



**HAL**  
open science

# Étude statique et cinétique des anneaux de Liesegang

Suzanne Veil

► **To cite this version:**

Suzanne Veil. Étude statique et cinétique des anneaux de Liesegang. Journal de Physique et le Radium, 1932, 3 (7), pp.302-313. 10.1051/jphysrad:0193200307030200 . jpa-00233103

**HAL Id: jpa-00233103**

**<https://hal.science/jpa-00233103>**

Submitted on 4 Feb 2008

**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.

## ÉTUDE STATIQUE ET CINÉTIQUE DES ANNEAUX DE LIESEGANG

PAR M<sup>lle</sup> SUZANNE VEIL.

Laboratoire de Chimie Générale (Sorbonne).

**Sommaire.** — L'étude des anneaux de Liesegang a été entreprise, du double point de vue statique et cinétique.

L'étude microscopique a permis d'établir la loi de distribution des anneaux principaux, à savoir que les racines carrées des écarts interannulaires sont en relation linéaire avec les numéros d'ordre des anneaux successifs.

L'examen microphotométrique direct des préparations a montré que l'opacité des divers anneaux reste sensiblement du même ordre.

L'étude cinématographique a révélé les phases successives de la génération des anneaux : formation préliminaire d'une collerette autour de la goutte ; puis apparition des tronçons des premiers anneaux, dans les évidements de cette collerette, entre des sortes de protubérances ; et finalement apparition d'anneaux, toujours par tronçons, mais sans solution de continuité apparente avec la goutte elle-même.

L'enregistrement optique a montré que le système principal et le système secondaire effectuent, l'un et l'autre, une progression en relation linéaire avec la racine carrée du temps écoulé, c'est-à-dire avec une vitesse dont l'inverse est en relation linéaire avec la racine carrée de ce temps. Il y a décalage entre les deux systèmes principal et secondaire.

La diffusion individuelle des réactifs de Liesegang a été également suivie. L'auréole de diffusion du bichromate de potassium est à bord estompé. Au contraire, celle du nitrate d'argent est à bord net ; elle fournit un enregistrement optique à frontière parabolique.

Les phénomènes périodiques sont nombreux en chimie. Certains sont périodiques dans le temps, comme l'attaque du chrome par l'acide chlorhydrique, découverte faite par Ostwald <sup>(1)</sup>, ou encore l'oxydation du mercure par l'eau oxygénée, qui constitue la curieuse et célèbre expérience du cœur artificiel, réalisée par Bredig et ses collaborateurs <sup>(2)</sup> <sup>(3)</sup> <sup>(4)</sup>. Pour d'autres phénomènes, on a mis en évidence une périodicité spatiale : telle est la périodicité de la précipitation du chromate d'argent au sein de la gélatine, décelée par Liesegang <sup>(5)</sup>, en 1896, et qui doit nous occuper plus spécialement ici.

La précipitation périodique du chromate d'argent, au sein de la gélatine, n'exige qu'une manipulation simple. On coule, sur une plaque de verre, une solution aqueuse chaude de gélatine, additionnée d'une petite quantité de bichromate de potassium. Lorsque la gélatine est prise en gelée, sans toutefois être encore sèche, on dépose, sur sa surface, une goutte de solution concentrée de nitrate d'argent.

Les circonstances de la précipitation ont été décrites, à maintes reprises, avec documents photographiques, notamment par Liesegang <sup>(40)</sup>.

Le précipité rougeâtre de chromate d'argent, résultat de l'action mutuelle des réactifs en présence, gêné dans sa formation, n'apparaît, dans la gélatine, qu'au ralenti. Tout d'abord produit exclusivement dans la goutte, il ne tarde pas à la déborder, lorsque la solution de nitrate d'argent diffuse à travers la gélatine bichromatée. Finalement la goutte primitive s'est entourée de strates, se succédant de manière bien déterminée, et qui sont de deux sortes.

Les strates les plus épaisses, déjà visibles à l'œil nu, dites « anneaux principaux », s'écartent toujours davantage les unes des autres, à mesure qu'elles s'éloignent de la goutte. Elles se superposent à des strates beaucoup plus fines, visibles seulement au microscope, dites « anneaux secondaires », signalées par Hausmann <sup>(6)</sup>, en 1904.

Les anneaux de Liesegang ont fait l'objet d'une littérature étendue sans pourtant être encore élucidés. Nous rappellerons sommairement les principales orientations suivies jusqu'ici par l'interprétation.

A la fin du siècle dernier, Ostwald <sup>(7)</sup> a proposé une théorie, selon laquelle, dès avant

sa précipitation, le chromate d'argent préexisterait à l'état sursaturé. La précipitation subséquente, dépouillant de bichromate de potassium tout le voisinage de l'anneau, tant en deçà qu'au delà, contraindrait le nitrate d'argent, dans sa progression au sein du milieu, à parcourir une certaine distance, avant de rencontrer à nouveau du bichromate.

La manière de voir d'Ostwald fait prévoir les lacunes comprises entre les anneaux principaux, appelées parfois zones de silence, par lointaine analogie avec d'autres processus; cependant elle ne tient pas compte des anneaux secondaires. Elle a été discutée et mise en question par un grand nombre d'auteurs, parmi lesquels Liesegang<sup>(8)</sup>, Morse et Pierce<sup>(9)</sup>, Jablczynski<sup>(10)</sup>, Nell<sup>(11)</sup>, Hatschek<sup>(12)</sup>, Fuchtbauer<sup>(13)</sup>, Davies<sup>(14)</sup>, Bechhold<sup>(15)</sup>, Wo Ostwald<sup>(16)</sup>, Fischer<sup>(17)</sup>, Dogadkin<sup>(18)</sup>, Dhar et Chatterji<sup>(19)</sup>, Bradford<sup>(21)</sup>, Hedges<sup>(22)</sup>, Ryan et Doyle<sup>(23)</sup>.

