

Spectre hertzien et structure des solides: II. Absorption Debye de l'eau libre et de l'eau liée

Marie Freymann, René Freymann

▶ To cite this version:

Marie Freymann, René Freymann. Spectre hertzien et structure des solides: II. Absorption Debye de l'eau libre et de l'eau liée. Journal de Physique et le Radium, 1954, 15 (3), pp.165-175. 10.1051/jphys-rad:01954001503016500. jpa-00234877

HAL Id: jpa-00234877

https://hal.science/jpa-00234877

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.

EXPOSÉS ET MISES AU POINT BIBLIOGRAPHIQUES

SPECTRE HERTZIEN ET STRUCTURE DES SOLIDES: II. ABSORPTION DEBYE DE L'EAU LIBRE ET DE L'EAU LIÉE.

Par M^{me} Marie Freymann et M. René freymann.

Faculté des Sciences de Rennes.

Sommaire. — Dans la partie I de cette mise au point, nous avions souligné que la notion de « défaut de réseau » permettait d'envisager sous un jour nouveau l'interprétation de l'absorption Debye hertzienne des solides. Cette interprétation, indiscutable aujourd'hui pour les cristaux ioniques et les semiconducteurs, peut-elle s'étendre aux cristaux moléculaires et à l'eau solide en particulier ? C'est ce qu'examine la présente mise au point qui essaie de rassembler les résultats expérimentaux de divers auteurs relatifs à l'absorption hertzienne de l'eau sous diverses formes : eau libre, eau liée dans le réseau cristallin, eau liée par adsorption sur les solides.

Le problème examiné ici présente non seulement un intérêt théorique mais également une importance pratique : ciments, argiles, humidité des matériaux, eau en biologie végétale et animale, etc.

Le présent exposé est complété par une autre publication [32].

Nous nous proposons de rassembler ici les principales données, acquises par de nombreux chercheurs, relatives à l'absorption hertzienne de l'eau libre et de l'eau liée. Cet exposé s'efforcera de grouper ces documents expérimentaux autour de cette idée directrice : Est-il possible d'interpréter l'absorption hertzienne Debye des cristaux moléculaires en introduisant da notion de « défaut de réseau » comme on l'a fait [8], [9], [23], [24] pour les cristaux ioniques et les semi-conducteurs? Nous ferons remarquer immédiatement à ce sujet que dans la partie I de cette mise au point [24], nous avions admis l'existence de deux types différents de dipôles : 10 Les dipôles liés à l'orientation de molécules ou de groupements d'atomes dans le réseau cristallin (supposé parfait) (ex. : H₂O); 2º Les dipôles liés aux défauts de réseau (ex. : NaCl, ZnO). Si l'hypothèse que nous envisageons plus loin est valable, on pourrait fondre dans une théorie unique les phénomènes diélectriques propres aux cristaux ioniques, aux semi-conducteurs et aux cristaux moléculaires; reconnaissons dès maintenant que cette unification n'est pas encore définitivement acquise (1).

Nous étudierons successivement trois questions :

1º L'eau libre; 2º L'eau liée dans le réseau cristallin; 3º L'eau liée par adsorption sur les solides. Nous examinerons enfin très brièvement les conséquences pratiques et théoriques de ces données expérimentales.

I. — L'eau libre et les défauts de réseau.

1. L'absorption hertzienne de l'eau et son interprétation classique. — A. FAITS EXPÉRIMEN-

(1) La présente mise au point complète un exposé sur le même sujet, relatif aux recherches effectuées à Rennes (Colloque du C.N.R.S., à Paris en juin 1953: Les molécules d'eau dans les solides); il conviendra donc de se reporter au Mémoire correspondant [32] pour avoir une vue complète de la question,

TAUX FONDAMENTAUX. — a. Glace pure. — Observée en 1924 par Errera [18 bis], puis par Granier [34 bis], l'absorption hertzienne de la glace en ondes kilométriques fut étudiée peu après par divers chercheurs: Smyth-Hitchcock [67], Wintsch [71], Oplatka [55]. Les recherches expérimentales cessèrent alors et ce fut l'époque des travaux théoriques: Bauer [3], [4], Debye [27], Frohlich [33], Kirkwood [33], Onsager [33].

