ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE;

T. XXVIII, 1899.

RICHARDS et LEWIS. — Einige elektrochemische und thermochemische Verhältnisse des Zink- und Kadmium Amalgams (Quelques propriétés électro et thermochimiques des amalgames de zinc et de cadmium). — P. 1-23.

Deux amalgames d'un même métal à des concentrations différentes, réunis par une solution du sulfate de ce métal, forment une chaîne de concentration à laquelle doivent s'appliquer les formules de G. Meyer-Nernst et d'Helmholtz. Comme la chaleur d'amalgama-

tion est essentiellement constante, la formule d'Helmholtz peut s'intégrer et montre que la force électromotrice de la chaîne doit être une fonction linéaire de la température. Les mesures de force électromotrice faites par les auteurs avec les amalgames de zinc et de cadmium conduisent aux conclusions suivantes :

1° Aux dilutions faibles, les amalgames de zinc et de cadmium obéissent aux lois des solutions étendues ; la formule d'Helmholtz permet de calculer la chaleur d'amalgamation ;

2° Le métal pur et l'amalgame saturé donnent avec un électrolyte le même potentiel dans le cas du zinc, une différence de $\frac{1}{20}$ de volt dans le cas du cadmium.

PALMAER. — Chemischer Nachweis der Konzentrationsänderungen bei Tropfelektroden (Démonstration chimique des variations de concentration dans les électrodes à gouttes). — P. 257-280.

L'auteur a déjà mis en évidence, par des mesures de force électromotrice ⁽¹⁾ la variation de concentration des ions au contact d'un métal avec un liquide en circuit ouvert. Ce fait, capital au point de vue de l'origine des forces électromotrices des chaînes, est vérifié par des procédés purement chimiques.

L'électrolyte était une solution $\frac{4}{10.000}$ normale d'azotate mercurieux. Les variations de concentration étaient évaluées par des dosages volumétriques avec l'hydrogène sulfuré et l'indigo.

CHEYNE-GORDON. — Die Kontakt Potentiale zwischen Metallen und geschmolzenen Salzen und die Dissociation geschmolzener Salze (Différences de potentiel au contact entre les métaux et les sels fondus et dissociation des sels fondus). — P. 302-313.

La formule de Nernst donnant la force électromotrice d'une chaîne de concentration faite avec des solutions diluées $\left(E = \frac{RT}{n} \log \frac{C_1}{C_2}\right)$ s'applique aussi aux sels fondus. Les chaînes étudiées étaient du type :

Ag | xAgAzO₃ dans $\left(\frac{K}{Na}\right)$ AzO₃ fondu || yAgAzO₃ dans $\left(\frac{K}{Na}\right)$ AzO₃ fondu | Ag.

(1) *J. de Phys.*, 3^e série, t. VIII, p. 278 ; 1899.

Aux concentrations supérieures à 10 0/0, on trouve des écarts notables ; ils tiennent à ce que la dissociation de l'azotate d'argent devient incomplète et permettent de calculer le degré de dissociation en appliquant la formule à la partie dissociée.

BARMWATER. — Ueber das Leitvermögen der Gemische von Elektrolyten (Conductibilité des mélanges d'électrolytes). — P. 424-431.

Pour les solutions d'un électrolyte, la conductibilité est regardée comme la somme des conductibilités de l'anion et du cation $k_n = u_n + v_n$. On peut admettre de même que, dans un mélange, la conductibilité sera la somme des conductibilités des ions composants. Pour vérifier cette relation, l'auteur calcule, au moyen de formules théoriques qu'il a précédemment établies, le degré de dissociation de chacun des électrolytes ; il en déduit les conductibilités k_n des composants ; la somme $k = \Sigma k_n$ diffère de moins de 1 0/0 de la conductibilité observée pour le mélange. Les expériences ont porté sur des mélanges de 2, 3, 4 électrolytes.

WILLY BEIN. — Einige Versuche über die Abhängigkeit der Ueberführungen von Salzen von der Beschaffenheit der Membranen (Recherches sur l'influence de la nature des membranes dans le transport des sels). — P. 439-453.

Une membrane, ou tout autre diaphragme, introduit des perturbations notables dans le transport des ions en solutions étendues ; une membrane animale, par exemple, semble retenir le cation. Ce phénomène doit être attribué à ce que la membrane ou bien joue le rôle d'un acide en dissolvant et retenant les cations qui la traversent, ou bien se polarise et libère les cations à la façon d'une électrode. Pour toutes ces raisons, la plupart des membranes prennent en quelque sorte le caractère de membranes hémiperméables : elles diminuent notablement le nombre des cations qui traversent en un temps donné une section de la dissolution.