D'autres théories ont été encore édifiées sur des considérations diverses, se rapportant notamment à la diffusion, à l'adsorption, à la pression osmotique, à la tension superficielle, à la coagulation, à la peptisation, à la maturation du gel [Fricke<sup>(24)</sup>, Stepoe<sup>(25)</sup>, Bradford<sup>(20)</sup>, Fischer et Mac Laughlin<sup>(26)</sup>, Traub et Takehara<sup>(27)</sup>, Bechhold<sup>(15)</sup>, Buxton et Schaffer<sup>(28)</sup>, Sen<sup>(29)</sup>, Dhar et Chatterji<sup>(19)</sup>, von Weinmarn<sup>(30)</sup>, Hedges et Henley<sup>(31)</sup>, Hepburn<sup>(32)</sup>, Ganguly<sup>(33)</sup>, Chatterji et Dhar<sup>(20)</sup>, Dhar<sup>(34)</sup>, Blair<sup>(35)</sup>].

La variété des interprétations reflète bien la multiplicité des facteurs en jeu, et la complexité des vastes problèmes physicochimiques soulevés.

La présente étude des anneaux de Liesegang purement expérimentale, a eu pour but de dégager certaines circonstances, tant statiques que cinétiques des phénomènes.

Elle a été poursuivie, d'une part au Laboratoire de Chimie Générale de la Sorbonne, et d'autre part à l'Institut Marey, en collaboration avec M. L. Bull, en ce qui concerne plus particulièrement le point de vue cinétique.

Je suis très reconnaissante à M. le Professeur Urbain d'avoir mis à ma disposition les ressources de son laboratoire, et d'avoir bien voulu subvenir aux dépenses nécessitées par les prises de vue cinématographiques.

J'exprime à M. L. Bull ma vive gratitude pour son bienveillant accueil à l'Institut Marey, pour les précieuses possibilités d'expérimentation qu'il m'a fournies, et surtout pour le grand honneur qu'il m'a fait de travailler en collaboration avec moi.

Enfin, je remercie de son dévoué concours M<sup>lle</sup> Lipszyc, chargée au Laboratoire de Chimie Générale de la manipulation du microphotomètre.

## I. ÉTUDE STATIQUE.

Du point de vue statique, les anneaux de Liesegang ont été étudiés à la fois en ce qui concerne la distribution spatiale et l'opacité.

**Loi de distribution spatiale des anneaux principaux.** — La simple inspection des anneaux principaux de Liesegang révèle déjà qu'ils se répartissent autour de la goutte de nitrate d'argent, en s'écartant toujours davantage, le rayon de la goutte ne semblant pas, d'ailleurs, intervenir dans les phénomènes.

L'étude micrométrique révèle que la distribution obéit à une loi simple<sup>(36)</sup>, reliant aux numéros d'ordre des anneaux leurs écarts mutuels, comptés entre les milieux des strates intéressées. Cette loi peut s'énoncer de la manière suivante :

*Les numéros d'ordre des anneaux principaux et les racines carrées de leurs écarts mutuels sont en relation linéaire. En d'autres termes, les écarts successifs varient comme les carrés des numéros d'ordre, c'est-à-dire comme les carrés des nombres entiers.*

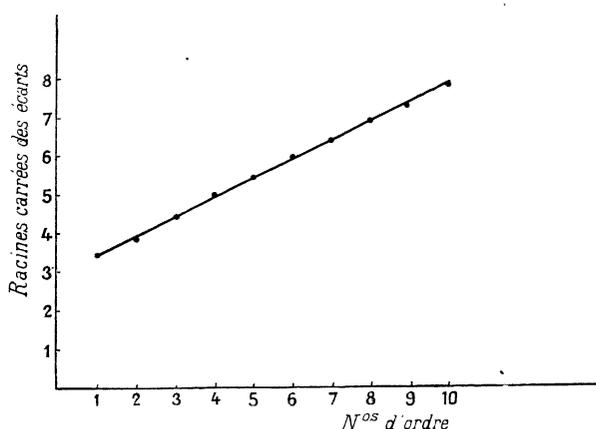
L'une des expériences a été résumée dans le tableau I, où on trouvera, en regard des numéros d'ordre des anneaux, leur distance mutuelle  $\delta$ , et la racine carrée  $\sqrt{\delta}$  de ce nombre, en unités arbitraires.

En portant en abscisses les numéros d'ordre des anneaux, et en ordonnées les racines carrées des écarts, les points représentatifs se trouvent bien en ligne droite (fig. 1), conformément à la loi ci-dessus énoncée.

TABLEAU I. — *Loi de succession des anneaux principaux.*

Numéro de l'anneau.	Ecart mutuel $\delta$ .	Racine carrée $\sqrt{\delta}$ de l'écart mutuel.
1		
2	112	344
3	120	346
4	141	375
5	196	442
6	257	507
7	297	545
8	372	610
9	417	645
10	488	698
11	547	739
12	626	790

Une loi de distribution des anneaux principaux, quelque peu différente, avait été énoncée, plusieurs années auparavant, par Jablczynski <sup>(37)</sup>.

Fig. 1. — *Loi de succession des anneaux de Liesegang.*

D'après la loi de Jablczynski, si  $R_1, R_2, R_3$ , sont les rayons de trois anneaux principaux successifs de Liesegang, on a :

$$\frac{R_3^2 - R_2^2}{R_2^2 - R_1^2} = C^{\text{te}}$$

ce qu'on peut exprimer encore en disant que les surfaces des couronnes interannulaires successives sont en progression géométrique.

