$ ) et ( $n\beta$ ); BORN H. J. et SEELMANN-EGGEBERT W. (*Naturwissenschaften*, 1943, 31, 86-89). — Cette identification faite par des mesures d'absorption, conduit aux chaînes suivantes:

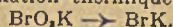


## PROPRIÉTÉS DES ATOMES — POIDS ATOMIQUES

Structure de l'absorption L du sodium métallique et de ses halogénures; O'BRYAN H. M. (*Phys. Rev.*, 1940, 57, 995-997). — La structure de l'absorption des rayons X dans la région entre 250 et 430 Å par des pellicules minces de Na, FNa, ClNa, BrNa et INa a été étudiée à l'aide d'un spectrographe à vide. Les niveaux énergétiques des ions Na<sup>+</sup> dans ces solides présentent des analogies avec ceux des ions libres et indiquent le caractère nettement ioniques des halogénures.

Le poids moléculaire du bromure de potassium et les poids atomiques

l'argent, du brome et du potassium; MAC ALPINE R. K. et BIRD E. J. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, 63, 2960-2965). — Le poids moléculaire de BrK a été déterminé par transformation thermique de:



Valeur moyenne de 10 déterminations 119,011. Pour le p-atome d'Ag, déterminé à l'aide des rapports BrK/Ag (BrK provenant soit de BrO<sub>2</sub>K soit de l'action de Br, sur l'oxalate de K) on trouve la valeur moyenne de 20 déterminations 107,879. On en déduit Br = 79,915 et K = 39,096.

Méthode de séparation des isotopes

Méthode simple pour l'appréciation de formation de brouillard par le rayonnement du radium; FIEDE E. (*Ber. dtisch. chem. Ges.*, 1942, 75, 2089-2091). — Description du dispositif utilisé.

La photolyse par les rayons X de l'acide iodhydrique liquide et solide; GUNTHER P., LEICHTER H. et PFYLL R. (*Ber. dtisch. chem. Ges.*, 1942, 75, 2064-2070). — La sensibilité de HI liquide ou solide à la photolyse par les rayons X est environ le 1/5 de celle de HI gazeux.

Séparation chimique de radioéléments artificiels dans une lave; CAILLÈRE S. et NOETZLIN J. (*C. R.*, 1942, 215, 22-23). — Un basalte de Kilauca a été réduit en poudre fine et soumis au bombardement des neutrons produits par le cyclotron. Puis on a extrait de la lave irradiée quatre corps — ClNa, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Mg, TiO<sub>2</sub>, et OCa — et recherché dans chacun un élément radioactif. Les méthodes habituelles d'analyse des silicates ont été adaptées aux exigences spéciales requises par cette recherche: on a dû opérer rapidement à cause de la petitesse de période de certains éléments, et sur une masse importante à cause de leur taux très faible. Résultats: la préparation de Na a présenté une activité marquée, correspondant avec une bonne approximation à la période du radionadium; les préparations de P et de Ti, également actives, ont une décroissance plus lente qui est suivie actuellement au compteur de Geiger; la préparation de Ca n'a qu'une activité à peine mesurable.

basée sur l'emploi des champs électriques tournants de haute fréquence; MARTELLY J. (*C. R.*, 1942, 215, 106-108). — Deux champs électriques tournants de haute fréquence, créés par deux systèmes identiques d'électrodes, sont disposés perpendiculairement à un faisceau d'ions positifs. Ce dispositif constitue un filtre de vitesse permettant d'isoler les ions d'une masse donnée, dont une lentille électrique placée à la suite fournit une image; un écran disposé dans le plan de l'image laisse passer une ou plusieurs bandes étroites de vitesse. L'appareil se prête bien à la séparation des isotopes (application aux isotopes du Hg).

## STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES MOLÉCULES

La distribution des charges dans la molécule d'eau et le calcul des forces intermoléculaires; VERWEY E. J. W. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1941, 60, 887-896). — Au cours de calculs sur les forces électrostatiques entre les ions et les molécules d'eau, l'auteur a trouvé que ces calculs dépendaient assez étroitement du modèle choisi pour la molécule d'eau et qu'en particulier celui employé par Bernal et Fowler n'était pas entièrement satisfaisant. Dans ce mémoire, l'auteur propose un modèle pour la molécule d'eau qui donne des résultats corrects pour l'énergie électrique d'interaction de deux molécules d'eau. (Anglais.)

Polarisation électrique et association en solution. III. Les moments électriques

de quelques alcools en solutions benzéniques très diluées; MARYOTT A. A. (*J. Amer. chem. Soc.*, 1941, 63, 3079-3083). — Par mesures de constantes diélectriques on a déterminé les polarisations électriques des alcools méthylique, éthylique, isopropylique et butylique tertiaire dissous dans C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, aux concentrations comprises entre 10<sup>-2</sup> et 10<sup>-4</sup> fractions molaires. Par extrapolation à la dilution infinie on trouve pour les moments électriques respectivement des valeurs suivantes, exprimées en debyes: 1,62; 1,66; 1,66 et 1,66. Contrairement à certains résultats antérieurs, le solvant a un léger effet négatif (et non positif) et la polarisation ne varie pas avec la concentration dans le domaine des grandes dilutions.

Sur les propriétés magnétiques des

corps poreux; COURTY C. (*C. R.*, 1942, 215, 18-20). — Sur des fragments de porcelaine et quatre échantillons de charbon actif, l'auteur a étudié comment varie le coefficient d'aimantation du solide lorsqu'on le fait passer d'une atmosphère d'air sec à une atmosphère de plus en plus chargée d'eau, jusqu'à atteindre un milieu totalement liquide. Les résultats montrent que la règle d'additivité s'applique à l'eau et à la porcelaine poreuse, mais ne s'applique plus s'il y a des poussières à la surface et sans doute dans les pores du solide. La même règle s'applique remarquablement au charbon de noix de Coco, activé ou non, mais seulement lorsqu'il est pulvérisé. On peut donc conclure que les anomalies constatées entre les propriétés magnétiques de l'eau et du solide poreux sont dues à une difficulté de

pénétration de l'eau dans le solide. D'autre part, le coefficient d'aimantation donné par la porcelaine est son coefficient vrai, alors que pour le charbon actif, même pulvérisé, on obtient le coefficient global du charbon et de l'air adsorbé; ce coefficient global croît par la pulvérisation qui augmente la quantité d'air adsorbée. Il y a donc entre la porosité de la porcelaine et celle du charbon une différence profonde, les constantes physiques de l'air inclus dans le charbon étant différentes de celles de l'air ambiant.

**La loi d'additivité des propriétés magnétiques dans les mélanges où interviennent des phénomènes d'adsorption;** BOUTARIC A. et BERT(HO), Fe (C. R., 1942, 215, 62-64). — Un sol de HITEA P. où une solution de Cl<sub>2</sub>Fe de concentration variable étaient mis en présence d'un volume déterminé d'une suspension de bentonite de concentration fixe; la masse spécifique du mélange était déterminée par la méthode du flacon et sa susceptibilité magnétique à l'aide de la balance de Curie-Chéneveau. Les résultats montrent que la loi d'additivité des propriétés magnétiques ne s'applique pas à ces mélanges, l'adsorption sur la bentonite semblant entraîner un accroissement du coefficient d'aimantation de la substance fixée.

**Rotativités magnétiques;** MALLEMANN R. de (Ann. Phys., 1942, 17, 360-432; 1943, 18, 56-72). — L'expérience et la théorie montrent que la valeur du pouvoir rotatoire magnétique d'un corps varie notablement avec l'état physique. Il existe néanmoins une grandeur moléculaire analogue à la réfractivité que l'auteur a proposé d'appeler la *rotativité*. Cette grandeur optique fondamentale serait physiquement invariante dans la mesure où les molécules du corps ne sont pas modifiées par les changements d'état. Corrélativement, la rotativité moléculaire peut s'exprimer par une somme de rotativités atomiques.

Dans la première partie du mémoire, l'auteur évalue directement les rotativités d'un certain nombre de corps souples à partir de leur réfractivités expérimentales. Dans la seconde partie, il applique les considérations précédentes au calcul des pouvoirs rotatoires magnétiques des *combinaisons organiques*. Précisant les résultats antérieurs de Perkin, il fait ressortir l'intérêt de la mesure des rotativités pour l'étude de la constitution chimique. La question de la rotativité des mélanges et des solutions, en particulier des solutions d'électrolytes, est discutée dans la troisième partie. Enfin, l'auteur a tenté de déterminer des rotativités ioniques.

**Analogie entre un problème de structure moléculaire et un problème d'électrotechnique;** PARODI M. et RAYMOND F. (J. Physique 1942, 3, 200-203). — Les auteurs montrent l'analogie que présente le problème de la détermination des fréquences propres de vibration de certains carbures cycliques avec celui du calcul des fréquences

propres de l'ensemble formé par l'induit d'un alternateur au repos branché sur un système à *n* phases non séparées.

**Une nouvelle méthode spectrale : le spectre hertzien des molécules d'alcool;** GIRARD P. et ABADIE P. (C. R., 1942, 215, 84-85). — Des courbes presque entières de dispersion et d'absorption ont été relevées pour différentes molécules organiques (alcools, composés benzéniques, acides) au moyen d'une série de générateurs d'ondes hertziennes (depuis  $\lambda = 2,5$  cm). Ces courbes sont en relation étroite avec la forme de la molécule et permettent de déterminer l'angle du moment permanent avec un élément de symétrie, axe ou plan. C'est une méthode spectrale où la molécule tout entière oscille dans le champ alternatif. Une description de la technique et une discussion des résultats sont faites au sujet des alcools octylique et propylique normal : le calcul conduit pour ces deux alcools à une même valeur (18°) de l'angle du moment permanent avec l'axe de symétrie de la molécule.

