Zeitschrift für physikalische Chemie; t. LXVIII; 1911

A. Sève

► **To cite this version:**

A. Sève. Zeitschrift für physikalische Chemie; t. LXVIII; 1911. J. Phys. Theor. Appl., 1912, 2 (1), pp.687-698. <10.1051/jphystap:019120020068701>. <jpa-00241792>

HAL Id: jpa-00241792

<https://hal.archives-ouvertes.fr/jpa-00241792>

Submitted on 1 Jan 1912

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE;

T. LXVIII; 1911.

ZELINSKY et ROSANOFF. — Les spectres d'absorption ultra-violets des combinaisons nitrées. — P. 629-639.

L'introduction du groupe AzO^2 augmente l'absorption et déplace les bandes vers la partie visible du spectre.

GOLODETZ. — La distillation fractionnée par la vapeur d'eau. — P. 641-657.

Pour les substances insolubles et qui ne bouillent pas à température trop élevée, l'entraînement à la vapeur d'eau donne des résultats bien meilleurs que la distillation fractionnée ordinaire; ils sont moins bons quand le point d'ébullition est trop élevé; leur valeur dépend beaucoup du procédé de réfrigération; quant au mécanisme de l'entraînement, il paraît compliqué.

LASAREFF. — Influence de la pression sur la décoloration de certaines substances colorées, dans le spectre visible. — P. 657-660.

Pour beaucoup de colorants organiques, la décoloration est due à la présence de l'oxygène et augmente avec la pression du gaz; pour le bleu de méthylène, la présence de l'oxygène n'est pas nécessaire.

SCHMIDT. — L'absorption. — P. 667-681.

Ce troisième travail a pour but la vérification expérimentale de la formule donnée déjà par l'auteur pour l'isotherme d'absorption :

$$\left(\frac{a-x}{V}\right) S = Kxe^{\frac{A(S-x)}{S}},$$

où x représente la quantité absorbée, a la quantité initiale du corps, v son volume, $\frac{a-x}{V}$ la concentration, S la saturation, c'est-à-dire le maximum de x , A et R deux constantes. L'absorption de CO_2 , CO , C_2H_4 , Az par le charbon obéit à cette loi; A se montre indépendant de la température, alors que K en dépend.

SVEN ODÉN. — La coagulation fractionnée. Relation entre la grosseur des particules et la stabilité des systèmes dispersés. — P. 682-707.

Après avoir fait l'historique de la question, l'auteur décrit la coagulation fractionnée de soufre colloïdal à divers degrés de dispersion par NaCl et celle des solutions d'argent colloïdal par AzO^3AzH^4 ; dans chaque cas, les propriétés des produits séparés ont été étudiées. Les solutions d'argent rouges et jaunes examinées à l'ultramicroscope sont formées uniquement par des amicrons, et c'est seulement pour les solutions pourpres jusqu'au lilas qu'interviennent les submicrons.

La concentration de l'électrolyte nécessaire à la coagulation est d'autant plus grande que le système est plus dispersé; pour des coagulants très intenses, elle varie peu.

SMITS. — Les lignes d'équilibre entre trois phases. — P. 708-724.

Il s'agit de l'étude théorique de la forme des courbes d'équilibre entre trois phases d'une substance qui peut en même temps se dissocier, et ce travail complète la représentation graphique déjà donnée par Van der Waals.

BECKMANN. — Développement de la précision de la méthode ébullioscopique. P. 725-740.

Les irrégularités observées semblent dues à la formation d'un brouillard dans les parties froides de l'appareil. En empêchant sa formation, c'est-à-dire en empêchant par un courant d'air la condensation de la vapeur d'eau dans les parties hautes de l'appareil, les résultats sont bien meilleurs.

T. LXXIX; 1912.

BRUHL. — Spectrochimie de l'azote. — P. 1-34.

Ce travail posthume fait suite à d'autres travaux de Brühl sur le même sujet ⁽¹⁾. Il a pour but de refaire pour les combinaisons organiques azotées ce qui a été fait pour les corps ne contenant pas d'azote, c'est-à-dire de rechercher, dans les différentes fonctions organiques azotées, si le passage d'un corps à l'homologue supérieur par addition de CH^2 fait varier de la même quantité la réfraction moléculaire M_d pour la raie D et la différence $M_\gamma - M_\alpha$ des réfractions moléculaires pour les raies γ et α de l'hydrogène.

Les résultats montrent qu'il en est ainsi pour la plupart des séries homologues azotées; il y a cependant un léger écart pour les fonctions à un seul noyau telles que les pyrazines, les pyridines. Mais les corps azotés dont la formule renferme plusieurs noyaux, tels que les quinoléines, les quinoxalines, donnent des valeurs trop grandes pour les augmentations dues à CH^2 .