HITTORF et SALKOWSKI. — Ueber eine merkwürdige Klasse unorganischer Säuren und ihr elektrolytisches Verhalten (Sur une classe remarquable d'acides inorganiques et leurs propriétés électrolytiques). — P. 546-556.

On sait que la solution aqueuse de chlorure platinique se comporte comme un acide bibasique : PtCl_4OH^2 . Les recherches de Kohl-

rausch⁽¹⁾ l'ont conduit à admettre que, dans l'électrolyse, H constitue le cation, $\text{PtCl}^{\text{IV}}\text{O}$ l'anion. Les auteurs mesurent les vitesses de transport des ions dans les solutions de chlorure platinique et démontrent directement la formation des ions H et $\text{PtCl}^{\text{IV}}\text{O}$ admise par Kohlrausch pour expliquer la nature des produits de l'électrolyse.

Les solutions de chlorure d'or AuCl^3 se comportent exactement comme les solutions de chlorure de platine; les produits de l'électrolyse et les vitesses de transport démontrent que l'on a en solution un acide bibasique AuCl^3OH^2 .

Ces deux chlorures constituent des termes intermédiaires, vraisemblablement plus nombreux, entre les chlorures métalliques et les chlorures acides. Tandis que ceux-ci sont immédiatement décomposés par l'eau en HCl et acide oxygéné, pour les chlorures de platine et d'or cette décomposition n'a lieu qu'en présence des oxydes basiques forts et exige un temps mesurable.

HANS EULER. — Ueber den Zusammenhang zwischen der dissociierenden Kraft, den Dielektrizitätskonstanten und der molecularen Beschaffenheit von Flüssigkeiten (Relation entre le pouvoir dissociant, les constantes diélectriques et les propriétés moléculaires des liquides). — P. 619-629.

Dans des mémoires récents, MM. Dutoit, Aston et Friderich⁽¹⁾ considèrent comme établi qu'il existe une relation générale entre la polymérisation d'un dissolvant et son pouvoir dissociant. Cette relation est, dans la plupart des cas, d'accord avec la règle établie par Nernst, qui rattache le pouvoir de dissociation à la grandeur de la constante diélectrique, car les corps polymérisés présentent presque toujours des constantes diélectriques élevées. Il existe cependant des corps non polymérisés qui ont une constante diélectrique élevée et des corps polymérisés qui ont une faible constante diélectrique; l'étude des conductibilités des sels dans ces dissolvants permettrait d'infirmier l'une ou l'autre hypothèse.

Les auteurs ont déterminé la conductibilité de sels halogènes (KI, NaI, NaBr, KCl) dans le nitrobenzol, le benzonitrile, le furfurol, corps non associés de grande constante diélectrique. Ces dissolutions sont conductrices. Au contraire, les mêmes sels dissous dans les acides butyrique, isobutyrique et valérianique, corps polymérisés de faible

(1) *J. de Phys.*, 3^e série, t. VII, p. 302; 1898.

(2) *C. R.*, t. CXX, p. 240; et *Bull. Soc. chim.*, t. XIX, p. 321.

constante diélectrique, donnent des conductibilités moléculaires plus de 1.000 fois plus petites. Le pouvoir dissociant est donc bien lié à la constante diélectrique, conformément à la règle de Nernst, non pas au degré de polymérisation.

Dans un cas (NaI dans le benzonitrile), la conductibilité moléculaire diminue quand la dilution augmente. L'auteur essaye de montrer que ce fait est la conséquence d'une action des ions qui fait croître le pouvoir dissociant, probablement sous l'influence des charges électrostatiques. Cette action entrerait en jeu dans tous les dissolvants et permet d'expliquer les écarts à la loi de dilution d'Ostwald.

HUGO KAUFFMANN. — Studien über elektrische Schwingungen (Etudes sur les oscillations électriques). — P. 673-708.

Drude a montré que le groupe hydroxyle OH et quelques autres donnent aux corps dans la constitution desquels ils entrent la propriété d'absorber les ondes électriques. L'auteur a fait un grand nombre d'essais comparatifs pour chercher une relation entre l'absorption des ondes électriques et la constitution chimique; il a étudié la luminescence des vapeurs sous l'action des oscillations de Tesla. L'intensité d'illumination donne une image approximative de la grandeur de l'absorption. Les molécules des corps qui absorbent les oscillations électriques contiennent toujours des liaisons peu stables; il y a une stabilité *critique* pour laquelle l'absorption passe par un maximum.

E. COHEN. — Zur Kenntniss der inneren Widerstandes der Normalelemente (Résistance intérieure des éléments étalons). — P. 723-737.

Les variations de résistance intérieure des éléments Clark ou Weston sont dues à la formation ou au déplacement des cristaux de sulfate. Un élément ne contenant pas de cristaux a, pour chaque température, une résistance constante et proportionnelle à la résistance de la dissolution.

J. GUINCHANT.