**Contribution à l'étude du spectre ultra-violet de la molécule d'azote;** HERMAN R. et HERMAN L. (C. R., 1942, 215, 83-84). — Le spectre de l'azote dans l'ultraviolet montre, pour une pression de quelques centièmes de millimètres de Hg, un système de bandes signalé pour la première fois par KAPLAN (Physical Review, 1934, 46, 631; Nature, 1934, 134, 538), qui admet que le niveau inférieur du système est le même que celui des bandes de Van der Ziel. Les auteurs ont photographié ces bandes à l'aide d'un spectrographe à optique de quartz donnant une dispersion de 8 Å par mm environ vers 2.500 Å : les résultats qu'ils obtiennent montrent qu'en réalité il n'y a pas identité entre les niveaux inférieurs des deux systèmes. De même pour le facteur d'anharmonicité et l'énergie de dissociation. Ce niveau est plus stable et son énergie électronique probablement plus faible que ceux des bandes de Van der Ziel.

**Étude de l'absorption de l'ion ammonium en lumière ultra-violette;** VRINAT P. (Mém. Dipl. Et. sup. Sci. phys., 1943, 1-9, 4 pl.). — Étude sur solutions aqueuses de NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, de SO<sub>4</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, de CO<sub>3</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, de concentrations variées à divers températures, dans le domaine de 2000 à 2250 Å. En milieu dilué il existerait des molécules NH<sub>4</sub> hydratées, et des associations entre molécules NH<sub>4</sub><sup>+</sup> en milieu plus concentré.

**Spectres d'absorption infra-rouges d'éthers-sels organiques aliphatiques. Modes de vibration et structure du groupement carboxyle dans ces composés;** LECOMTE J. (J. Physique, 1942, 3, 193-200). — Les spectres d'absorption infra-rouges d'une trentaine d'éthers-sels organiques aliphatiques indiquent que ceux-ci possèdent en commun un certain nombre de maxima qui leur sont propres. Pour les attribuer à des vibrations, soit de la chaîne carbonée, soit du groupement carboxyle, on part de l'analyse des vibrations du formiate de méthyle qui peut être poussée assez

loin. En admettant pour ce composé comme pour les autres éthers-sels, l'existence de deux formes moléculaires, on peut, d'après les fréquences observées dans l'infra-rouge et dans le spectre de diffusion, obtenir des indications précises sur les fréquences propres, et la structure du groupement carboxyle dans les éthers sels; ces fréquences propres et cette structure s'avèrent très différentes de ce qu'elles sont dans les sels métalliques des mêmes acides organiques.

**Mesures de polarisation des raies Raman du chlorure de soufre liquide;** GERDING H. et WESTRICK R. (Rec. Trav. Chim., Pays-Bas, 1941, 60, 701-709). — Le spectre Raman de Cl<sub>2</sub>S, liquide a été de nouveau déterminé avec une assez forte dispersion. On a trouvé 5 raies Raman (106, 206, 245, 443 et 537 cm<sup>-1</sup>). L'état de polarisation de ces raies a été étudié. Il y a deux raies polarisées ( $\Delta$ , 206 et 443) et trois raies dépolarisées ( $\Delta$ , 106, 245 et 537). Ce résultat s'interprète le mieux en supposant une rotation empêchée autour de l'axe S-S avec une configuration *cis* comme pour la forme la plus stable de la molécule.

**Le spectre Raman du dioxyde de sélénium solide;** GERDING H. (Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 1941, 60, 728-731). — Description du spectre Raman de SeO<sub>2</sub> solide. (Allemand.)

**Spectre Raman et mésomérie du trifluoracétamide;** FONTEYNE R. (Naturwet. T., 1942, 24, 221-232). — L'analyse du spectre, sa comparaison avec ceux des trifluoracétates et de l'acétamide, ainsi que le calcul d'après un modèle moléculaire, montrent que le trifluoracétamide fondu est un mélange de monomères et de polymères dans lesquels les doubles liaisons sont presque également réparties entre les liaisons CO et les liaisons CN.

**Recherches sur les combinaisons étherées, phase trouble des combinaisons avec minimum de réaction;** PALOMAA M. H. et MIKKILA I. (Ber. dtsc. chem. Ges., 1942, 75, 1659-1667). — Les esters diméthyl-, diéthyl-, di-*n*-propyl-, di-*n*-propyl- et di-*n*-amylique malonique, présentent une fusion trouble plus ou moins étendue (écart maximum de 50° entre le P. F. et le point de clarification pour l'ester di-*n*-butylique); les esters di-*n*-octylique et diisopropylique ne manifestent pas de propriété analogue. Ces esters oxalique, succinique et adipique ne présentent pas non plus la fusion trouble. Il ne paraît pas y avoir de relation entre ce phénomène et la viscosité. Il paraît en relation avec une diminution des forces de cohésion intra- ou extra-moléculaires de saturation.

**La chimie colloïdale vue sous un autre angle;** VAN DER HOEVE J. A. (Polyt. Weekbl., 1943, 37, 62). — L'auteur résume, d'après ses travaux, la théorie de Staudinger concernant la relation entre les viscosités des polymères homologues d'une même série.

#### CONSTANTES PHYSIQUES

**Nomographes pour la correction de volumes de gaz parfaits;** ROOF J. G. (Ind. Eng. Chem., 1940, 32, 998-1000). — Abaques pour corriger les volumes de gaz secs pour les écarts de température et de pression des conditions normales.

**Détermination de la tension de vapeur du pentabromure de phosphore;** VAN

DRIEL M. et GERDING H. (Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 1941, 60, 869-876). — Les données sur la tension de vapeur de Br<sub>5</sub>P étant assez rares dans la documentation, les auteurs ont déterminé la tension de vapeur d'un échantillon de Br<sub>5</sub>P préparé au laboratoire et purifié dans des conditions bien définies entre 75° et 106° C.

(Anglais.)

**Détermination de la tension de vapeur du tribromure de phosphore;** VAN DRIEL M. et GERDING H. (Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 1941, 60, 943-946). — Les tensions de vapeur de Br<sub>3</sub>P liquide ont été mesurées entre 59°,4 et 185°,6 C. Le point d'ébullition de Br<sub>3</sub>P est 173°,3 C. La chaleur d'évaporation est de 9,5 k Cal/mol.

(Anglais.)

## PHYSIQUE CRISTALLINE

\* **La cristallisation. Principes et applications industrielles**; LECLERC E. (*Rev. univ. Min.*, 1943, 19, n° 3, 49-60). — Mise au point des connaissances sur les phénomènes généraux; caractère des germes, leur vitesse d'apparition, leur vitesse de croissance, les facteurs agissant sur la forme finale d'une substance cristalline. Applications.

\* **Une remarque sur l'article «Isotypie und Isomorphie» de H. Strunz dans Naturwissenschaften**; MACHATSCHKI F. A. (*Naturwissenschaften*, 1943, 31, 43). — Remarques concernant la notion des corps isomorphes et des corps isotopes et l'emploi de ces notions.

\* **Sur la remarque de F. Machatschki parue dans le fascicule 3-4 de ce journal, page 43, sur mon article «Isotypie et polymorphisme»**; STRUNZ H. (*Naturwissenschaften*, 1943, 31, 93-94). — Très courte mise au point des idées fondamentales de l'article original; approbation des idées de Machatschki sur l'isotypie.

**Sur l'isomorphie**; KOFLER L. et KOFLER A. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1942, 75, 1649-1658). — Discussion théorique sur les divers travaux relatifs à la question.

**Cristaux optiques synthétiques**; KREMER H. C. (*Ind. Eng. Chem.*, 1940, 32, 1478-1483). — On décrit un procédé de cristallisation continu de sels alcalins fondus dans une étuve spéciale. La méthode permet d'obtenir de gros cristaux utilisables dans la spectroscopie de l'ultra-violet et de l'infrarouge. C'est ainsi qu'on prépare des cristaux de 4 kg de FLi pouvant remplacer la fluorine, des cristaux de ClNa de 11,3 kg, supérieurs au sel-gemme naturel, des cristaux de BrK, IK, NO<sub>3</sub>Na.

**Sur la résistance à la rupture de cristaux isolés de sel gemme**; STRANSKI I. N. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1942, 75, 1667-1672). — On a déterminé la résistance à la rupture de cristaux isolés de ClNa, dans l'eau courante, dans une solution courante à 25 0/0 de ClNa, avant et après dessiccation, pour des cristaux de dimensions comprises entre 10 et 0,023 mm; la résistance atteint 18.000 k/cm<sup>2</sup> pour les plus petites dimensions, et n'est pas sensiblement modifiée par la solution de contact; elle est diminuée au cours de l'accroissement des cristaux, et est augmentée au sein d'une solution d'urée, ce qui est attribué à un empêchement de l'accroissement des cristaux.

**Sur l'inversion du sens de dispersion d'anisotropie dans quelques cristaux orthorhombiques opaques**; CAPDECOMME L. (*C. R.*, 1942, 215, 88-90). — Parmi les nombreuses espèces de cristaux orthorhombiques étudiées par l'auteur au point de vue de l'anisotropie de réflexion d'une section uniaxiale (rapport R/R' des deux pouvoirs réfracteurs principaux), trois espèces seulement, l'énargite, la manganite et la stibine présentent une inversion du sens de dispersion en fonction de la longueur d'onde

quand on détermine les colorations produites entre polariseurs croisés. La rareté de ce phénomène d'inversion en fait un procédé important de diagnose de ces cristaux orthorhombiques opaques.