POMA et TANZY. — Influences des électrolytes sur la constante de dissociation de l'eau. — P. 55-62.

Une théorie de Lewis, destinée à expliquer certains résultats anormaux ne s'accordant pas avec la loi d'Ostwald, est basée sur l'hypothèse que la constante de dissociation électrolytique de l'eau est augmentée par la dissolution d'un sel neutre. Or, des expériences effectuées avec des électrolytes fortement dissociés montrent au contraire une diminution.

LORENZ. — Contribution à la théorie des ions électrolytiques. — P. 63-70.

Ce travail se rapporte à la dissociation des sels fondus; la mesure directe de leur degré de dissociation est impossible; mais on peut, d'après des formules d'Arrhenius et d'Einstein, en connaître une limite supérieure approchée.

⁽¹⁾ *Z. f. ph. Ch.*, 1893, 1897, 1898.

MARC. — Cristallisation des solutions aqueuses. — P. 74-96.

Dans ce sixième travail, l'auteur indique une série de corps pour lesquels les vitesses de cristallisation et de dissolution sont constantes pour un grand intervalle des vitesses d'agitation.

Même dans ce cas, la cristallisation est momentanément arrêtée par addition de substances colorantes, tandis que cette même addition ne modifie pas ou ralentit un peu la vitesse de dissolution.

Dans tous les cas, en augmentant l'agitation, on n'augmente que très peu les vitesses de dissolution et de cristallisation. Donc la couche immobile au voisinage du cristal garde une épaisseur finie, même pour les très grandes agitations ; elle n'est autre chose que la couche absorbante ; aussi, pour de très grandes agitations, le phénomène dépend uniquement de la vitesse avec laquelle s'établit l'équilibre d'absorption.

L'auteur déduit de là des conclusions relatives à la nature de la dissolution et de la cristallisation.

FAUST. — Le frottement interne des mélanges liquides, sa relation avec la température et les tensions de vapeur. — P. 97-123.

On a étudié à différentes températures les viscosités de onze mélanges binaires organiques dont les tensions de vapeur sont déjà connues. Les cas étudiés peuvent se diviser en trois groupes : ou bien la viscosité obéit à la loi des mélanges, ou bien elle est plus grande ou plus petite que ne l'indique cette loi. Dans ces deux derniers cas, le maximum ou le minimum s'atténuent quand la température s'élève. Enfin, la viscosité est plus grande que ne le veut la loi des mélanges lorsque la tension de vapeur est plus petite et inversement. La relation est moins nette pour les corps dont l'état moléculaire diffère dans le liquide et dans la vapeur.

A. SÈVE.

T. LXXIX ; 1912.

EISENLOHR. — Nouveau calcul de la réfraction atomique.
Les constantes de l'azote. — P. 129-146.

Les éléments polyvalents ont une réfraction atomique variable suivant la nature de la combinaison ; d'après les calculs de l'auteur, on

ne peut affirmer l'existence que de cinq valeurs constantes de la réfraction atomique de l'azote ; dans tous les cas différents, les valeurs sont trop variables. Ces constantes sont celles de l'azote dans les amines primaires, secondaires et tertiaires, dans les carbimides où il est doublement lié avec le carbone et dans les nitriles où il lui est triplement lié.

HOLMBERG. — La catalyse par les cations. — P. 147-167.

On sait déjà que les acides succiniques dihalogénés et racémiques sont détruits par les ions OH ; en se servant de solutions alcalines, on constate que les ions métalliques sont des catalyseurs de cette réaction ; il en est de même pour d'autres acides analogues.

FREUNDLICH et POSNJAK. — La diminution de la vitesse de cristallisation considérée comme un phénomène d'absorption. — P. 168-176.

La vitesse de cristallisation par surfusion est abaissée par la présence d'une impureté dissoute ; or des études d'absorption de diverses substances organiques dans l'acétone ont montré que l'absorption était à peu près la même pour des concentrations moléculaires égales ; la diminution de la vitesse de cristallisation repose donc probablement sur un phénomène d'absorption par la surface du cristal.

BECKMANN. — Déterminations ébullioscopiques au moyen du chauffage par courant alternatif. — P. 177-184.

Les résultats paraissent encore meilleurs qu'avec le courant continu.

LEWIS. — I. Contribution à l'étude de l'état liquide. — II. La compressibilité du mercure. — III. Le mécanisme de la vaporisation. — P. 183-222.

Il s'agit de deux travaux de nature tout à fait différente.