Grâce aux techniques centimétriques et leurs applications pratiques (Radar), de très importantes recherches expérimentales sur l'eau liquide furent publiées dès 1945-1946 (Saxton-Lane [47], [63]; Hasted et coll. [10], [13], [14], [38], [39], [40], [41], etc. Mais, à part le Mémoire de Lamb [45] en 1946, c'est surtout vers 1952 que l'étude de la glace fut reprise: Auty-Cole [2], Humbel-Jona-Scherrer [42], Murphy [54 bis], Powles [57], travaux effectués à Rennes. En même temps naissait l'idée d'interpréter l'absorption hertzienne dipolaire par la notion de défaut de réseau [8], [9], [23], [24].

Les figures 1 et 2 résument l'essentiel des données expérimentales obtenues par ces divers auteurs pour l'eau liquide et l'eau solide; la figure 1 donne la représentation $\varepsilon''(T, \nu)$; la figure 2, $\varepsilon''(\nu, T)$.

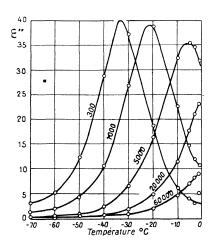
Nous ferons deux remarques au sujet de ces figures (1):

1º En première approximation, on peut dire que, vers la température ordinaire, l'eau liquide absorbe en ondes centimétriques alors que l'eau solide absorbe en ondes kilométriques; nous reviendrons par la figure 5 sur ce sujet particulièrement important;

2º Soulignons qu'il s'agit de bandes de Debye (maximum de ϵ'' correspondant à une inflexion

(1) Rappelons également : $\varepsilon^* = \varepsilon' - j \varepsilon''$; $\operatorname{tg} \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}$; ν_c , fréquence du maximum de ε'' pour la température T; rappelons que le maximum de ε'' est distinct de celui de $\operatorname{tg} \delta$ [27],

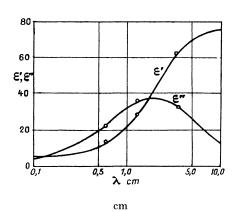
de ε' [27]; on doit les distinguer soigneusement de l'absorption par porteurs libres (conductibilité ionique ou électronique); cette dernière absorption se traduit par



Km

Eau solide.

Variations de ε" de la glace avec la température et la fréquence, Smyth-Hitchcock [67].



Eau liquide.

Variations de ε' et ε" en fonction de la longueur d'onde (en cm), à la température ordinaire, Saxton Lane [47], [63].

courbe B, nous avons très légèrement touché du doigt les électrodes du condensateur plan; courbe C: ces électrodes ont été longuement manipulées et salies. de brusques montées de l'absorption, vers les tempé ratures élevées (ou vers les basses fréquences).

b. L'influence de traces d'impuretés. — Nous croyons indispensable de souligner dès maintenant, par la figure 3, une sérieuse et intéressante difficulté expérimentale présentée par ces recherches : L'influence considérable de traces minimes d'impuretés : courbe A, glace et cuve de mesure aussi propres que possible;

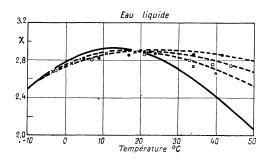


Fig. 1.

cm (
$$\lambda = 1,24$$
 cm)

Eau liquide.

Variation de γ de l'eau pure avec la température; variations de γ de solutions aqueuses NaCl; ×, 1,37 N; o 2,05 N; • 2,74 N) SAXTON-LANE [47], [63].

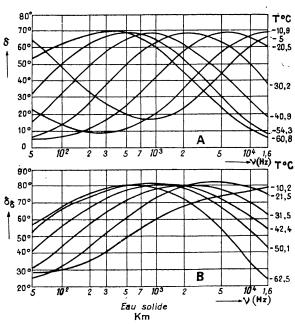


Fig. 2.

Km Eau solide.

Variations de $\delta \left(\operatorname{tg} \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \right)$ en fonction de la fréquence, à diverses températures : A. glace pure; B. glace impure, Humbel, Jona, Scherrer [42].