Cependant, on peut se servir des données expérimentales numériques de Jablczynski, et calculer les écarts mutuels pour la préparation qu'il a envisagée. Les résultats des calculs faits en ce sens sont transcrits dans le tableau II.

Lorsqu'on passe à la représentation graphique (fig. 2) où, comme précédemment les numéros d'ordre des anneaux sont portés en abscisses et les racines carrées de leurs écarts en ordonnées, on constate que les nombres de Jablczynski ne vérifient pas moins bien que les nombres du tableau I la loi de la racine carrée des écarts.

TABLEAU II. — Vérification de la loi de la racine carrée des écarts, avec les nombres de Jablczynski.

Numéro de l'anneau.	Ecart mutuel $\bar{z}$ .	Racine carrée $\sqrt{\bar{z}}$ de l'écart mutuel.
1		
2	101	317
3	103	321
4	112	324
5	117	341
6	126	355
7	133	365
8	140	374
9	147	383
10	151	389
11	161	402
12	165	406
13	181	425
14	189	435
15	193	439
16	202	449
17	212	460

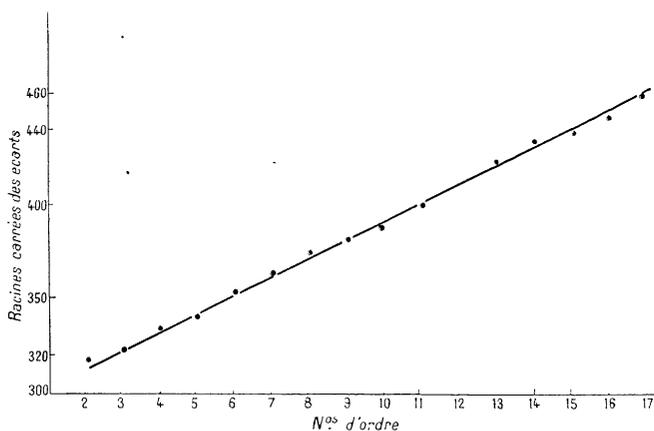


Fig. 2. — Vérification de la loi de la racine carrée des écarts avec les nombres de Jablczynski.

**Opacité des anneaux principaux.** — Au microscope, les anneaux principaux se présentent comme de larges bandes sombres, entre lesquelles on distingue les anneaux secondaires, relativement très clairs et très fins, dont Dunin et Schemjatkin <sup>(35)</sup>, et Dogadkin <sup>(18)</sup>, ont fait l'étude microscopique.

Avec les grossissements microscopiques les plus puissants, les anneaux secondaires laissent discerner des formations cristallines, tandis que les anneaux principaux ne donnent jamais que l'impression d'amas compacts <sup>(14)</sup>.

L'opacité des anneaux principaux a été étudiée directement, sur la préparation elle-même <sup>(36)</sup>, au moyen d'un microphotomètre enregistreur Lambert-Chalonge.

L'examen microphotométrique de la goutte a été pratiqué suivant un de ses rayons, depuis un point situé un peu en deçà du bord.

Le microphotogramme, reproduit figure 3, et qui permet de retrouver la loi de distri-

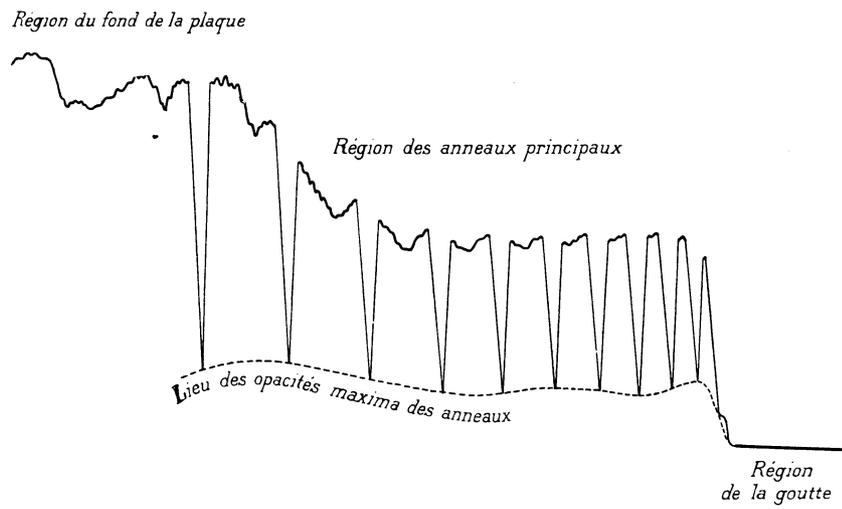


Fig. 3. — Microphotométrie des anneaux principaux de Liesegang.