1° L'auteur a déjà établi que la compressibilité β d'un liquide était liée à la chaleur latente de vaporisation L , à la température absolue T , au coefficient de dilatation α et à la densité ρ du liquide par la relation $\beta = -\frac{T\alpha}{L\rho}$. Cette formule appliquée à l'eau, l'éther, donne des

résultats conformes à l'expérience; or, appliquée au mercure, elle donne $\beta = 1,30 \times 10^{-6}$ par kg-cm², tandis que les mesures directes, qui sont difficiles, ont donné $\beta = 3,7 \times 10^{-6}$.

2° Le second travail, d'allure théorique, a pour but de rechercher une formule donnant le travail interne nécessaire à la vaporisation.

Deux formules sont en présence; en appelant K la pression interne du liquide, v_0 et v_1 les volumes spécifiques du liquide et de la vapeur

et L_i la chaleur interne de vaporisation, on a ou bien $L_i = \int_{v_0}^{v_1} K dv$

ou bien $L_i = \int_{v_0}^{v_1} v dK$. Les mesures faites sur le mercure, l'argon et

le xénon indiquent que la première formule donne de meilleurs résultats que la seconde. Cependant, ils ne sont pas conformes à ceux de l'expérience et cela tient à l'indécision où l'on se trouve dans le choix d'une relation entre K et v.

WEGSCHEIDER. — Le travail produit par les transformations chimiques.
P. 223-238.

L'auteur a eu l'intention de préciser très exactement le sens et la portée des formules connues au sujet du travail que peut produire une réaction, une discussion entre Nernst et Drucker au congrès de la Société Bunsen ayant rendu cette tâche indispensable.

WEGSCHEIDER. — Les constantes d'équilibre en système hétérogène et pour des pressions non uniformes. — P. 239-244.

Il s'agit d'un complément au livre de thermodynamique chimique de Planck. Dans ce livre on traite de l'équilibre en système hétérogène, mais sous pression uniforme. En considérant maintenant que la pression uniforme, dans chaque phase, varie avec celle-ci, l'auteur arrive à définir de la même façon des constantes de l'équilibre; en général, toutes les formules connues sont encore valables.

KIRSCHNER. — La solubilité du rhodaniure d'argent. — P. 245-247.

WEISSMANN. — L'émission de particules chargées électriquement par un fil de platine incandescent pendant la catalyse du gaz tonant. — P. 257-278.

Ce travail se rapporte principalement à l'influence de la composition du mélange gazeux H, O, Az sur l'émission par le platine incan-

descent vers 850° . L'émission positive, après avoir été entraînée par le courant d'air, reparait dès qu'on mélange à l'air des traces d'hydrogène; elle diminue lentement quand la composition du mélange gazeux reste constante; toutes les expériences prouvent que l'émission positive est une des causes de l'action catalytique. Quant à l'émission négative, elle est extrêmement faible pour les gaz pauvres en hydrogène; mais elle devient du même ordre de grandeur que l'autre quand la proportion d'hydrogène croît.

RIMBACH et WEITZEL. — Les coefficients de température de la conductibilité de quelques électrolytes dans des dissolvants non aqueux. — P. 279-302.

On a étudié à ce point de vue les dissolutions des chlorures de nickel, cobalt et manganèse dans l'eau, les alcools méthylique et éthylique et l'acétone.

La valeur du coefficient de température de la conductibilité semble dépendre surtout de l'effet de la température sur la fluidité et la constante diélectrique du dissolvant; en général, la fluidité augmente et la constante diélectrique diminue quand la température s'élève; ces deux variations agissent en sens inverse et le coefficient de température de la conductibilité sera d'autant plus grand que la fluidité augmentera davantage et que la constante diélectrique diminuera moins.

DAVIDTS. — La dilatation des solutions aqueuses de sels. — P. 303-356.

Ce travail expérimental a porté sur les solutions aqueuses de CaBr^2 , CaCl^2 , BaCl^2 , CuCl^2 et SO^4Cu . Pour toutes, sauf la dernière, on a reconnu l'existence, entre 45° et 65° , d'un certain nombre de températures bien déterminées où il se produit une augmentation brusque et grande du volume. La concentration de la dissolution n'a qu'une influence très faible sur ces températures et sur les dilatations anormales correspondantes.

PLOTNIKOW. — Études photochimiques. — P. 357-376.

Il s'agit de mesures d'absorption lumineuse pour des solutions de brome et de matières colorantes.