Ce rôle des impuretés était connu depuis les travaux de Granier en 1924 [34 bis]; mais, jusqu'ici, les expérimentateurs [2], [34 bis], [42] n'y voyaient

qu'une gêne à leurs recherches et essayaient d'éliminer toute trace d'impureté. Comme nous l'indiquerons plus loin, il nous semble qu'il faudra désormais suivre la voie inverse : guidé par la conception de défauts de

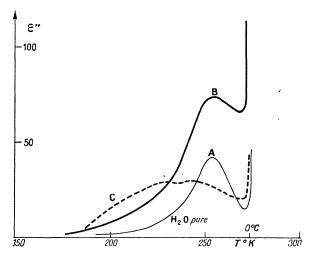


Fig. 3. — Influence de traces d'impuretés sur les électrodes (v = 1 kHz).

réseau, introduire systématiquement des impuretés connues dans l'eau solide pure.

B. La conception classique de l'orientation des molécules. — a. Rappel relatif à la théorie des diélectriques. — Nous rappellerons ici brièvement quelques notions classiques sur la théorie des diélectriques que nous avions déjà indiquées dans notre précédent Mémoire [24], notions qui s'appliquent notamment au cas de l'eau:

1º L'étude des diélectriques dans un champ statique; rappelons [33] les recherches théoriques de Bauer, Debye, Frohlich, Kirkwood, Onsager, Van Vleck-Cole et celles plus récentes de Powles [57] sur la constante diélectrique de la glace et d'Hasted [40] sur la structure de l'eau liquide.

2º L'étude des diélectriques dans un champ alternatif, basée sur l'idée de dipôle s'orientant dans le champ alternatif; dans la conception première, le dipôle c'est la molécule ou une partie de la molécule (cristaux moléculaires).

Sans rien préjuger sur la nature de ces dipôles, trois théories essaient de rendre compte des faits expérimentaux (voir [7] et [63]) : toutes trois conduisent aux mesures de ε' et ε'' et donnent :

$$\epsilon' = \frac{\varepsilon_0 + \varepsilon_{\, s} \, x^2}{1 + x^2}, \qquad \varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_{\, s}) x}{1 + x^2},$$

 $(\varepsilon_0$ et ε_∞ constante diélectrique pour les fréquences o et ∞); mais x dépend de la théorie. Selon Debye, $x=\frac{\varepsilon_0+2}{\varepsilon_\infty+2}$ $\omega\tau$; selon Onsager $x=\omega\tau$; selon van Vleck-Cole $x=\frac{\omega\tau}{1-\delta}$ le terme δ étant en partie empirique. Dans chacun de ces cas, le maximum de ε''

a lieu respectivement pour la fréquence critique ν_c définie par

$$I = \frac{\varepsilon_0 + 2}{\varepsilon_x + 2} 2\pi v_c \tau$$
 ou $I = 2\pi v_c \tau$ ou $I = \frac{2\pi v_c \tau}{I - \delta}$

Rappelons qu'indépendamment de la théorie choisie, Cole et Cole ont montré [12] qu'en éliminant x entre les deux équations ci-dessus, on remarque que la courbe reliant ε'' à ε' est un cercle, s'il n'y a qu'un seul temps de relaxation. C'est ce que montre la figure 4.

b. La théorie de l'orientation dipolaire et la représentation $\log v_c - \frac{1}{T} \cdot - I$. Suivant la conception classique, le dipôle est lié à la molécule d'eau qui s'oriente dans le champ de haute fréquence; et, selon les idées développées plus particulièrement par E. Bauer [3], [4], [52], « en l'absence de champ extérieur, les molécules d'eau peuvent occuper, par rapport à leurs voisines, deux (ou plusieurs) orientations différentes, positions séparées par des barrières de potentiel de hauteur $U = \Delta H$; l'application d'un champ extérieur modifie légèrement les probabilités deux orientations et provoque donc une polarisation du solide ». On voit que cette conception suppose implicitement que le réseau cristallin est parfait — ou, tout au moins, ne tient pas obligatoirement compte de ses imperfections.