**Diffusion cristalline des rayons X par l'agitation thermique des atomes**; LAVAL J. (*J. Physique*, 1943, 4, 1-12). — Lorsque les conditions de réflexion sélective ne sont pas remplies, un cristal diffuse encore notablement les rayons X. Cette diffusion varie avec la température; elle est due à l'agitation thermique des atomes. On la représente avec simplicité dans le réseau polaire par des surfaces d'isodiffusion. Les rayons X se réfléchissent sélectivement en changeant de fréquence, sur les plans d'onde élastique. Aussi le pouvoir diffusant dépend seulement des ondes élastiques qui se prêtent à la réflexion sélective. Elles sont en petit nombre: 6g s'il y a g atomes dans la maille élémentaire. La connaissance du pouvoir diffusant permet de calculer les vitesses des ondes acoustiques et les coefficients d'élasticité.

\* **Détermination de la taille des particules par les rayons X**; JENSEN A. T. (*K. danske vidensk. Selsk. mat-fys. Medd.*, 1943, 20, 1-10) — Comparaison des largeurs des raies dans des diagrammes de diffusion obtenus d'une part avec la poudre à étudier et d'autre part avec la même substance beaucoup moins divisée.

**Diffusion anormale des rayons X par le diamant**; GUINIER A. (*C. R.*, 1942, 215, 114-115). — Les diagrammes de diffusion des rayons X par le diamant présentent dans certaines conditions des taches anormales, inexplicables par la loi élémentaire de Bragg. Elles doivent correspondre à des défauts, inégalités du pouvoir diffusant de plans isolés, s'étendant sur des surfaces ayant un diamètre de l'ordre de 0,1 μ au moins. La diffusion anormale serait ainsi due à une altération des distances entre les plans périphériques des petits blocs de la mosaïque cristalline; l'anomalie peut être manifestée dans le diamant à cause de la valeur exceptionnellement faible de la diffusion due à l'agitation thermique, qui masque les perturbations de ce genre dans d'autres cristaux.

**Précipités d'alumine**; WEISER H. B., MILLIGAN W. O. et PURCELL W. R. (*Ind. Eng. Chem.*, 1940, 32, 1487-1490). — Étude par diffraction aux rayons X et électronique de la constitution des précipités d'alumine obtenus à partir de solutions très diluées de (SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Al, telles qu'on les utilise dans la purification des eaux. Fraîchement précipités, leur composition correspond à la formule: γ-O<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>OH<sub>2</sub>. Les dimensions des petits cristaux primaires de ces précipités croissent avec le pH de la solution-mère. La transformation γ-O<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>OH<sub>2</sub> en α-O<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>OH<sub>2</sub> est rapide en solution alcaline. Les dimensions des cristaux varient, à un pH donné, avec la nature du précipitant: HONa, HONH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>Na<sub>2</sub>, SNa<sub>2</sub>. Elles croissent avec le temps par contact avec la solution mère. Elles augmen-

tent avec la diminution de la concentration du sulfate. Les conditions les plus favorables pour obtenir des cristaux hautement dispersés sont réalisées en précipitant γ-O<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>OH<sub>2</sub> d'une solution de (SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Al<sub>2</sub> par CO<sub>2</sub>Na<sub>2</sub> à pH compris entre 5,5 et 6,5.

**Problèmes de cuisson de la chaux**; CLARK G. L., BRADLEY W. F. et AZBE V. J. (*Ind. Eng. Chem.*, 1940, 32, 972-976). — Examen aux rayons X, en vue d'applications pratiques, des différences structurales de produits de la cuisson du calcaire et de la dolomie et de l'influence de divers facteurs sur les propriétés plastiques des hydroxydes de Ca et Mg.

**La structure cristalline de la forme semblable à la glace de l'anhydride sulfurique (modification γ)**; WESTRIK R. et MAC GILLAVRY C. H. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1941, 60, 794-810). — La structure cristalline de la modification γ de SO<sub>2</sub> a été complètement déterminée. La cellule est orthorhombique avec les constantes suivantes: a = 12,3 Å, b = 10,7 Å et c = 5,3 Å et renferme 12 unités de SO<sub>2</sub>. La densité déterminée par les rayons X est 2,29. Le réseau moléculaire est constitué par des molécules S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Les positions atomiques sont données dans le mémoire. La molécule S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> renferme un anneau plissé (SO), en accord avec les derniers résultats des recherches sur les spectres Raman et infra-rouge. (Anglais.)

\* **Synthèse de Fourier du dihydrate de l'acide oxalique à l'aide des données des rayons X**; BRILL R., HERMANN C. et PETERS C. (*Ann. Phys. Lpz.*, 1912-1943, 42, n° 5, 357-377). — Analyse complète des diagrammes X et détermination de la structure; les résultats définitifs sont en accord avec ceux qui ont été donnés dans une communication préliminaire (*Naturwissenschaften*, 1939, 27, 677); on trouve: C—C = 1,55 Å, C—O = 1,28; C—OH = 1,21; O—OH = 2,51 et 2,99; et O<sub>II</sub>—OH<sub>2</sub> = 2,83 et 2,86.

\* **La structure de la rhodisite**; STRUNZ H. (*Naturwissenschaften*, 1943, 31, 68). — Résultats résumés brièvement, avec 1 fig.; symétrie T<sub>2</sub>—P<sub>2</sub>, m avec a<sub>0</sub> = 7,30 Å et Z = 1.

\* **Contribution au problème des pyrolysites**; STRUNZ H. (*Naturwissenschaften*, 1943, 31, 89-91). — Étude aux rayons X au microscope et au microscope électronique. On en déduit que MnO<sub>2</sub> a toujours une structure tétraédrique, même dans les cas où cette structure semble rhomboédrique, du type manganite; dans ces cas le cristal contient en effet une quantité de petits cristaux.

\* **Étude aux rayons X des systèmes SiO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>-OMg**; BYSTRÖM L. (*Ber. dtsch. keram. Ges.*, 1943, 24, 2-15). — Se basant sur leur examen aux rayons X, l'auteur établit les compositions minéralogique et cristallographique d'un grand nombre de mélanges de OMg, O<sub>2</sub>Al<sub>2</sub> et SiO<sub>2</sub>.

## CINÉTIQUE ET ÉQUILIBRES CHIMIQUES. THERMOCHEMIE

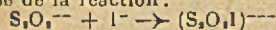
**La cinétique et la thermochimie rapide de l'acide carbonique**; ROUGHTON F. J. W. (*J. amer. chem. soc.*, 1941, 63, 2930-2934). — On a étudié par une méthode

intéressant les processus chimiques à évolution rapide et décrite ailleurs, la cinétique de formation de CO<sub>2</sub> dans la réaction CO<sub>2</sub>HNa + ClH. La chaleur de la réaction

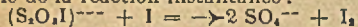
se dégage en deux stades, dont l'un pratiquement instantané est dû au processus H<sup>+</sup> + CO<sub>2</sub>H<sup>-</sup> → CO<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, et le deuxième à la dissociation CO<sub>2</sub>H<sub>2</sub> → CO<sub>2</sub> + OH<sub>2</sub>. On a

mesuré séparément les deux effets et les constantes de vitesse de la deuxième réaction, pour diverses températures entre 0° et 40° C. La première constante d'ionisation de  $\text{CO}_2\text{H}$  est égale à  $2.5 \cdot 10^{-4}$  (à 0°). La deuxième constante d'ionisation de l'acide carbonique est évaluée grossièrement à  $1.8 \cdot 10^{-6}$  (à 0°).

**Effets diélectriques et du solvant sur la réaction iodure-persulfate;** AMIS E. S. et POTTS J. E. jr (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, 63, 2883-2888). — Les auteurs ont mesuré la vitesse de la réaction :



suivie de la réaction instantanée :



en utilisant comme solvant des mélanges de  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  et  $\text{OH}$ . En faisant varier la température entre 20° et 40°, ils ont opéré dans un milieu soit à composition constante, soit à constante diélectrique fixe. L'effet de sels a été déterminé par addition de quantités variables de  $\text{NO}_3\text{K}$  à un mélange de composition fixe et ayant toujours la constante diélectrique 69,00. Cet effet ne présente pas d'écart notable avec la loi-limite de Debye et Huckel. Les énergies d'activation et les facteurs de fréquence  $B$  de l'équation d'Arrhénius croissent, en présence de sels, avec la température et décroissent avec l'augmentation de la force ionique. En calculant les différences entre les énergies d'activation de la réaction dans un milieu de composition donnée et dans un milieu isodiélectrique, les auteurs trouvent que les influences électrostatiques prédominent dans la réaction étudiée.

**L'absorption de l'anhydride carbonique en solutions aqueuses alcalines;** WELGE H. J. (*Ind. Eng. Chem.*, 1940, 32, 970-972). — Les résultats quelque peu contradictoires obtenus par divers auteurs sur la vitesse d'absorption de  $\text{CO}_2$  par des solutions de  $\text{HOK}$  et  $\text{HONa}$  sont expliqués en prenant en considération la vitesse de réaction du gaz avec l'alcali et la vitesse d'absorption physique par le liquide. On souligne l'influence de l'agitation sur l'épaisseur de la pellicule interfaciale liquide-gaz et l'effet qui en résulte sur la cinétique du processus.

**La réactivité des amalgames;** LIEBHAF-SKY H. A. et WINSLOW A. F. (*J. am. chem. Soc.*, 1941, 63, 3137-3142). — On a mesuré les vitesses d'oxydation des amalgames de  $\text{Pb}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Sn}$  et  $\text{Cu}$  par l'air dans  $\text{SO}_2\text{H}$  et celle de l'amalgame de  $\text{Zn}$  par d'autres oxydants. On trouve que la vitesse de réaction est indépendante de la concentration et limitée seulement par l'étendue de la surface exposée. Il en résulte que la purification de  $\text{Hg}$  devient d'autant plus facile que celle-ci est poussée plus loin. Avec  $\text{O}_2$ , comme oxydant, la vitesse de la réaction est proportionnelle à la variation de l'énergie libre, mesurée par le potentiel normal du métal, ce qui rapproche le phénomène étudié de la surtension. Le mécanisme de l'oxydation consisterait dans une capture électronique de l'oxydant accompagnée d'une expulsion simultanée d'ions positifs par l'amalgame.