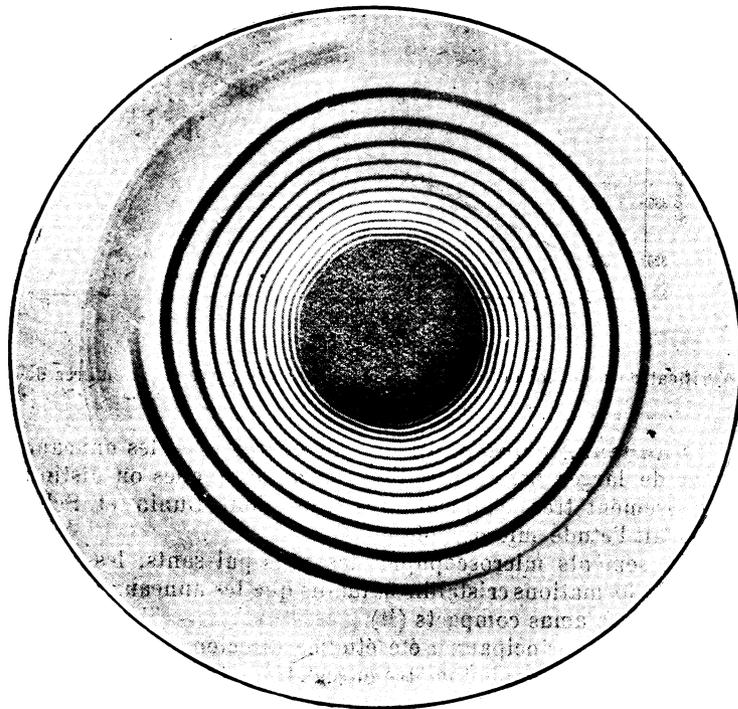


Fig. 4. — Stratifications de Liesegang en spirale simple.

bution spatiale, révèle que les opacités des anneaux principaux ne sont pas très différentes les unes des autres, ne subissant tout au plus qu'une très légère oscillation amortie.

Dans l'inscription des intervalles interannulaires, zones de plus grande transparence, les anneaux secondaires, en particulier les plus lointains, se traduisent par des encoches. Ces anneaux si fins, d'ailleurs, ne se prêtent pas à un examen microphotométrique direct. Leur distribution et leurs opacités ont été étudiées par l'intermédiaire d'un enregistrement optique, comme on le verra plus bas.

**Anneaux principaux ouverts. Spirales simples et multiples.** — Il arrive occasionnellement, et dans des circonstances encore mal connues, que le précipité de chromate d'argent se forme, non en anneaux fermés, mais en strates ouvertes<sup>(39)</sup>, comme l'a remarqué tout d'abord Liesegang<sup>(40)</sup> lui-même.

Ces strates peuvent s'amorcer, sur la goutte, par un ou plusieurs points de départ visibles, et former, selon les cas, des spirales simples ou des spirales multiples.

La figure 4 reproduit une spirale simple, obtenue par précipitation du bichromate d'ammonium au moyen du nitrate d'argent. On suit facilement le trait sombre, à partir de son origine, en remarquant son élargissement progressif.

Dans le cas des strates ouvertes, la loi de la racine carrée des écarts peut ne plus représenter aussi fidèlement les faits, mieux traduits, en particulier dans le cas des spirales simples, par une relation linéaire entre les numéros d'ordre et les logarithmes des écarts, ou, en d'autres termes, par une croissance des écarts d'allure exponentielle.

L'aspect de la préparation rappelle, dans une certaine mesure, celui de la coquille de certains mollusques.

D'après l'examen microphotométrique, l'opacité des strates successivement rencontrées par un même rayon vecteur, issu du centre de la goutte, demeure sensiblement constante, comme dans le cas des anneaux fermés.

## II. ÉTUDE CINÉTIQUE.

**Cinématographie des phases de la génération des anneaux de Liesegang.** — En suivant, au microscope, la génération des anneaux de Liesegang, on s'aperçoit que le phénomène comporte des phases très diverses. Ces phases ont pu être précisées<sup>(41)</sup>, grâce à un enregistrement cinématographique, entrepris à l'Institut Marey, en collaboration avec M. L. Bull. La technique est précisément celle que les laboratoires de biologie ont adoptée pour l'étude de certains processus, tels que la croissance des plantes. Les prises de vue, faites par l'intermédiaire d'un prisme à réflexion totale, avaient lieu toutes les quelques secondes. La préparation était éclairée par-dessous, au moyen d'une lampe à incandescence. La présentation se fait en accéléré<sup>(42)</sup>.

Au début, le précipité se forme exclusivement dans la goutte, qu'il remplit pour retomber bientôt par décantation : la préparation s'enregistre sur le film comme un petit cercle opaque. Cependant, au bout de quelques secondes, la goutte, sans s'étaler davantage, s'entoure d'une sorte de collerette rouge, qui s'élargit progressivement.

Une dizaine de minutes plus tard, on constate que la collerette s'évide par places. Dans les évidements, de petits tronçons d'anneaux concentriques deviennent visibles, anneaux très fins et très serrés. Peu à peu, ces évidements s'élargissent, laissant entre eux des parties pleines, en forme de protubérances (fig. 5). Puis, les protubérances, l'une après l'autre, s'effilent pour se résoudre en jonctions d'anneaux (fig. 6). A un moment donné, les jonctions d'anneaux elles-mêmes finissent par s'effacer.

Cependant, même après la disparition des jonctions d'anneaux, le phénomène n'est pas terminé. D'autres anneaux se forment ultérieurement, en effet, sans apport visible de matière, circonstance qui suggérerait l'hypothèse d'une précipitation sur place entre réactifs, à moins d'envisager un transport de matière, par l'intermédiaire du tapis secondaire.

La figure 7 reproduit l'aspect de la préparation, au bout de deux heures.