II. Suivant les méthodes de la cinétique des réactions — et par analogie avec la théorie de la viscosité, — Eyring a donné [19 bis), [33] l'expression suivante du temps de relaxation τ qui intervient dans les formules exprimant x

(on pose
$$\Delta F = \Delta H - T\Delta S = U - T\Delta S$$
)
$$\tau = \frac{h}{kT} e^{\frac{\Delta F}{RT}} = \begin{cases} \frac{h}{kT} e^{-\frac{\Delta S}{R}} \end{cases} e^{\frac{\Delta U}{RT}} = a e^{\frac{U}{RT}}$$

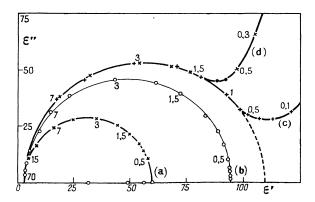


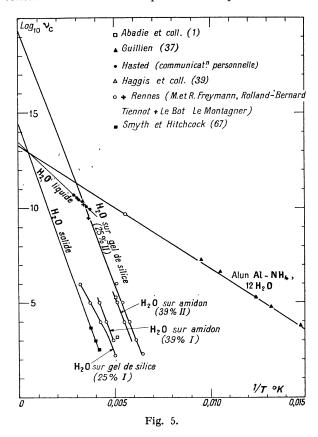
Fig. 4. — Diagramme de Cole-Cole pour la glace d'après Auty et Cole [2].

ou encore, d'après les relations (vues plus haut) entre τ et ν_c :

$$v_c = A e^{-\frac{U}{RT}},$$

où \mathbf{v}_c est la fréquence correspondant au maximum de $\mathbf{\varepsilon}''$ à la température T.

III. Cette formule explique l'intérêt de la représentation des résultats expérimentaux par des courbes



reliant Log_{Y_C} à $\frac{1}{T}$: on doit obtenir des droites (tant que l'on peut supposer que $a=\frac{h}{kT}e^{-\frac{\Delta S}{R}}$ est indépendant de la température). C'est ce que montre la figure 5 qui résume ainsi, de la façon la plus commode, de nombreux résultats relatifs à l'eau libre et à l'eau liée (²).

On déduit de cette représentation $\log v_c - \frac{1}{T}$ deux grandeurs fondamentales : 1° L'énergie d'activation U, donnée par la pente de la droite (environ 13 kcal pour la glace, 4,5 kcal pour l'eau liquide); 2° Le terme A que l'on doit lier au mécanisme de l'orientation dipolaire [8], [9], [24]; ce terme A se déduit — d'une façon purement formelle —, de l'extrapolation de la droite pour $\frac{1}{T} = o$. On remarquera sur la figure 5 que cette extrapolation conduit à des valeurs de A assez voisines pour l'eau liquide et l'eau solide (A voisin de 13,5 à 14,5), fait important qui ne semble pas avoir été signalé jusqu'ici. Bien qu'il

(2) Nous tenons à remercier M. Hasted de nous avoir communiqué les valeurs les plus récentes relatives à ses mesures (inédites) sur l'eau liquide.

puisse s'agir d'une simple coïncidence, on notera également, sur la figure 5, divers autres cas pour lesquels A est voisin également de 13 à 15; ce sont des composés pouvant former, comme l'eau, des liaisons hydrogène.

Aux grandeurs U et A il convient d'adjoindre celle de ε_{\max}^r , maximum de l'absorption ε^r pour la température T; ε_{\max}^r serait lié, dans la conception que nous indiquerons plus loin, au nombre de défauts de réseau [8], [9], [24].

2. L'absorption hertzienne de l'eau et les défauts de réseau. — A. RAPPEL SUR LA THÉORIE DES SOLIDES ET LES DÉFAUTS DE RÉSEAU. — Pour les composés à l'état de vapeur, les niveaux d'énergie de l'atome sont très étroits. Par contre on sait (³) que dans un corps solide (ex. : cristal ionique NaCl) une large « bande de valence » correspond au dernier niveau (de valence) de l'atome isolé; au-dessus de cette bande de valence, une large « bande de conduction » correspond au premier niveau excité de l'atome isolé. Ceci pour un solide pur, un cristal parfait.

Mais, dans un solide présentant des imperfections—ou défauts de réseau—, des niveaux intermédiaires, généralement très étroits, apparaissent entre la bande de valence et la bande de conduction: Type N si ces niveaux intermédiaires sont voisins de la bande de conduction, type P s'ils sont voisins de la bande de valence. Et, dans chacun de ces cas, les défauts de réseau peuvent être de l'un des deux types suivants: 1º Imperfections chimiques (traces d'un corps étranger; ex.: traces de Sb dans Ge); 2º Impuretés physiques [A. Dislocations; B. Défauts de Schottky (ex.: NaCl); C. Défauts de Frenkel (ex.: ZnO)].