**Les réactivités des combustibles solides;** GUÉRIN H. (*Chimie et Industrie*, 1943, 49, 195-201). — Le problème de la réactivité des combustibles solides qui s'est initialement posé pour le coke de haut fourneau a pris par la suite une grande extension. Cependant à la notion initiale de réactivité : vitesse à laquelle le combustible réagit dans des conditions données avec l'anhydride carbonique s'est substituée souvent celle d'aptitude réactionnelle générale du charbon; on a par suite proposé d'évaluer

cette grandeur par des méthodes de laboratoire dont les résultats sont sans rapport direct avec ceux de la pratique. Ceci explique en partie la confusion qui règne sur ce sujet. Il est en réalité nécessaire de distinguer l'oxyréactivité, la carboxyréactivité et l'hydroréactivité, c'est-à-dire, les vitesses auxquelles le combustible réagit avec  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$  et  $\text{OH}$ . Après avoir indiqué les diverses méthodes qui permettent de les déterminer on montre que rien ne permet de confondre ces trois grandeurs qui constituent trois caractéristiques importantes du combustible.

\* **Sur la propagation des centres perturbés selon Hedvall. Recherche d'un fondement de mécanique quantique de l'activité superficielle des corps solides;** MÖGLICH F. et ROMPE R. (*Phys. Z.*, 1943, 44, 77-83). — Explication des phénomènes signalés par Hedvall et discutés par Riehl et Zimmer (augmentation anormale de la vitesse des réactions des solides); la propagation d'énergie de l'intérieur vers la surface du solide supposée par Hedvall rentre dans le cadre des théories proposées par les présents auteurs et par Timoteeff-Ressovsky.

\* **Sur la propagation des centres perturbés selon Hedvall;** MÖGLICH F. et ROMPE R. (*Naturwissenschaften*, 1943, 31, 69).

**Influence de la forme géométrique des brins de poudre sur la valeur de l'effet de pseudo-rayonnement;** MURAOUR H. (*Chimie et Industrie*, 1943, 49, 254-255).

**Sur l'influence de la variable « temps » dans la combustion en vase clos des poudres colloïdales;** MURAOUR H. (*Chimie et Industrie*, 1943, 49, 253-255). — Influence de la variation de la durée de combustion d'une poudre sur la valeur de l'aire totale de la courbe pression-temps. / p. dt.

\* **L'oxydation et la combustion du méthane;** AUDIBERT E. (*Combust. et Energie*, 1943, 27, 34-35). — Résumé d'une conférence. Intérêt du problème dans les mines grisouteuses. Étude des diverses réactions en chaînes pouvant conduire à l'inflammation thermique, à la déflagration ou à la détonation.

**Non homogénéité de catalyseurs des hydroxydes de cuivre et de magnésium coprécipités et son influence sur leur activité;** TAYLOR E. H. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, 63, 2906-2907). —  $(\text{HO})_2\text{Cu}$  et  $(\text{HO})_2\text{Mg}$  ont été préparés par coprécipitation fractionnée de leurs nitrates avec  $\text{HONa}$ . Ils ont été également préparés par un procédé inverse, addition des nitrates à la soude. L'analyse chimique et la centrifugation montrent que dans le premier cas le catalyseur mixte n'est pas homogène, ce qui se traduit par une diminution de l'activité catalytique dans la décomposition de  $\text{OH}_2$ . Le procédé inverse fournit un catalyseur homogène et d'une activité accrue.

**L'influence de la méthode de préparation sur l'activité des catalyseurs hydroxyde de cuivre-hydroxyde de lithium coprécipités;** HOLMES J. W. et TAYLOR E. H. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, 63, 2911-2915). — L'activité du catalyseur mixte préparé par la méthode habituelle varie avec la vitesse de précipitation et avec l'étendue des lavages. Ces facteurs sont, par contre, sans importance appréciable, sur l'activité des catalyseurs, préparés par la « méthode inverse » : addition des sels métalliques à la solution de  $\text{HONa}$ . On voit

dans ces faits une confirmation de l'hétérogénéité des particules des catalyseurs ordinaires.

**Hydrogénation. Rôle du catalyseur;** ADKINS H. (*Ind. Eng. Chem.*, 1940, 32, 1189-1192). — Rappel élémentaire des notions sur la catalyse et les catalyseurs : conditions imposées aux bons catalyseurs, réactions concurrentes, sélectivités, centres actifs, vitesse et équilibre, empoisonnement, etc.

**Catalyseurs à partir d'alliages. Catalyseurs au nickel;** RANEY M. (*Ind. Eng. Chem.*, 1940, 32, 1199-1203). — Ni catalytique, utilisé surtout dans les procédés d'hydrogénation et connu sous le nom de Ni Raney, se prépare à partir d'alliages Ni-Al, où le second composant s'élimine par l'action de  $\text{HONa}$ . Ses propriétés sont très différentes de celles de Ni préparé par réduction de l'oxyde; il ne contient pas d'oxygène et il pourrait que ce soit en réalité  $\text{H}_2\text{Ni}$ . Il est pyrophorique.

**L'aspect économique de l'oxydation catalytique en phase vapeur;** CONOVER C. (*Ind. Eng. Chem.*, 1940, 32, 1298-1300). — Les procédés d'oxydation catalytique en phase vapeur sont avantageux par le fait qu'ils utilisent un oxydant très bon marché, l'air, que la dépense de chaleur est très faible et qu'ils s'adaptent bien à une marche automatique ou semi-automatique. Ils demandent, par contre, un appareillage d'un prix élevé et d'un entretien coûteux; ils donnent généralement des rendements peu élevés et nécessitent de fortes dépenses pour la récupération des produits à partir du mélange gazeux dilué.

**Aérogels catalyseurs;** KEARBY K. et SWANN S. Jr (*Ind. Eng. Chem.*, 1940, 32, 1607-1614). — L'aérogel de  $\text{O}_2\text{Th}$  est un catalyseur plus actif dans la décarboxylation de  $\text{HCOOCH}_3$  pour former l'acétone que le catalyseur précipité de  $\text{O}_2\text{Th}$  (xérogel). De même, l'aérogel de  $\text{SiO}_2$  est plus actif que le xérogel pour l'éthérification en phase vapeur de  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  et  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Par contre, l'activité des aérogels d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  est inférieure à celle des xérogels dans les réactions de déshydratation des alcools. Les auteurs tirent donc de ces expériences la conclusion que l'avantage de l'emploi des aérogels comme catalyseurs a un caractère moins général qu'on pouvait le supposer.

\* **Calcul thermodynamique des températures de carburation et des cycles dans les mélanges gazeux en tenant compte très strictement de toutes les possibilités de dissociation;** ZEISE H. (*Feuerungstechnik*, 1942, 30, 231-234). — Rectification et supplément à la communication III. On corrige quelques erreurs à la base et calcule les degrés de transformations simultanées. On trouve actuellement  $t = 707 \pm 5^\circ$  pour  $t$  de gazéification en admettant une perte de 5,5 0/0 par rayonnement (auparavant 8,75 0/0), en bon accord avec le résultat de Traustel  $t = 711^\circ$ . La concordance pour les concentrations à l'équilibre est encore améliorée par ce résultat.

\* **Détermination de l'équilibre et de la vitesse de réaction dans la vapeur de soufre par les essais de refroidissement brusque;** BRAUNE H. et PETER S. (*Naturwissenschaften*, 1942, 30, 607-608). — Description des essais pour la vérification des résultats antérieurs contradictoires (Bibliographie). Bon accord avec ceux de Preuner et Schupp, la partie insoluble de la vapeur dans  $\text{CS}_2$  correspondant à la teneur en S.



Valeur limite supérieure de la durée de l'établissement de l'équilibre. Les valeurs plus élevées trouvées par Reinold se rapportent vraisemblablement à l'équilibre de S atomique et non pas à la concentration en S.

\* **Théorie du gazogène**; CASSAN H. (*Rev. univ. Min.*, 1943, 19, n° 2, 41-44). — Discussion de la théorie de M. Denis basée uniquement sur le principe de la conservation de l'énergie; l'auteur estime que le principe de la dégradation de l'énergie doit également intervenir sous la forme de loi des équilibres chimiques.

**Recherches thermodynamiques sur les systèmes: acides chlorhydrique, nitrique, et nitreux**; SCHMID H. et LUKK G. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1942, 75, 2027-2033). — Étude du système:

$\text{ClH} + \text{NO}_2\text{H} + \text{NO}_2\text{H}$ , dans lequel on considère pratiquement les équilibres:  $3 \text{NO}_2\text{H}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H} + \text{NO}_2 + 2 \text{NO}(\text{gaz}) + \text{OH}_2$ ;

$\text{ClNO}(\text{aq}) + \text{OH}_2(\text{liq}) \rightleftharpoons \text{NO}_2\text{H}(\text{aq}) + \text{H} + \text{Cl}$ ;

et  $\text{ClNO}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{ClNO}(\text{gaz})$ . Les concentrations à l'équilibre:

$3 \text{NO}_2\text{H} \rightleftharpoons \text{H} + \text{NO}_2 + 2 \text{NO} + \text{OH}_2$ , sont:  $\text{NO}_2\text{H} = 0,233$ ,  $\text{H} = 3,73$ ,  $\text{NO}_2 = 0,333$ ,  $\text{NO} = 0,90$ .