L'observation cinématographique révèle que les processus se ralentissent constamment,

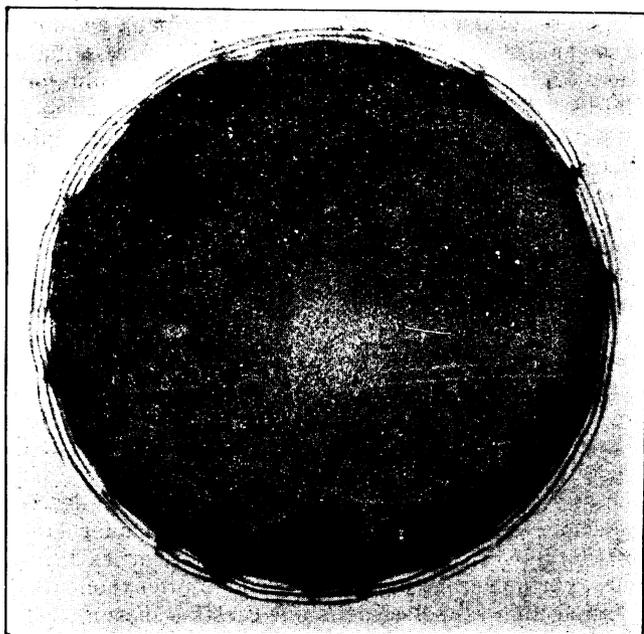


Fig. 5. — Apparition des premiers anneaux dans les évidements de la collerette.

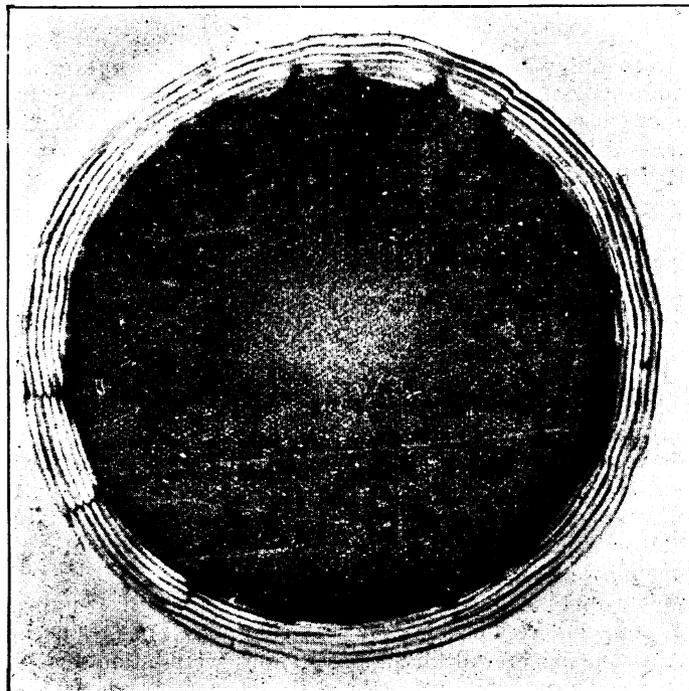


Fig. 6. — Résolution des protubérances en jonctions d'anneaux.

au cours du temps. Pour les prises de vue, la fréquence, nécessaire au début, devient bientôt manifestement trop élevée.

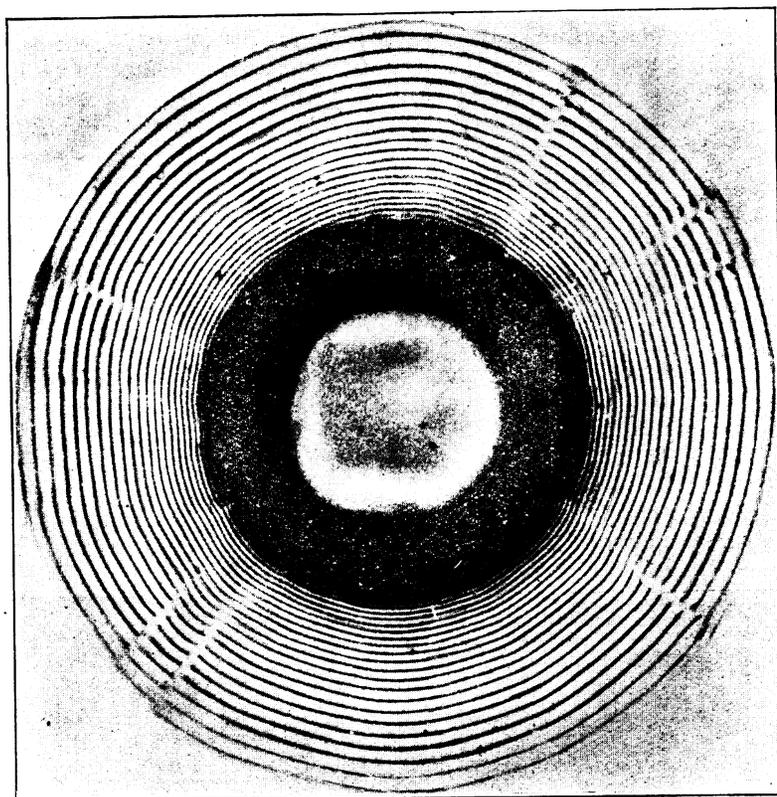


Fig. 7. — Aspect de la préparation au bout de deux heures.

Cependant, les renseignements de la cinématographie ne sont que purement qualitatifs. Ils ont été complétés par les données quantitatives d'un enregistrement optique des phénomènes, dont il sera question maintenant.

**Enregistrement optique. Loi d'apparition des anneaux principaux, au cours du temps.** — L'enregistrement optique<sup>(43)</sup>, destiné à dégager les lois cinétiques des phénomènes de Liesegang, a été entrepris à l'Institut Marey, en collaboration avec M. L. Bull.

Au moyen d'un microscope, et par l'intermédiaire d'un prisme à réflexion totale, on fait, sur une fente fine, une projection diamétrale agrandie de la goutte et des anneaux, selon la disposition schématisée (fig. 8). En arrière de la fente, se déroule un film ou un papier photographique, mu d'un mouvement uniforme, au moyen d'un mécanisme d'horlogerie. Les espaces s'inscrivent perpendiculairement aux temps écoulés.