On a mesuré le coefficient d'extinction des solutions de brome dans H^2O , C^6H^6 , CCl^4 , CHCl^3 pour quatre radiations du spectre du

mercure, et il en résulte que le brome suit la loi de Beer. Les mêmes mesures ont été faites pour des solutions aqueuses d'érythrosine, de bichromate, etc., et pour leurs mélanges; mais on n'a pas trouvé, dans ce dernier cas, de loi simple.

Les résultats conduisent à admettre que le spectre visible du brome résulte de la superposition partielle de deux bandes d'absorption. Enfin, l'iode dissous dans CCl_4 suit de façon imparfaite la loi de Beer pour le violet.

GRIEB. — L'émission de particules chargées positivement par un fil de platine incandescent pendant la catalyse des gaz tonants à hydrogène et à oxyde de carbone. — P. 377-381.

L'hypothèse ayant été faite que l'effet observé par Weissmann pouvait être dû à la vapeur d'eau formée dans la catalyse de $\text{H}^2 + \text{O}$, l'auteur a entrepris de nouvelles expériences qui justifient celles de Weissmann. D'ailleurs, le mélange tonant $\text{CO} + \text{O}$ n'a aucune influence sur l'émission positive du platine et les phénomènes paraissent bien spécifiques de l'hydrogène.

ÉLISSAFOFF. — L'influence des électrolytes sur l'électroendosmose. — P. 385-420.

Ce travail comprend deux parties, l'une expérimentale et importante, l'autre théorique et très courte. La première est la continuation du travail de Perrin sur le même sujet; les mesures faites au moyen d'une nouvelle méthode ont porté sur les solutions aqueuses de 24 électrolytes minéraux ou organiques à diverses concentrations et à la température ordinaire; tous, sauf les alcalis, produisent une diminution de l'endosmose et la diminution Δv de la quantité de liquide qui traverse est reliée à la concentration de l'électrolyte quand elle est faible par la formule $\Delta v = K \log C + \gamma$, où K et γ sont des constantes pour chaque électrolyte. En général, les cations ont une influence plus grande que les anions. Celle des cations des métaux légers croît rapidement avec la valence. Les ions H , les cations des métaux lourds et des bases organiques ont une influence bien plus grande, de même les sels organiques des métaux légers sont plus actifs que leurs sels minéraux. Dans deux cas seulement, la paroi s'est chargée positivement.

L'action de l'électrolyte se produit déjà pour des concentrations

extrêmement faibles ; ainsi une concentration de 4×10^{-6} mol. de nitrate de thorium par litre diminue l'endosmose de 50 0/0.

Au point de vue théorique, l'auteur critique les idées de Perrin et de Haber.

SAHMEN. — Les cristaux mixtes ternaires. — P. 421-435.

Ce travail théorique consiste dans l'application du potentiel thermodynamique à la détermination des diagrammes de température. — Concentration pour deux types de mélanges ternaires avec existence de discontinuités dans le mélange à l'état cristallisé. D'autres cas sont simplement indiqués.

CHRISTOFF. — Relation entre l'absorption et la tension superficielle.
P. 456-460.

Deux résultats importants : 1° la présence de gaz neutres dissous dans les liquides ne modifient pas leurs tensions superficielles ; 2° l'absorption d'un même gaz par divers liquides varie dans le sens inverse de leurs tensions superficielles.

SWINNE. — Relation entre la densité, la tension superficielle des liquides et la température. — P. 461-470.

1° La relation établie par Walden entre la température critique et le module de dilatation peut se déduire de la loi du diamètre rectiligne et du rapport de la densité critique à la densité au zéro absolu.

2° De même la relation de Walden entre la température critique et le coefficient de température de la tension superficielle peut se déduire de la formule exponentielle de Van der Waals donnant la tension superficielle en fonction de la température.

TSCHUGAEFF et OGORODNIKOFF. — La dispersion rotatoire. — P. 471-480

Il s'agit, de l'influence du dissolvant sur l'absorption lumineuse et la dispersion rotatoire des substances colorées. Les expériences ont porté sur sept substances et sur deux dissolvants, le toluène et l'acétone. Avec le premier, les courbes d'absorption lumineuse et de dis-

persion rotatoire sont déplacées vers le rouge par rapport au second ; l'effet du dissolvant sur les deux phénomènes est analogue.

BRÜHL. — La spectrochimie de l'azote. — P. 481-510.

Il s'agit, dans cette partie du travail de Brühl, de la détermination des constantes spectrochimiques de l'azote dans les combinaisons non saturées hétérocycliques, telles que les pyridines, les pyrazines, les pyridazines ; dans le pyrrol, les glyoxalidines, les quinoléines, etc.

Il ne se dégage des résultats aucune loi simple.