**Propriétés thermodynamiques de fluorochloro-méthane et éthane**; BENNING A. F., MAC HARNESSE R. C., MARKWOOD W. H. et SMITH W. J. (*Ind. Eng. Chem.*, 1940, 32, 976-980). — Mesures des chaleurs spécifiques, sous pression constante (une atmosphère) de  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CCl}_4$  et  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  à l'état liquide, entre  $-20^\circ$  et  $+75^\circ \text{C}$ , et à l'état de vapeur, entre  $+35^\circ$  et  $135^\circ \text{C}$ . Les résultats peuvent être représentés par des équations du type:  $c_p = A + Bt$ . On a en outre déterminé le rapport  $c_p/c_v$  pour les vapeurs en y mesurant la vitesse du son. Les valeurs ainsi obtenues sont en bon accord avec celles qu'on calcule

d'après l'équation d'état et les  $c_p$  expérimentaux.

**Sur les combinaisons cristallisées du système ternaire  $\text{P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2\text{-CaO}$** ; SCHLEEDER A., MEPPEN B., RATTAY K. H. et FOURIER L. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1942, 75, 2070-2079). — Le système  $\text{P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2\text{-CaO}$  peut contenir toute une série de cristaux mixtes isomorphes, de formule générale  $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3 \text{CaO} + x \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{CaO}$ , avec  $x > 1,5$ . Le silicophosphate  $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3 \text{CaO} + 2 \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{CaO}$  est isomorphe avec  $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3 \text{CaO} + 2 \text{PO}_3\text{CaNa}$ . Les diagrammes Debye du phosphate tricalcique, de  $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3 \text{CaO} + 5 \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{CaO}$ , de  $\text{PO}_3\text{CaNa}$   $\alpha$  et  $\beta$ , et de  $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3 \text{CaO}$ ,  $12 \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{CaO}$ , sont semblables.

\* **Chaleurs de dévitrification**; ROTN W. (*Glasstech. Ber.*, 1943, 21, 14-15). — La détermination des chaleurs de dissolution des verres, vitreux et dévitrifiés, dans les acides a permis à l'auteur d'établir les chaleurs de dévitrification au cours du passage de l'état vitreux à l'état cristallisé.

## PHOTOCHEMIE. PHOTOGRAPHIE

**Sur le rendement quantique de la décomposition photochimique des azotures et de l'acide azoïque en solution**; BONNEMAY M. (*C. R.*, 1942, 215, 65-67). — La réaction de décomposition des azotures et de l'acide azoïque sous l'influence de la lumière ultraviolette (2.357 Å) a été suivie colorimétriquement et par la mesure du pH. La courbe figurant les variations du rendement quantique en fonction du temps présente comme celle de la vitesse de réaction:

- 1° Une période d'induction;
- 2° Une période de croissance rapide;
- 3° Un palier, suivi d'une période de décroissance. Pour les azotures, les résultats sont indépendants du cathion. Les très grandes valences observées au palier confirment qu'il s'agit d'une réaction en chaînes, gênée pendant la période d'induction. Les solutions de  $\text{N}_2\text{H}$  ont des périodes d'induction de bien plus faible durée que les solutions d'azoture; cette durée est aussi fonction du pH de la solution et de l'intensité de la source irradiante.

**Sur les soi-disant solvants indifférents**; WALDEN P. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1942, 75, 1891-1901). — L'auteur discute la notion du solvant indifférent et montre qu'en fait il n'existe aucun solvant indifférent.

**Sur la cryoscopie de précision des acides molybdiques et des paramolybdates**; DOUCET Y. (*J. Physique*, 1943, 4, 41-56). — Description d'un appareil de cryoscopie de précision, basé sur la méthode d'équilibre et l'emploi d'un couple à nombreux éléments (voir *J. Physique*, 1942, 3, 177). La discussion des erreurs montre que le palier de température est déterminé à 60 microdegrés près et que les concentrations mesurées à l'interféromètre sont connues à 0,1 0/0 près.

La cryoscopie de l'acide molybdique obtenu, soit par le procédé de Graham, soit par la dissolution du dihydrate jaune, montre que c'est un acide métamolybdique de formule  $(\text{Mo}_6\text{O}_{21})\text{H}_2$ . La cryoscopie de l'acide métatungstique et le calcul des coefficients d'activité selon Lewis indiquent que l'acide métamolybdique s'éloigne beaucoup plus d'un électrolyte fort que l'acide métatungstique.

**Processus photochimiques réversibles en milieux rigides. Étude de l'état phosphorescent**; LEWIS G. N., LIPKIN D. et MAGEL T. T. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, 63, 3005-3018). — On a étudié le spectre de phosphorescence de la fluorescéine dissoute dans l'acide borique vitreux. Ce spectre présente à la température ordinaire une bande intense avec le maximum dans le bleu, bande  $\alpha$ , à laquelle il se superpose une bande jaune, moins intense, bande  $\beta$ . Avec l'abaissement de la température,  $\alpha$  diminue d'intensité et au-dessous de  $-35^\circ \text{C}$  il ne reste que la bande  $\beta$ . La vitesse de décroissance de la phosphorescence a été étudiée depuis  $37^\circ \text{C}$  jusqu'à  $20^\circ \text{K}$ . Les processus correspondant aux deux bandes sont monomoléculaires. Si l'on trace la courbe de la variation du log. de l'inverse de la période de phosphorescence en fonction de l'inverse de la température absolue, on obtient, pour le processus  $\alpha$ , une droite qui donne pour l'énergie d'activation la valeur de 8 Calories. Le résultat de Lewschin et Vinokuroy sur la saturation de la phosphorescence pour de fortes intensités de la

lumière excitatrice est confirmé. Avec un éclaircissement très intense on observe l'apparition d'un nouveau spectre d'absorption correspondant à l'état phosphorescent, tandis que celui des molécules normales disparaît. Le diagramme énergétique des divers états et leur interprétation sont donnés en partant de la théorie de Jablonski (*Z. Phys.*, 1935, 94, 38) sur la phosphorescence. Enfin, l'étude de la polarisation de la lumière phosphorescente a permis aux auteurs d'observer pour la première fois un dichroïsme dans un solvant homogène, isotrope et de calculer le degré d'orientation des molécules dans l'état normal et dans l'état phosphorescent.

\* **Étude d'une réaction photochimique de l'acétylacétonate de samarium sur le tétrachlorure de carbone**; KEPFICH G. (*Mém. Dipl., Et. sup.*, 1942, 1-10, 2 pl.). — Une irradiation prolongée par des radiations de l'ultra-violet proche, provoque la formation d'un composé dicétonique complexe de Sm chloré. La formule développée proposée rend compte des propriétés observées.

## SOLUTIONS. MÉLANGES LIQUIDES

Les résultats obtenus avec le paramolybdate d'ammonium tendent à lui attribuer la formule de Delafontaine  $(\text{Mo}_6\text{O}_{21})_2(\text{NH}_4)_2$  et non celle de Rosenheim en  $\text{Mo}_6$ . Pour les concentrations inférieures à 0,006 m il y a dissociation de l'anion avec formation vraisemblable des ions  $\text{MoO}_4$  et  $\text{Mo}_2\text{O}_7$ .

Le paramolybdate de sodium fournit les mêmes résultats et présente la même dissociation en solution étendue.

La cryoscopie du paramolybdate de sodium dans l'eutectique du sel de Glauber conduit à des résultats confirmant ceux obtenus en solution aqueuse.

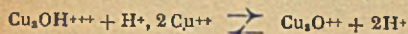
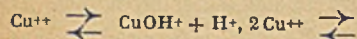
**Nomographe pour la tension superficielle de mélanges alcool éthylique-eau**; DAVIS D. S. (*Ind. Eng. Chem.*, 1940, 32, 1587). — Abaque utilisant la relation:  $\gamma = a + bt$ , où  $\gamma$  est la tension superficielle,  $t$  la température,  $a$  et  $b$  des constantes qui dépendent de la concentration.

**Forces de cohésion et théorie des phases des systèmes liquides binaires**; STAVERMAN A. J. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1941, 60, 827-835). — L'auteur pays

un essai d'explication du phénomène de mélange et de séparation des liquides à partir d'un modèle simple des forces de cohésion. Puisque dans la chaleur de mélange c'est seulement les différences des forces de cohésion qui sont importantes, les forces d'induction et de dispersion sont négligées dans une première approximation tandis que les forces d'orientation sont représentées en affectant aux surfaces moléculaires des points positifs ou négatifs qui éventuellement tendent vers l'association. L'énergie d'association et de solvation dépend de l'activité de ces points, de l'entropie sur leur surface. Partant de modèles moléculaires simples, la forme de la courbe de mélange est déduite théoriquement et dans tous les cas, on donne des exemples trouvés expérimentalement. Il semble qu'il n'existe pas de courbe fondamentale de miscibilité, à partir de laquelle toutes les courbes obtenues expérimentalement pourraient être dérivées. Au contraire, les courbes théoriques diffèrent considérablement pour différents mélanges, même lorsque l'on suppose l'état liquide stable à des températures hautes et basses arbitraires. (Anglais.)

## ÉLECTROCHIMIE

\*La dissociation acide de l'ion cuivreux hydraté; PEDERSEN K. J. (*Danske vidensk. Selsk. nat.-fys. Med.*, 1943, 20, 1-25). — Mesures du pH de solutions de  $(\text{NO}_3)_2\text{Cu}$  allant de 0,001 à 1 n. Les réactions suivantes ont lieu :



dont les constantes d'action de masse ont été déterminées.

\* Sur la thermodynamique de la dissociation des acides; BRIGLER G. (*Naturwissenschaften*, 1943, 31, 62-65). — Calcul théorique du travail extérieur pendant la dissociation. Tables donnant ce travail ainsi que quelques autres constantes (chaleur de dissociation, variation calorifique, etc.).