La figure 6 rappelle les schémas de niveau (de principe) des vapeurs, des solides parfaits, des solides présentant des défauts de réseau de divers types. Ces schémas peuvent être reliés à diverses propriétés physiques connexes.

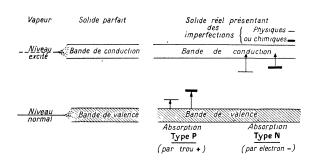


Fig. 6. — Quelques phénomènes liés à l'existence des défauts de réseau :

Conductivité et effet Hall. Luminescence. Photoconductivité et effet photoélectrique. Absorption infrarouge et visible. Centres colorés F et V. Diffusion; diffusion des traceurs radioactifs. Absorption Debye hertzienne. Phénomènes d'adsorption. Structure des verres. Formation de l'image photographique, etc.

(3) Nous complétons ici divers points de l'article I [24], trop succinct sur ce sujet. Pour un exposé détaillé, voir par exemple: [8], [9], [41 bis], [54], [65], [66], [66 bis].

B. Les défauts de réseau et l'absorption hertzienne des composés ioniques et des semiconducteurs. — Comme nous l'avons souligné dans le précédent exposé [24], les travaux de Breckenridge sur les cristaux ioniques (ex. : KCl), ceux effectués à Rennes sur les semi-conducteurs (ex. : ZnO), ont prouvé que l'absorption Debye hertzienne de ces solides est due aux défauts de réseau qu'ils présentent. Comme l'a rappelé Meinnel [53], les imperfections physiques sont le résultat de changements de phase, liquide-solide ou solide-solide.

Les exemples choisis KCl (fig. 7) et ZnO (fig. 8)

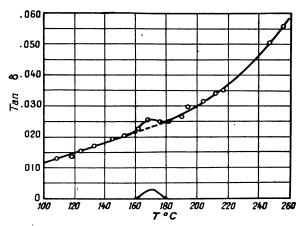


Fig. 7. — KCl.

Absorption Debye en fonction de la température ($\nu=$ 1 kHz), Breckenridge [8], [9].

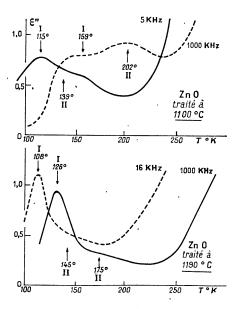


Fig. 8. — Zn O.

Absorption Debye en fonction de la température, M. et R. Freymann [24].

suffisent à prouver que, dans ce cas, il est impossible d'admettre que l'absorption soit due à la rotation de molécules (comme le faisaient les théories rappelées plus haut) : il n'y a pas de molécule dans le réseau

cristallin mais des ions! Aussi, pour expliquer l'existence d'une absorption Debye, Breckenridge a admis que les dipôles résultent de la redistribution, suivant

Fig. 9. — D'après Breckenridge [9].

le schéma de la figure 9, des lacunes d'ions + par rapport aux lacunes d'ions — (cas de KCl), ou d'ions interstitiels par rapport aux sites lacunaires (cas de ZnO).

La figure 10 (d'après Breckenridge) montre enfin (sous réserve de nouvelles confirmations expérimentales) l'effet de faibles traces d'impuretés de CdCl₂ introduites dans NaCl: de nouvelles bandes d'absorption

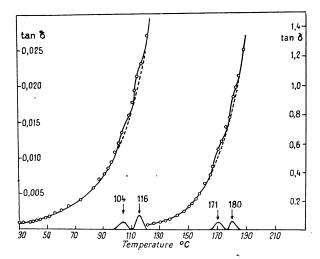


Fig. 10. — Absorption Debye de NaCl + 0,18 pour 100 de Cd Cl₂ (v = 1 kHz), Breckenridge [8], [9].

apparaissent. Nous tenons à rapprocher ce résultat de ceux de la figure 11 (H₂O + traces d'impuretés) et des figures 15 et 16 (NaCl + traces d'eau).