Chaque anneau intervient par celui de ses points qui se projette sur la fente, et les différents anneaux s'inscrivent selon des traits parallèles.

La figure 9 représente un enregistrement obtenu dans ces conditions, et sur lequel on lira les temps en abscisses et les espaces en ordonnées. Les anneaux principaux donnent lieu aux traits les plus épais. Ces anneaux sont manifestement d'autant plus larges qu'ils sont plus éloignés de la goutte. D'autre part, un même anneau tend à s'élargir au cours du temps.

Considérons maintenant les débuts de ces traits épais, correspondant aux instants

d'apparition des anneaux principaux successifs. La méthode permet de retrouver et de préciser les résultats antérieurs de Morse et Pierce <sup>(9)</sup> et de Jablczynski <sup>(10)</sup> <sup>(37)</sup>. En effet, soit à l'aide de constructions graphiques, soit par mesures exécutées sur la figure, on reconnaît que le lieu des débuts de ces traits épais est sensiblement une parabole. La loi qui régit l'apparition des anneaux principaux successifs, au cours du temps, s'en déduit immédiatement.

*Le système des anneaux principaux progresse dans une direction donnée, selon une fonction linéaire de la racine carrée du temps écoulé. En d'autres termes, la vitesse de progression du système est une fonction linéaire de l'inverse de la racine carrée de ce temps.*

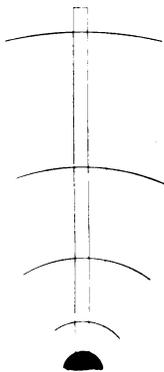


Fig. 8. — Principe de l'enregistrement optique.

**Etude particulière du système secondaire.** — L'enregistrement optique permet, en outre, de recueillir des renseignements intéressants sur le système des anneaux secondaires.

La figure 9 montre que les anneaux secondaires, comme les anneaux principaux, s'écartent toujours davantage les uns des autres, à mesure que croît leur distance à la goutte. Cependant, leur distance mutuelle varie de manière plus compliquée. Elle subit des fluctuations qui croissent elles-mêmes avec la distance à la goutte. On voit, en outre, que la périodicité de ces fluctuations est décalée par rapport à celle des anneaux principaux.

Du point de vue écarts et opacités, on peut étudier au microphotomètre le système secondaire, abstraction faite du système principal. Nous avons pratiqué l'examen selon

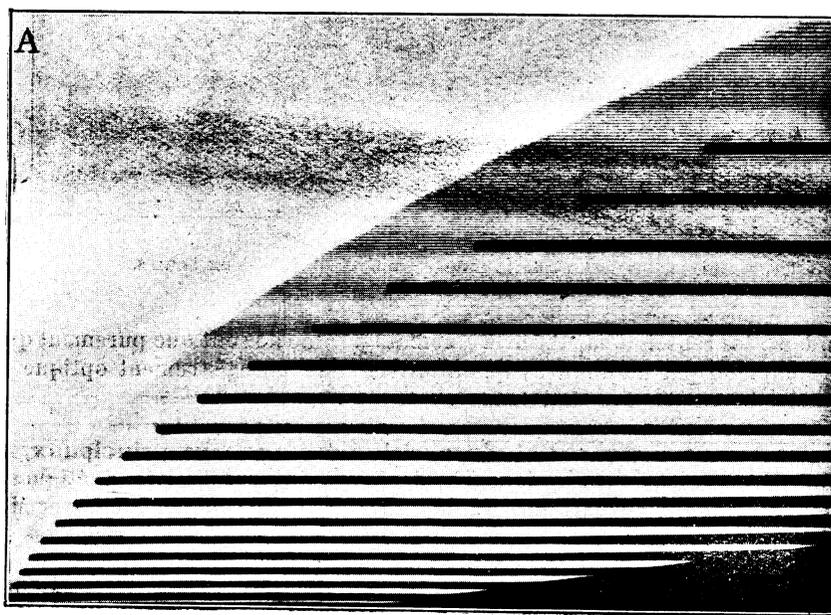


Fig. 9. — Enregistrement optique d'une préparation de Liesegang.

une parallèle à l'axe des espaces, un peu en deçà du début de l'enregistrement d'un anneau principal, c'est-à-dire quelques instants avant l'apparition de cet anneau (fig. 10).

On voit que, dans une même fluctuation, les écarts et les opacités croissent jusqu'à un maximum, puis décroissent. Comparés entre eux, les maxima d'écarts et d'opacités croissent constamment depuis la goutte.

Revenons à l'enregistrement optique lui-même (fig. 9). On observe que, à l'exemple des anneaux principaux, les anneaux secondaires ont leurs débuts d'enregistrement sur une parabole, si l'on ne tient pas compte des dépressions qui viennent creuser cette courbe-frontière, et dont il sera question plus bas.