La constante de dissociation de l'acide hypoiodéux; SKRABAL A. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1942, 75, 1570-1572). — La constante de dissociation de l'acide hypoiodéux a été trouvée égale à  $4,5 \times 10^{-12}$ .

Conductibilité des solutions d'azoture de thallium; BROUTY M. L. (*C. R.*, 1942, 215, 61-62). — Les conductibilités ont été mesurées à  $25 \pm 0,4$  à l'aide d'un pont à fil de 30 m avec oscillateur à lampes et amplification. L'extrapolation de la courbe qui représente les variations de la conductibilité équivalente en fonction de  $\sqrt{c}$  conduit pour la région des grandes dilutions à une valeur  $\Lambda_{\infty} = 152$ , mais la pente de la tangente est très anormale par rapport à celle que prévoit la théorie de Onsager pour les électrolytes forts. Cependant le calcul du coefficient de

dissociation  $\gamma$  et de la constante de dissociation  $K$  à partir de la valeur  $\Lambda_{\infty} = 152$  obtenue par approximations successives, amène à conclure que  $\text{N}_3\text{TI}$  est bien un électrolyte fort. L'anomalie observée dans la région des grandes dilutions (la pente dans la région des solutions concentrées est bien celle de Onsager) correspond peut-être à une réaction d'hydrolyse ou d'association ionique se produisant à partir d'une certaine dilution.

Le mouvement stationnaire d'une surface liquide libre dans un champ électrique; HERMANS J. J. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1941, 60, 747-793). — L'auteur étudie un nouveau phénomène: l'électrophorèse de la surface. Bien qu'il soit semblable en nature à l'électro-osmose dans un capillaire, il se distingue de ce dernier par le fait que le mouvement du liquide est accompagné par un mouvement de la limite elle-même. Pour éviter toute confusion, le mouvement des particules suspendues dans un champ électrique est appelé cataphorèse. L'électrophorèse de la surface a lieu dans une direction opposée à celle de la cataphorèse de bulles gazeuses. L'électrophorèse résulte d'un champ électrique parallèle à la surface. Dans certaines expériences le champ appliqué est logarithmique, dans d'autres il est homogène. La vitesse de la surface est déterminée à l'aide d'une poudre flottant dessus. Il faut environ une minute pour que le courant devienne stationnaire. Cette vitesse stationnaire est indépendante de la nature de la poudre employée et proportionnelle à l'intensité du champ. Elle est de plus indépendante de la profondeur du vase utilisé. Sa valeur pour l'eau distillée est  $1710^{-4}$  cm/sec pour  $V/\text{cm}$ , l'erreur d'expérience étant de  $\pm 10$  0/0. On a déterminé la vitesse aux différents points

de la surface pour différents électrolytes:  $\text{ClNa}$ ,  $\text{ClCa}$ ,  $\text{SO}_4\text{Na}$ ,  $\text{PO}_4\text{Na}$ . Le signe de la vitesse est inversé à une concentration d'environ  $10^{-3}$  mol/lit'e. Des expériences avec des couches monomoléculaires montrent que la vitesse augmente si la surface approche sa valeur de saturation d'environ  $20 \text{ \AA}^2$ . La surface des liquides organiques présente une électrophorèse identique; on a étudié l'influence du frottement interne et. Afin de simplifier autant que possible les calculs, la théorie a été développée pour les champs homogènes. On a considéré l'électro-osmose entre deux surfaces solides ainsi que le cas d'une surface libre. L'application de la théorie aux expériences décrites conduit à une valeur de 115 mV. pour le potentiel électrocinétique de la surface. On donne aussi la théorie pour le cas d'un liquide placé dans un vase rectangulaire. (Allemand.)

\* Influence de la température sur le potentiel des chaînes à électrodes de verre pour la mesure du pH; NOBUTSUGU KOYENUMA (*Naturwissenschaften*, 1943, 31, 45-46). — Dédution théorique du coefficient de  $t$  qui intervient dans la relation fondamentale du pH lorsqu'on effectue la mesure à l'aide d'une électrode à hydrogène et d'une électrode au calomel. L'appareil est étalonné par une détermination effectuée sur une solution à pH connu.

\* L'évaluation de champs à potentiels dans les cuves à électrolyse; STRIGEL R. (*Arch. tech. Messen*, 1943, n° 140, 13-14). — Méthode fondée sur l'identité d'allure, pour un même dispositif d'électrodes, des lignes potentielles en milieu diélectrique et des lignes de courant, en milieu résistant. Dispositifs de mesure.

## MÉTAUX — ALLIAGES — SOLUTIONS SOLIDES

\* Relation entre la solidité des cristaux et la solidité de la structure des roches et des métaux; HOLMQUIST P. J. (*Jernkontor. Ann.*, 1941, 125, n° 5, 190-206). — Étude basée sur des recherches sur la cause de la rupture d'un crampon en acier souple.

Industrie d'alliages résistant à la corrosion; LA QUE F. L. (*Ind. Eng. Chem.*, 1940, 32, 1164-1165). — Aperçu du développement industriel des aciers inoxydables et d'autres alliages résistants à la corrosion: monel, inconel, illum, etc.

\* Études sur des réactions entre métaux et électrolytes. IV. Effet de différence sur l'aluminium dans les solutions alcalines diluées; PRONTELLI R. (*Korrosion u. Metallsch.*, 1942, 18, 346-356). — La formation de pellicules au contact de Al explique son comportement (faible dégagement sur toute la surface et non localement) dans les solutions très diluées de  $\text{HONa}$  (0,01 n) avec ou sans additions de  $\text{SO}_4\text{Na}$ , et  $\text{ClK}$ .

Différences locales de potentiel sur des surfaces métalliques en voie de corrosion; JAENICKE W. (*Z. phys. Chem. A.*, 1943, 191, 350-358). — Lors de l'attaque de surfaces de métaux ou d'alliages par des acides, on suit, au moyen d'une sonde capillaire, le long d'un parcours observé en même temps au microscope, la variation du potentiel par rapport à une électrode à hydrogène normale. La faiblesse des diffé-

rences locales de potentiel (0,5 à 0,05 mV et moins) est attribuée à des phénomènes de polarisation. L'étude théorique de modèles d'éléments confirme l'explication que suggère la théorie des éléments locaux.

\* La corrosion sous tension des alliages de métaux légers, en particulier de l'hydronalium et des alliages d'aluminium de la famille Al-Mg-Zn; TODT F. (*Korrosion u. Metallsch.*, 1942, 18, 329-333). — Importance de la morphologie du précipité. Action des additions (Cr, Zn, Mn, V). La raison de la non reproductibilité des essais et de leur contradiction est à rechercher davantage dans les conditions chimiques de l'essai (choix du réactif de corrosion) que dans les conditions mécaniques (forme de l'éprouvette et répartition des tensions).

\* Contribution à la corrosion chimique des alliages de zinc; RUTTEWIS K. (*Korrosion u. Metallsch.*, 1942, 18, 365-368). — L'étude de la corrosion du zinc et de ses alliages par l'acide lactique ne permet pas de prévoir le remplacement des métaux utilisés jusqu'ici par le zinc. Cependant des additions (Hg, Cd, Mg) améliorent un peu la résistance à la corrosion par l'acide lactique. La corrosion d'un alliage à 10 0/0 Al et 0,1 à 0,530 donne une surface brillante malgré la forte diminution du poids.

\* Corrosion et tenue au point de vue chimique du zinc et des alliages de zinc; BAYER K. (*Korrosion u. Metallsch.*, 1942, 18, 362-365). — Le zinc est stable

dans les solutions de pH compris entre 6 et 12,5. La pureté du zinc n'influence pas ses propriétés chimiques. Études récentes sur la tenue du zinc à l'air de différentes régions, dans les eaux, dans la vapeur, dans l'eau de mer, dans les solutions de  $\text{ClNa}$ , les acides minéraux et organiques, et les gaz.

\* Attaque du zinc par le plâtre; LAFUMA H. (*Inst. tech. Bâtiment Trav. publ. Circ.*, 1943, série M., n° 8, 1-2). — La corrosion est due aux impuretés de Zn, à l'interposition du « papier anglais » parfois trop perméable et à l'humidité du plâtre. L'impureté la plus généralement nuisible est Pb. On doit employer un plâtre bien cuit, gâché, plutôt serré et le laisser durcir et sécher aussi longtemps que possible avant de poser le zinc.

\* Essai de corrosion de l'acier peint; GIBNEY R. B. (*Bell Lab. Rec.*, 1941, 20, 35-37). — Méthode électrolytique; comparaison avec une électrode au calomel.

\* Méthode pour l'étude de la vitesse de corrosion de l'acier; JOHANSSON S. (*Jernkontor. Ann.*, 1941, 125, n° 11, 599-614). — Description détaillée de la méthode chimique déjà décrite (*id.*, 1940, 124, 629-631). — Fe est maintenu en solution sous forme divalente à l'aide de dipyrindyle ou de phénantroline et est dosé colorimétriquement. Expériences avec des solutions de  $\text{ClNa}$  dans un appareil spécial. Étude de l'influence de la concentration des électrolytes et de H, sur différents aciers.

• **Études sur l'influence de faibles additions d'acides di- et tricarbonés aliphatiques dans la réaction des esters des acides organiques sur l'aluminium;** RESCHKE L., GRIER K. (*Korrosion u. Metallsch.*, 1942, 18, 333-336). — Il y a action inhibitrice des acides dicarbonés (exemple acide tartrique) et plus spécialement des acides tricarbonés (acide citrique) dans la réaction de l'éthylester de l'acide formique sur Al. Par contre, par addition de ces acides, aux esters de l'acide acétique, il y a forte corrosion. Il n'y a donc pas de loi générale dans l'action inhibitrice des acides di- et tri-carbonés ajoutés aux esters des acides organiques.