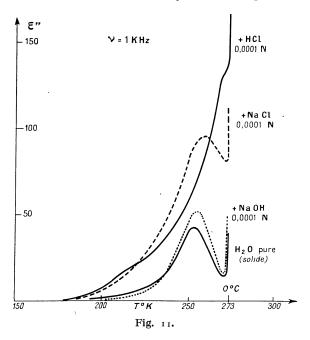
C. LES DÉFAUTS DE RÉSEAU ET L'ABSORPTION HERTZIENNÈ DE L'EAU SOLIDE. — Si l'on ne saurait donc mettre en doute le rôle des défauts de réseau pour expliquer l'absorption Debye hertzienne des composés ioniques ou semi-conducteurs, cette hypothèse pouvait-elle être étendue au cas des cristaux moléculaires et à l'eau solide en particulier? Comme nous l'avons rappelé précédemment [32], trois groupes d'auteurs ont proposé avant nous cette interprétation que l'on pourrait estimer hardie (4) : a. Murphy [54 bis], qui a invoqué l'existence de défauts de réseau sur des surfaces internes du cristal (pour rendre compte de ses mesures sur la conductivité ionique de la glace); b. Auty et Cole [2], après Schellman [64]), lient les notions de défauts de réseau et de liaison hydrogène; c. Humbel, Jona, Scherrer [42] invoquent également, sans insister, l'existence de défauts de

(4) Voir par exemple, la remarque de E. Bauer après [32].

réseau dans la glace pour interpréter son absorption hertzienne.

D. L'hypothèse des défauts de réseau ouvre la voie a de nouvelles recherches sur l'eau et les solutions aqueuses. — a. Le rôle des imperfections physiques doit être prépondérant dans le cas de l'eau solide pure, aussi pure que possible. C'est ainsi que l'on peut sans doute interpréter une observation d'Auty et Cole [2] que nous avons confirmée: l'absorption de l'eau solide dépend de son histoire antérieure. Refroidie à — 60° C, elle ne donne pas la même absorption, après réchauffement, que si elle a été refroidie à — 180° C. (Nous reviendrons plus loin sur le rôle particulier que jouent, pour l'eau, les températures voisines de — 100°C).

b. Le rôle des traces d'impuretés chimiques dans



l'eau solide pourrait apporter une preuve du rôle des défauts de réseau. Nous avons abordé ce problème à la suite des expériences que résume la figure 3 : Nous avons mesuré, pour la fréquence 1 k Hz, l'absorption de solutions aqueuses congelées 0,0001 Normale de NaCl, HCl ou NaOH; c'est ce que montre la figure 11.

Malgré la très faible quantité d'impureté ajoutée, les courbes obtenues montrent des variations considérables, à la fois de l'absorption Debye et de l'aborption par porteurs libres; on pourrait être tenté de penser que les modifications de l'absorption Debye ne sont qu'apparentes et dues aux modifications de la conductibilité ionique. De nouvelles expériences sont nécessaires à ce sujet mais, dès maintenant, on peut remarquer que les résultats de Humbel, Jona, Scherrer (fig. 2) ne semblent pas confirmer cette interprétation; d'autre part, nous voulons indiquer (sous réserves de nouvelles expériences) que nous avons cru déceler, dans certains cas, deux bandes de Debye au lieu d'une (fig. 3 et 11).

c. Il convient de rapprocher ces recherches en ondes kilométriques sur eau solide + sels de celles, en ondes centimétriques, sur eau liquide + sels, de Saxton-Lane, Hasted et coll. etc., [47], [63].

d. Nous tenons à souligner que ces expériences préliminaires ouvrent la voie à de nouvelles recherches, tant sur la théorie des diélectriques que sur le problème des électrolytes : étude des solutions électrolytiques congelées et non plus à l'état liquide.

II. — L'eau liée dans le réseau cristallin.

Les données expérimentales relatives au problème de l'eau liée dans un réseau cristallin sont encore très insuffisantes; aussi nous limiterons-nous à exposer ces quelques données, de façon aussi complète que possible, sans pouvoir encore en tirer de conclusion théorique.

1. Mesures en ondes centimétriques. — A notre connaissance, les seuls travaux effectués à ce sujet sont ceux de Rennes [20] à [32], [59]. Renvoyant à ces publications (et notamment à [32]), nous rappellerons seulement ceci : nous avons montré que, pour les sels à l'état de poudre, renfermant de nombreuses molécules d'eau de cristallisation, l'absorption en ondes centimétriques est sensiblement nulle à la température ordinaire (ex. : BrNa, 2 H₂O; $S_2O_3Na_2$, $\dot{5}$ H_2O ; SO_4Cu , $\dot{5}$ ou i H_2O , etc.). De ce résultat et de ceux exposés dans les première et troisième parties, nous tirerons cette règle : Il est aisé de distinguer eau libre, eau de cristallisation et eau adsorbée. En ondes centimétriques, l'eau libre absorbe à la température ordinaire, mais pas au-dessous de oo C; l'eau de cristallisation n'absorbe ni au-dessus ni au-dessous de 0º C (5); l'eau adsorbée absorbe aussi bien au-dessus qu'au-dessous de 0° C.