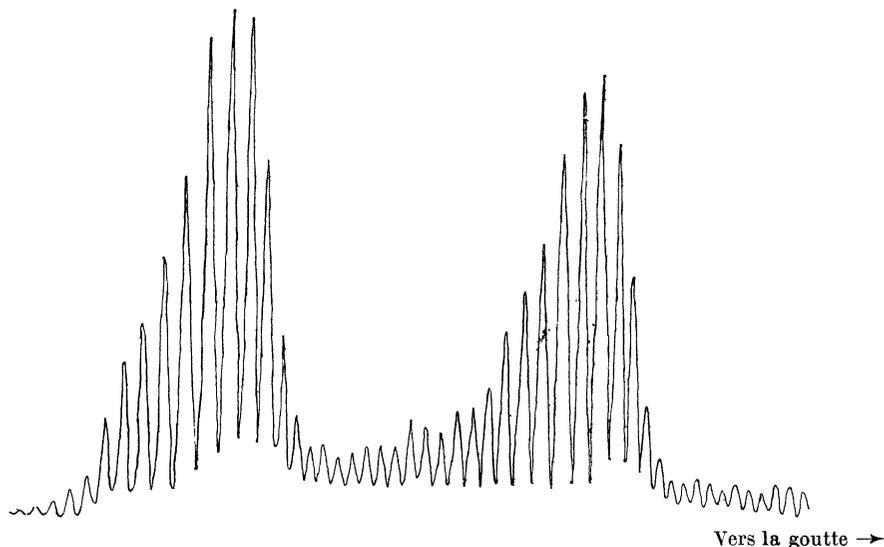


Fig. 10. — Microphotogramme d'anneaux secondaires (région exempte d'anneaux principaux).

Donc, à son tour, le tapis secondaire effectue aussi une progression en relation linéaire avec la racine carrée du temps, c'est-à-dire avec une vitesse en relation linéaire avec l'inverse de la racine carrée du temps.

La parabole-frontière, relative aux anneaux secondaires est extérieure à la parabole-frontière, relative aux anneaux principaux, sans que, d'ailleurs, les foyers des deux courbes soient en coïncidence,

Les dépressions auxquelles il a été fait allusion trahissent nettement l'action d'un système sur l'autre, c'est-à-dire le retard imposé, par la génération de tout anneau principal, à la progression du tapis secondaire.

Ces retards successifs de diffusion, subis ainsi par le tapis secondaire, se traduisent par des dépressions de plus en plus accentuées au cours du temps.

Sur la courbe-frontière de l'enregistrement secondaire, les points d'inflexion signalent les changements de signe de la variation de la vitesse du nitrate d'argent à travers la gélatine bichromatée.

### III. ANNEAUX DE LIESEGANG ET DIFFUSION MUTUELLE DES RÉACTIFS.

Nous avons complété cette recherche par quelques observations destinées à élucider la manière dont la formation des anneaux de Liesegang peut se relier à la diffusion individuelle de chacun des réactifs en jeu. Nous en ferons ici le compte rendu rapide.

*Diffusion du bichromate de potassium dans la gélatine.* — Déposons une goutte de solution concentrée de bichromate de potassium sur de la gélatine pure, étalée sur une plaque de verre. Elle s'y diffuse.

La goutte s'entoure bientôt d'une auréole régulièrement dégradée. L'absence d'un bord net interdit la possibilité d'un enregistrement optique.

D'autre part, l'étude microphotométrique de l'auréole a fourni un enregistrement régulier, ne manifestant aucune discontinuité, à l'échelle des mesures.

*Diffusion du nitrate d'argent dans la gélatine.* — Une goutte de solution concentrée de nitrate d'argent, déposée sur la gélatine, s'y diffuse en provoquant dans le milieu un louche plus ou moins accentué.

L'auréole est sensible à la lumière, en sorte que son étude microphotométrique serait dépourvue de signification. Par contre, la netteté de sa limite rend possible son enregistrement optique.

L'enregistrement optique de l'auréole de nitrate d'argent, entrepris depuis la goutte, dans la direction d'un rayon, est à courbe frontière parabolique, exactement comme chacun des systèmes primaire et secondaire de Liesegang.

Il n'est pas sans intérêt de rapprocher l'allure parabolique de ces inscriptions, des résultats de Svedberg <sup>(45)</sup> sur l'or colloïdal, ainsi que des conclusions théoriques, tirées par Einstein <sup>(47)</sup> et par Smoluchowski <sup>(48)</sup>, de la diffusion des solutions colloïdales en général.

Signalons encore que, dans des circonstances favorables, conformément aux observations de Moeller <sup>(46)</sup>, on parvient à apercevoir une stratification dans l'auréole de diffusion du nitrate d'argent, à la limite de la visibilité microscopique.

Les stratifications observées rappellent, dans une certaine mesure, les anneaux secondaires de Liesegang, encore que notamment plus fines et plus sensibles à la lumière.

**Attaque mutuelle des réactifs de Liesegang par auréoles de diffusion.** — Enfin, nous avons réalisé, au sein de la gélatine, l'attaque mutuelle du bichromate de potassium et du nitrate d'argent, par auréoles de diffusion.

Lorsque, sur de la gélatine pure, on dépose, à quelque distance l'une de l'autre, une goutte de nitrate d'argent et une goutte de bichromate de potassium, les deux substances, après avoir l'une et l'autre suffisamment diffusé, s'attaquent mutuellement par auréoles, au sein même du milieu.

La diffusion du nitrate d'argent est plus rapide que celle du bichromate de potassium, comme on le voit en partant de deux gouttes de grosseurs sensiblement égales.

Lorsque les auréoles arrivent en contact, on voit celle du nitrate d'argent, la plus grande, se creuser, comme sous la poussée de l'autre.

Dans la zone commune aux deux domaines, on voit apparaître des strates de disposition compliquée, symétriques par rapport à la ligne des centres, et qu'on peut vraisemblablement regarder comme des dégénérescences d'anneaux.

La préparation s'altère plus ou moins rapidement, par suite du noircissement du nitrate d'argent à la lumière, et se prête mal à une reproduction photographique.

#### IV. RÉSUMÉ.

Dans ce travail :

1° Pour les anneaux principaux de Liesegang, la loi de distribution spatiale a été énoncée, ainsi que la loi régissant l'apparition de ces anneaux au cours du temps.