• **Sur l'action de l'eau et de l'air atmosphérique sur le cuivre;** QUARTAROLI A. (*Korrosion u. Metallsch.*, 1942, 18, 368-370). — Il se forme d'abord un oxyde cuivreux insoluble qui se transforme sous l'action de CO, de l'air en carbonate cuivreux. Lorsque la saturation est atteinte il y a protection partielle du métal. Le carbonate est instable à chaud.

• **Recherches sur l'oxydation et la désoxydation du cuivre;** BASTIEN P. et GUILLET L. Jr. (*Rev. Metall.*, 1943, 40, 3-13). — Influence d'un certain nombre d'éléments réducteurs. Trois méthodes d'investigation: désoxydation de Cu liquide, émentation de Cu oxydé solide, oxydation à l'état liquide de Cu allié. Al et Cu protègent efficacement Cu de l'oxydation à l'état liquide par formation d'une pellicule continue et imperméable d'oxyde, Ca, Mg et P disparaissent totalement, en ne faisant que retarder l'oxydation. Nette amélioration de la résistance à chaud de Cu solide contenant Al.

La corrosion du cuivre par les solutions des halogénures de sodium; ASSELIN F. J. et ROHRMAN F. A. (*Ind. Eng. Chem.*, 1940, 32, 1015-1016). — Les courbes de la corrosion en fonction de la température et de la concentration de l'halogénure (Cl, Br, I) représentent des maxima. L'iode est le plus actif parmi ces halogénures.

Contrôle de corrosion par le « procédé de seuil ». Inhibition de la corrosion du fer et de l'acier avec l'hexamétaphosphate; HATCH G. B. et RICE O. (*Ind. Eng. Chem.*, 1940, 32, 1572-1579). — Les auteurs avaient trouvé précédemment (*ibid.*, 1939, 31, 51) que de très faibles quantités, de 0,05 à 0,5 0/0, d'h xamétaphosphate de Na stabi-

lisent les eaux contenant CO, Ca, en empêchant la précipitation de celui-ci. Ce « procédé de seuil » se montre également efficace pour protéger le fer et l'acier contre la corrosion par l'eau courante. Après avoir étudié l'influence de divers facteurs: concentration du réactif, pH, vitesse d'écoulement, etc., les auteurs concluent que l'effet de protection est dû à l'adsorption du métaphosphate sur la surface du métal ou de son oxyde.

• **Procédés chimiques et électrochimiques pour la lutte contre la corrosion des métaux;** TODT F. (*Wien. chem. Ztg.*, 1942, 45, n° 23-24, 265-267). — Revue des divers procédés: action chimique sur les substances corrosives, formation par voie chimique ou électrolytique d'une couche protectrice sur le métal à protéger.

• **Essai d'enduits protecteurs contre la rouille dans l'eau de mer;** BRONSDOON (*Werft, Reed. Hafen*, 1942, 23, 233-242). — Essais sur éprouvettes et en grand de peintures protectrices à base d'huile et de résine, de bitume et de goudron, de caoutchouc chloré, de résines artificielles. Bon comportement des liants noirs appliqués à chaud et du caoutchouc chloré additionné de liants noirs.

• **Qu'est-ce qu'une couleur de protection contre la rouille;** HEBBERLING H. (*Oberflächentechnik*, 1943, 20, 4-5). — Il faut que la peinture tienne bon sur le métal (nécessité d'un métal bien propre au préalable), et il faut d'autre part que le métal soit rendu passif, donc avoir une peinture imperméable à l'air. Certains phthalates donnent de bons résultats.

• **Le zincage électrolytique;** LIGER J. (*Métallurgie*, 1942, 74, 19-20). — Formules de patinage des objets zingués.

• **Protection contre la corrosion du zinc et de ses alliages par des couches minérales non métalliques;** VOSS K. (*Metallwirtsch., Metallwiss.*, 1942, 21, 754-755). — Le zinc et ses alliages peuvent être recouverts par trempé dans divers bains de chromate ou phosphate, etc.; les couches protectrices obtenues peuvent être renforcées par traitement électrolytique ou anodique; elles peuvent être imprégnées de produits organiques. Il peut également être procédé à la formation de couches protectrices par dépôt anodique de chromate. Les meilleurs procédés sont ceux au chromate (par trempé ou électrolyse).

• **Protection des alliages de zinc fin contre la corrosion intercrystalline par**

zincage électrolytique; KOCH L. (*Metallwirtsch., Metallwiss.*, 1942, 21, 757-760). — Les alliages à base de zinc fin (avec Cu et Al) ont tendance à la corrosion intercrystalline; ils peuvent être protégés par un dépôt électrolytique de zinc qui peut être mince et à grains fins ou à gros grains mais plus épais; cette protection peut être complétée par une chromatation ou une couche de laque; elle est supérieure à la simple protection par chromatation ou couche de laque.

• **Procédés protégeant le zinc et ses alliages contre la corrosion en leur conservant leur aspect métallique;** VON SCHWEINITZ H. D. et WASSERMAN G. (*Metallwirtsch., Metallwiss.*, 1942, 21, 750-754). — La protection des alliages de zinc contre l'eau de mer, la vapeur d'eau, les acides, les alcalis et les intempéries peut être obtenue par le traitement MBV, par des solutions de SH, et des solutions de silicate de soude, traitements qui conservent l'aspect métallique des alliages. Le meilleur procédé est celui au silicate de soude. Celui à SH; est très peu efficace.

L'oxyde de carbone comme inhibiteur pour l'acier inoxydable; UHLIG H. II. (*Ind. Eng. Chem.*, 1940, 32, 1490-1494). — L'acier à 18 0/0 Cr et 8 0/0 Ni est attaqué par une solution diluée de ClH avec dégagement de H<sub>2</sub>. La corrosion est réduite par le passage du gaz d'éclairage à travers la solution. Cette action est due à CO qui se montre l'inhibiteur le plus efficace parmi les diverses substances examinées. Les mesures de potentiel montrent que l'acier devient passif en présence de CO, indépendamment de la présence d'O<sub>2</sub>. Ceci est interprété en admettant un déplacement de H<sub>2</sub> adsorbé sur la surface par l'inhibiteur.

Résistance d'alliages aluminium-magnésium à l'attaque par des solutions de carbonate de sodium; MEARS R. B. et BENSON L. J. (*Ind. Eng. Chem.*, 1940, 32, 1343-1347). — Les solutions très diluées de CO<sub>2</sub>Na<sub>2</sub> (de 0,001 à 0,01 0/0) attaquent peu les alliages Al-Mg, tandis que les solutions de 1 0/0 ou plus sont nettement corrosives (à 31°). En fonction de la teneur en Mg, la corrosion passe par un maximum à Mg = 3 0/0, après lequel la résistance augmente rapidement. Un essai d'interprétation électrochimique de ce maximum n'est pas en accord avec les mesures des potentiels des alliages. Il pourrait s'expliquer par la formation d'une pellicule protectrice de CO<sub>2</sub>Mg. Les solutions de CO<sub>2</sub>Na<sub>2</sub>, agitées par des ultrasons sont plus corrosives que les solutions normales.

## PROPRIÉTÉS DES SURFACES — ADSORPTION — COLLOIDES

Sur la perméabilité, aux molécules et aux ions, des pellicules d'acides gras formées sur solutions salines; BEISCHER D. et ECHSEL G. (*Z. Elektrochem.*, 1943, 49 310-315). — En étalant une solution d'acide arachidique dans le benzène sur une solution bicarbonatée de SO<sub>2</sub>Ca, on obtient une pellicule formée d'acide arachidique et d'arachidate de cadmium. Des échantillons de métal (Cu ou Ag) sont recouverts, par trempage dans le liquide, d'une ou plusieurs couches de cette pellicule, puis exposés à SH<sub>2</sub> ou à des vapeurs d'iode. La perméabilité à SH<sub>2</sub> est conforme à ce que font prévoir les lois de la diffusion. Par contre, I<sub>2</sub> est dissous par la couche d'acide gras dans une proportion telle que l'attaque du métal est plus intense que celle du métal nu. La perméabilité pour des ions contenus dans une solution aqueuse n'existe que pour les revêtements d'une seule couche, et seulement

aux points défectueux, les extrémités libres paraffiniques des chaînes d'acide gras ayant une action hydrophobe. Si on applique une tension électrique, on observe un dépôt métallique sur les inégalités de la surface du métal support. Les pellicules obtenues en éliminant l'acide arachidique libre par dissolution (pellicules squelettes) sont plus perméables que les pellicules normales. La résistance mécanique de ces diverses pellicules est médiocre et le frottement les détruit partiellement.

L'adsorption comme moyen de séparation; HASSLER J. V. (*Ind. Eng. Chem.*, 1940, 32, 640-644). — On passe en revue les facteurs principaux qui influencent l'adsorption, utilisée comme méthode d'extraction industrielle en solution; nature et dimensions des particules de l'adsorbant,

nature du corps dissous adsorbable, température, pH, temps, etc.

La sorption de l'hydrogène par des métaux. Expériences sur la variation de température; GRIFFIN C. W. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, 63, 2957-2960). — La sorption de H<sub>2</sub> sur Pt et Co, effectuée en faisant varier la température de -78,5 à 0°, puis de 0° à -78,5°, présente une différence nette entre le comportement des métaux massifs et celui des mêmes métaux déposés sur la surface d'une substance inerte. Dans le deuxième cas il s'agit seulement d'un processus d'adsorption, tandis qu'avec les métaux massifs le processus de solution intervient et son effet peut devenir de 5 à 10 fois plus important que l'adsorption seule.