Rohmer, seul [59], et en collaboration avec l'un de nous [31], a appliqué cette remarque à *l'examen de l'état de l'eau dans les sels* : voir [32] et [31] pour les mélanges NaCl + H₂O et la question des faux équilibres. La figure 12 montre l'application des mesures en ondes centimétriques à l'étude de l'hygro-

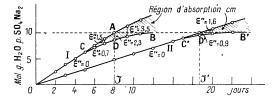


Fig. 12 (d'après Rohmer).

scopicité de sels : sulfate de sodium anhydre en présence de vapeur d'eau, en fonction du temps; pour plus de détails se reporter au travail de Rohmer [59].

(8) Le cas des aluns semble faire exception à cette règle : l'un de nous a montré [20] que les aluns de Fe—NH₄ et Al—NH₄ présentent respectivement un maximum d'absorption vers 188 et 177 °K. Comme il a été indiqué [26], ce maximum correspond au prolongement dans le domaine centimétrique des résultats de Guillien [35] en ondes kilométriques dont il sera question plus loin (voir fig. 13 et 4).

2. Mesures en ondes kilométriques et l'eau de cristallisation. — Les données expérimentales sur l'absorption en ondes kilométriques des sels renfermant de l'eau de cristallisation sont particulièrement insuffisantes : selon un travail déjà ancien de Errera et Brasseur [19], divers sels présenteraient en fonction de la fréquence, à la température ordinaire, une absorption du type Debye: SO₄Cu, 5 H₂O; MgPt (CN)₄, 7 H₂O, etc. Par contre, des recherches inédites de Meinnel [53] sur SO₄Cu, 5 H₂O, de Chapelle-Galy [11], sur BaCl₂, ² H₂O; SO₄Li₂, H₂O; SO₄Be, ⁴ H₂O, etc. ne semblent pas montrer d'anomalie diélectrique du type Debye (1) pour des fréquences voisines de 1 à 10 kHz; mais ces expériences sont à reprendre dans un plus vaste domaine de fréquences et de températures.

Cependant, les recherches sur *les aluns* sont plus avancées et ont permis à Guillien [35] de mettre en évidence de façon certaine l'existence d'une absorption Debye; c'est ce que montre la figure 13 qui groupe pour Fe NH₄(SO₄)₂, 12 H₂O, les données de

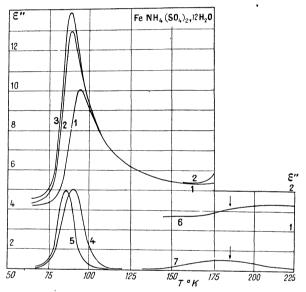


Fig. 13.

Guillien: Courbe 1, constante diélectrique ε' de l'alun de fer et d'ammonium fondu, pour la fréquence 4,79.10^δ; Courbe 2: id. pour la fréquence 69.200; courbe 3, id. pour la fréquence zéro; courbe 4, absorption électrique ε" pour la fréquence 4,79.10^δ; 5, id. pour la fréquence 69.200.

M. Freymann: Courbe 6, constante diélectrique pour 9 560 MHz; courbe 7, absorption pour 9560 MHz.

Guillien [35], en ondes kilométriques, et de l'un de nous [20], en ondes centimétriques.

Pour AlNH₄(SO₄)₂, 12 H₂O, la représentation $\text{Log } v_c \binom{1}{T}$ de la figure 5 (2), permet d'ailleurs de rassem-

- (¹) Mais Chapelle et Galy ont décelé pour SO₄Li, H₂O une élévation anormale de la constante diélectrique quand la température s'abaisse; il y aurait lieu de développer des recherches sur cet intéressant résultat qui toutefois, n'est pas lié, aux problèmes que nous abordons ici.
 - (2) Sur la figure 5 la courbe a été limitée vers $\frac{1}{T}$ = 0,015;

bler ces diverses données expérimentales et de trouver pour le terme A une valeur assez voisine de celle trouvée pour l'eau libre, liquide ou solide. Bien qu'il puisse s'agir d'une simple coïncidence, ceci serait un argument contre l'attribution de l'absorption Debye à la présence du groupement NH₄. Un autre argument qui contribuerait à faire attribuer l'absorption Debye à la présence des molécules d'eau de cristallisation, c'est que Guillien signale, une absorption (d'ailleurs beaucoup plus faible (0,02 au lieu de 2)] pour le sulfate double AlK(SO₄)₂, 12 H₂O (qui ne renferme pas NH₄).