NIELS BJERRUM. — La dissociation et la chaleur spécifique de la vapeur d'eau aux températures très élevées, déduites des recherches explosives. — P. 513-536.

Les expériences ont été poussées jusqu'à 3 000 degrés absolus. Elles ont été faites d'après une méthode où l'on détermine les températures d'explosion d'un mélange de gaz tonant avec soit de l'hydrogène, soit de l'azote. Soit T_e la température de l'explosion, p_e la pression à ce moment, p_0 et T_0 les pression et température initiales, m le nombre de molécules de gaz ajoutées au mélange $H^2 + O$, et α le degré de dissociation de la vapeur d'eau à la température d'explosion, on a la relation $T_e = T_0 \frac{p_e}{p_0} \frac{1,5 + m}{1 + 0,5\alpha + m}$ d'où l'on tire α ; la chaleur spécifique de la vapeur d'eau se déduit ensuite de la quantité de chaleur mise en jeu.

NIELS BJERRUM. — Même travail au sujet du gaz carbonique. — P. 537-550.

On est allé jusqu'à 3 100 degrés absolus. — La méthode employée est la même, et les résultats prolongent ceux qu'ont donnés déjà d'autres méthodes à des températures plus basses.

SCHREINEMAKERS et VANDEN BOS. — Le système eau-phénol-acide chlorhydrique à 12°. — P. 551-553.

SCHREINEMAKERS et DEUSS. — Le système eau-alcool-sulfate manganoux. P. 554-564.

Il s'agit de la représentation graphique des diagrammes de ces deux systèmes.

BECKMANN.— Régulateurs de pression pour les recherches ébullioscopiques.
P. 566-576.

Descriptions de manostats pour les pressions inférieures ou supérieures à la pression atmosphérique.

FLUGEL.— Détermination du point de congélation des dissolutions aqueuses très étendues. — P. 577-591.

Les recherches ont porté sur les solutions de KCl , ClO^3Na , BrO^3Na et NaCl .

Les différences de température à mesurer sont inférieures au $\frac{1}{100}$ de degré et le thermomètre à mercure est inutilisable ; la détermination se fait avec une pile thermoélectrique cuivre-constantan, dont la sensibilité atteint $2,5 \times 10^{-3}$ degrés ; les solutions employées sont millinormales.

Les valeurs obtenues se conforment bien à la formule d'interpolation de Jahn, c'est le résultat le plus important. Enfin pour les chlorate et bromate de sodium, on a déterminé les conductibilités à 18° . Elles donnent pour le degré de dissociation des valeurs qui ne concordent pas avec celles que l'on déduit de la cryoscopie ; les différences dépassent les erreurs d'expérience ; il en résulte que nos vues actuelles sur la dissociation électrolytique sont imparfaites.

HANTZSCH et VOIGT. — Le spectre d'absorption des combinaisons nitrées dans l'ultra-violet. — 592-598.

Ce court travail a pour but de montrer la concordance qui existe entre les résultats des auteurs et ceux de Zelinsky et Rosanoff sur le même sujet (*Z. f. ph. Ch.*, t. LXXVIII, p. 629).

ROTH. — Mesures de précision cryoscopiques. — P. 599-620.

Ce premier travail se rapporte aux solutions aqueuses des nitrates de K, Na, Cs, Ag. Pour celui de sodium, la constante de dissociation croît régulièrement quand la concentration passe de $\frac{1}{45}$ à $\frac{1}{3}$ normale,

mais pour les trois autres, elle croît d'abord, puis reste fixe, ces sels n'obéissant pas à la loi d'action des masses. Les causes de la variation de cette constante sont multiples; en particulier, il y a l'hydratation et la polymérisation; les molécules doubles, qui n'existent pas avec le nitrate de sodium, se forment avec les trois autres; les mêmes remarques sont valables pour les chlorures et les iodates alcalins; quant à l'hydratation, elle augmente en général avec le poids atomique du cation.

JOHANSSON. — Les vitesses de réaction dans l'action de différentes bases sur les acides à substitutions halogénées. — P. 621-637.

Les expériences ont porté sur les vitesses avec lesquelles la baryte et la soude décomposent les acides bibromo, bichloro, monobromosuccinique, et les acides acétique monochloré et monobromé.

La baryte agit toujours plus vite et la présence du sel neutre accélère dans tous les cas la décomposition.

LASAREFF. — A propos de mon travail sur le blanchissement du bleu de méthylène dans le spectre visible. — P. 638.

GEBHARD. — Le blanchissement du bleu de méthylène dans le spectre visible. — P. 639-640.

A. SÈVE.