En outre, les opacités ont été étudiées au microphotomètre.

2° Pour les anneaux secondaires, les écarts et les opacités ont été étudiés par l'intermédiaire d'un enregistrement optique. La méthode a révélé le décalage des fluctuations secondaires par rapport aux anneaux principaux, ainsi que le retard imposé à la progression du tapis secondaire par la génération de tout anneau principal.

3° La marche générale des phénomènes a été cinématographiée.

4° La diffusion individuelle, au sein de la gélatine, de chacun des réactifs de Liesegang, a été suivie, ainsi que l'attaque mutuelle de ces réactifs par auréoles de diffusion.

## BIBLIOGRAPHIE

- (1) OSTWALD, *Physik. Z.*, **1** (1899), 88; *Z. phys. Chem.*, **35**, **33**, 204 (1900).
- (2) BREDIG et WEYENMAYR, *Z. phys. Chem.*, **42** (1903), 601.
- (3) BREDIG et ANTROPOFF, *Z. Elektrochem.*, **12** (1906), 585.
- (4) BREDIG et WILKE, *Biochem. Z.*, **11** (1908), 67.
- (5) LIESEGANG, *Phot. Archiv.*, **221** (1896), 21.
- (6) HAUSMANN, *Z. anorg. Chem.*, **40** (1904), 110.
- (7) OSTWALD, *Lehrb. allgem. Chem.*, Leipzig (1891).
- (8) LIESEGANG, *Z. physik. Chem.*, **59** (1907), 444; **75** (1911), 371.
- (9) MORSE et PIERCE, *Z. physik. Chem.*, **45** (1903), 589.
- (10) JABLZYNSKI, *Koll. Z.*, **40** (1926), 22.
- (11) NELL, *Drudes Ann.*, **18** (1903), 323.
- (12) HATSCHKE, *Koll. Z.*, **10** (1912), 124; **38** (1926), 151.
- (13) FUCHTBAUER, *Z. physik. Chem.*, **48** (1904), 566.
- (14) DAVIES, *Journ. Amer. Chem. Soc.*, **39** (1917), 1312; **44** (1922), 2698-2705; **45** (1923), 2261.
- (15) BECHHOLD, *Z. physik. Chem.*, **48** (1904), 385.
- (16) WO OSTWALD, *Koll. Z.*, **36** (1925), 380.
- (17) FISCHER, *Z. anorg. Chem.*, **145** (1925), 311.
- (18) DOGADKIN, *Koll. Z.*, **45** (1928), 136.
- (19) DHAR et CHATTERJI, *Koll. Z.*, **37** (1925), 2; *Z. anorg. Chem.*, **159** (1929), 129; *Chem. et Ind.*, **48** (1929), 578.
- (20) CHATTERJI et DHAR, *Koll. Z.*, **40** (1926), 97.
- (21) BRADFORD, *Biochem. Journ.*, **10** (1916), 169; **11** (1917), 14; **14**, (1920), 29. 471, *Science*, **54** (1921), 463.
- (22) HEDGES, *Koll. Z.*, **52** (1930), 219; *Chem. et Ind.*, **47** (1928), 710; **48** (1929), 233.
- (23) RYAN et DOYLE, *Nature* (Londres) (1929), 762.
- (24) FRICKE, *Z. physik. Chem.*, **107** (1923), 41.
- (25) STEPŌE, *Bul. chim. Soc.*, română științe **27** (1924), 51.
- (26) FISCHER et MAC LAUGHLIN, *Koll. Z.*, **30** (1922), 13.
- (27) TRAUBE et TAKEHARA, *Koll. Z.*, **35** (1924), 245.
- (28) BUXTON et SCHAEFFER, *Z. physik. Chem.*, **57** (1906), 47.
- (29) SEN, *Koll. Z.*, **36** (1925), 193.
- (30) VON WEINMANN, *Koll. Z.*, **37** (1925), 78.
- (31) HEDGES et HENLEY, *Journ. Chem. Soc.*, (1928), 2714.
- (32) HEPBURN, *Journ. Chem. Soc.*, (1929), 213.
- (33) GANGULY, *Journ. Phys. Chem.*, **31** (1927), 481.
- (34) DHAR, *Quart. J. Indian Chem. Soc.*, **4** (1927), 173.
- (35) BLAIR, *Phil. Mag.*, **49** (1925), 90.
- (36) SUZANNE VEIL, *C. R.*, **191** (1930), 611.
- (37) JABLZYNSKI, *Bull. Soc. Chim.*, **33** (1923), 1592.
- (38) DUNIN et SCHEMJIATRIN, *Koll. Z.*, **39** (1926), 50; **48** (1929), 167.
- (39) SUZANNE VEIL, *C. R.*, **193** (1931), 1337.
- (40) LIESEGANG, *Z. physik. Chem.*, **88** (1914), 1.
- (41) SUZANNE VEIL et L. BULL, *C. R.*, **192** (1931), 282.
- (42) SUZANNE VEIL, *Séance Soc. franç. Phys.*, 18 décembre 1931.
- (43) L. BULL et SUZANNE VEIL, *C. R.*, **192** (1931), 682.
- (44) L. BULL et SUZANNE VEIL, *C. R.*, **192** (1931), 1314.
- (45) SVEDBERG, Sur l'existence des molécules, Leipzig (1912).
- (46) MOELLER, *Koll. Z.*, **19** (1916), 205; **22** (1918), 155; **23** (1918), 11.
- (47) EINSTEIN, *Ann. der Physik.*, **17** (1905), 549.
- (48) SMOLUCHOWSKI, *Ann. der Physik.*, **21** (1906), 756.