État de mouvement des molécules

adsorbées sur des substances de contact dans les cas de validité de la formule d'adsorption isotherme de Langmuir; DAMKOEHLER G. et EDSE R. (*Z. phys. Chem. B.*, 1943, 53, 117-123). — On détermine statistiquement les valeurs du coefficient  $C_0$  de la formule d'adsorption isotherme de Langmuir :

$$e = \frac{b_0 e^{1/RT}}{1 + b_0 e^{1/RT}}$$

pour l'adsorption de CO sur OCu à 650° K, pour diverses possibilités de mobilité des molécules gazeuses. La comparaison des valeurs trouvées entre  $5.10^{-11}$  et  $8.5.10^{-7}$  (mmHg)<sup>-1</sup>, avec les résultats de SCHWAN et DRIKOS (*Z. phys. Chem. B.*, 1942, 52, 234-252) montre que, dans les réactions hétérogènes par contact, les molécules adsorbées sur le catalyseur ont en général une forte mobilité et que leur liberté de translation et de rotation est encore assez grande.

La densité et le pouvoir adsorbant de quelques échantillons de coton, soie et laine. III. Mesures sur le coton égyptien; HEERTJES P. M. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1941, 60, 689-699). — Détermination des densités vraies dans l'hélium et des densités apparentes dans C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, l'eau, l'air et H<sub>2</sub> d'échantillons de coton mercerisé non teints et teints avec un colorant substantif. L'auteur arrive à la conclusion que dans le coton teint avec un colorant substantif, le colorant est fixé sur l'extérieur des micelles, la structure du coton n'étant pas modifiée. H<sub>2</sub> et l'air sont adsorbés par le coton et les quantités adsorbées ne sont pas modifiées par le processus de la teinture. L'opinion de Campbell et Russell selon laquelle la densité vraie du coton est celle trouvée dans l'eau et non dans l'hélium est discutée. L'auteur fait quelques remarques sur les processus de teinture du coton, de la soie et de la laine par les colorants directs. (Anglais.)

Flottage; DELANG B. (*Ind. Eng. Chem.*, 1940, 32, 1172-1173). — L'introduction de nouveaux procédés de flottage à la mousse serait le facteur le plus important qui ait contribué au développement de l'industrie métallurgique (particulièrement Cu, Pb, Zn et Mo) pendant le dernier quart de siècle.

Le flottage appliqué à l'industrie moderne du ciment; ENGELHART G. K. (*Ind. Eng. Chem.*, 1940, 32, 645-651). — Des calcaires et des minerais silicieux qui ont été considérés pendant longtemps comme inutilisables pour la fabrication du ciment, par suite de la grande finesse des grains qu'ils donnent par broyage et la difficulté qui en résulte dans l'application des procédés de flottage, fournissent maintenant des ciments Portland de très haute qualité et de divers types modernes. Ce résultat a été obtenu grâce à une réduction massive des quantités de réactifs collecteurs nécessaires (acides gras non saturés, acides résiniques, leurs savons) aux appareils de flottage. Aux Etablissements Valley Forge (États-Unis, Penna), la quantité totale de ces réactifs ne dépasse pas 0,5 livre par tonne de produits à traiter.

Concentration par flottage à la mousse; DE WITT C. C. (*Ind. Eng. Chem.*, 1940, 32, 652-658). — Brève revue des théories modernes du flottage, description du rôle des divers agents utilisés dans le processus: écumeurs, collecteurs, activateurs, atténuateurs. Rappel des applications du procédé

à la récupération des oxydes, sulfures et carbonates métalliques.

La chimie colloïdale et les problèmes de flottage; BERTHELOT Ch. (*Chimie et Industrie*, 1942, 48, 315-322).

Séparation et fractionnement de systèmes colloïdaux; HAUSER E. A. et LYNN J. E. (*Ind. Eng. Chem.*, 1940, 32, 659-662). — Description d'une méthode permettant de déterminer, à l'aide d'une supercentrifugeuse, les dimensions des particules et leur répartition.

Sédimentation de suspensions; WORK L. T. et KOHLER A. S. (*Ind. Eng. Chem.*, 1940, 32, 1329-1334). — La vitesse de sédimentation de CO<sub>2</sub>Ca et de (SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Al, basique, additionné de Cl<sub>2</sub>Ba (afin d'accélérer la vitesse de chute) a été étudiée en deux séries d'essais: à concentration constante et hauteur initiale variable et à concentration variable et hauteur fixe. On observe dans le premier cas une période de vitesse de sédimentation constante suivie d'une période de vitesse décroissante. Le parallélisme des courbes obtenues permet de prévoir l'allure de la sédimentation pour toutes les hauteurs si on connaît la courbe pour une seule hauteur. Les courbes à concentration variable présentent également des allures parallèles telles qu'on peut prévoir les caractéristiques de sédimentation d'une suspension d'après son comportement à d'autres concentrations.

Sur la théorie de la thixotropie; v. ENGELHARDT W. (*Kolloid Z.*, 1943, 102, 217-232). — Le degré de thixotropie de suspensions varie, pour un même constituant solide, suivant la nature du constituant liquide, dans le même sens que la dureté du solide, évaluée par le pouvoir abrasif de la suspension, et que la tension superficielle entre la phase solide et la phase liquide. On suppose que l'équilibre des forces attractives et des forces répulsives entre particules solides détermine leur éloignement plus ou moins grand, et par suite la richesse du gel en liquide, et le degré de thixotropie (défini par le rapport volume liquide, volume solide dans un système se gélifiant en 1 minute). Les forces répulsives dépendent des charges électriques des particules solides et de la polarisabilité du liquide, dont l'accroissement produit le rapprochement des particules, donc l'abaissement du degré de thixotropie. L'association moléculaire, dans les liquides dipolaires, en diminuant la polarisabilité, augmente la thixotropie. La comparaison des thixotropies de divers solides dans un même liquide permet de préciser l'influence de la forme particulière, la forme en disques correspondant à une plus forte teneur en liquide que la forme sphérique, pour une même distance de particules, et par suite à un plus fort degré de thixotropie. Les attractions sont attribuées aux forces de van der Waals et les répulsions aux charges superficielles.

Étude sur la constitution des solutions diluées de savons. VI. Variation de la conductibilité avec la concentration; EKWALL P. (*Kolloid Z.*, 1942, 101, 135-149). — On étudie les courbes représentant  $\Lambda$  en fonction de  $\sqrt{c}$  pour les sels de Na de divers acides gras. Pour les sels d'acides saturés, la courbe présente une chute rapide pour une concentration critique et s'abaisse ensuite plus lentement pour les concentrations plus élevées. Au-dessus de la concentration critique, la courbe s'écarte d'autant plus de celle d'électrolytes normaux que le poids moléculaire est plus grand. La courbe correspondant à l'oléate ne révèle pas de

concentration critique. On détermine les corrections nécessaires pour tenir compte de l'influence de l'hydrolyse, de la présence de CO<sub>2</sub>, et d'un excès d'acide gras, et on calcule les mobilités des ions caprique, laurique et myristique.

Étude de la coagulation au moyen de mesures d'extinction; TROELSTRA S. A. et KRUYT H. R. (*Kolloid. Beih.*, 1943, 54, 225-261). — La variation de l'extinction, pendant la floculation d'un sol colloïdal, dépend, non seulement de la vitesse de coagulation, mais aussi de la structure des flocons. Un agrégat peu compact, de fort volume, disperse moins de lumière qu'une particule compacte de même masse. Dans divers sols, notamment ceux de IAg, les flocons formés sous l'influence d'ions monovalents sont en général plus compacts que sous l'influence d'ions polyvalents. La sensibilisation aux ions polyvalents par l'augmentation de la densité de charge, et en général les processus de sensibilisation et de protection des colloïdes lyophiles s'expliquent en admettant que les ions polyvalents agissent comme centres d'attraction entre les particules. L'influence coagulante d'un ion dépend de la façon dont il peut déformer la couche double, de sa faculté de former un lien unissant les micelles, ces deux propriétés étant conditionnées essentiellement par la valence de l'ion. Un 3<sup>e</sup> facteur important est la répartition de la charge sur chaque micelle.

Mesures viscosimétriques par vibrations sur des suspensions concentrées; ERBRING H. et BROESE S. (*Kolloid Z.*, 1942, 100, 332-335). — Au moyen d'un viscosimètre capillaire soumis à des vibrations d'amplitude variable, on étudie l'écoulement de suspensions concentrées thixotropes. Le temps d'écoulement de suspensions de bentonite augmente avec le temps de repos préalable. Il diminue quand l'amplitude des vibrations augmente. Il en est de même pour des suspensions mixtes de bentonite et de blanc fixe ou de blanc brillant. Le temps d'écoulement de ces suspensions mixtes augmente avec la concentration en blanc fixe. Il augmente très rapidement, après diminution jusqu'à un minimum avec la concentration en blanc brillant. On n'a pas observé d'effet de fluidification des suspensions de bentonite par les ultrasons.

La sédimentation au laboratoire; WARD H. T. et KAMMERMEYER K. (*Ind. Eng. Chem.*, 1940, 32, 622-626). — On décrit une technique permettant la détermination des facteurs qui interviennent dans la sédimentation de suspensions: vitesse de chute, dimensions, viscosité, densité. Les courbes exprimant la hauteur de la suspension en fonction du temps sont de deux types principaux:

- 1° A période de vitesse constante, suivie d'une période de ralentissement;
- 2° A deux périodes de vitesse constante, suivies d'un ralentissement. Ces courbes peuvent être tracées par deux méthodes différentes dont on analyse le degré de précision et on en propose quelques modifications.

Propriétés des suspensions, en particulier dans les milieux non-aqueux; VERWEY E. J. W. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1941, 60, 618-624). — Discussion des propriétés des suspensions de substances finement pulvérisées dans différents milieux de dispersion en fonction de leur degré de stabilité colloïdale et en particulier des suspensions instables présentant un phénomène semblable à la coacervation.

(Anglais.)