L'effet de la déshydratation de sels renfermant de l'eau de cristallisation a été examiné par Kiriyama et Ibamoto [43] pour SO₄Cu, 5 H₂O et SO₄Ca, 2 H₂O. La figure 14 résume leurs résultats : on notera la

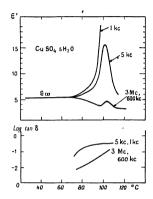


Fig. 14 (d'après Kiriyama et Ibamoto).

montée brusque de la constante diélectrique quand se produit le départ d'eau.

3. Mesures en ondes kilométriques et le rôle des traces d'eau dans les sels. — Nous avons montré, par la figure 11, le rôle de traces de sel dans l'eau solide; voyons maintenant (inversement) le rôle de traces d'eau dans un sel solide, problème qui va souligner, une fois encore, le rôle des défauts de réseau du type impureté chimique. Nous traiterons ici cette question bien qu'on pourrait l'apparenter à l'adsorption dont il sera question plus loin.

Nous sommes ici en présence de deux résultats expérimentaux contradictoires : pour Guillien [37], des traces d'eau (c = 0.00311) sur KCl conduisent à un phénomène du type Debye, maximum de ε'' correspondant à une inflexion de ε' ; c'est ce que montre la figure 15 pour la fréquence 13,6 MHz pour KCl (1).

Au contraire, pour Bayley [5], le phénomène n'est pas du type Debye. Comme le montre la figure 17, pour des traces d'eau (vide de la pompe à huile) sur NaCl, pour la fréquence 3 kHz, un maximum de ϵ'' correspond à un maximum de ϵ' .

elle est rectiligne jusqu'à cette valeur. Mais des mesures de Guillien, à plus basse température, ont montré une chute brusque de la courbe vers 60° K pour AlNH₄(SO₄)₂, 12 H₂O et 85° K pour FeNH₄(SO₄)₂, 12, H₂O: il s'agit sans doute de points de transition de ces aluns [35], voir également 34 ter].

(1) Guillien [37] a examiné également d'autres composés renfermant des traces d'eau: CaF₂, ClO₄K, SO₄Hg₂, ainsi que saccharose et cellulose (*voir* plus loin).

Comme nous l'avons indiqué dans un précédent article [32] où les courbes sont reproduites, des recherches effectuées à Rennes, entre 5 et 80 kHz,

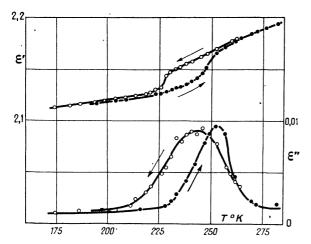


Fig. 15. — Traces d'eau sur KCl (Guillien).

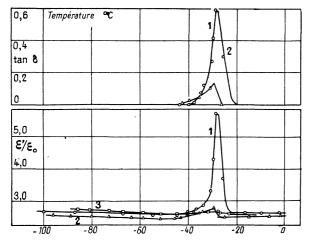


Fig. 16. — Traces d'eau sur NaCl (Bayley).

sur U_3O_8 [60], TiO₂ [17], NO₃NH₄ [53], etc. s'accordent avec le résultat de Bayley: maximum de ϵ'' correspondant à un maximum de ϵ' .

Les recherches de Bayley [5] ont apporté en outre (fig. 16) un résultat qui nous semble très important : le solide NaCl + H₂O, refroidi au-dessous de — 105° C, présente le maximum de ε"; il ne le présente plus s'il est refroidi au-dessus de — 105° C. Cette observation doit être rapprochée de celle d'Auty et Cole [2], relative à la glace pure, observation que nous avons rappelée dans la première partie (§ 2, D, a); nous pensons qu'elle jouera un rôle dans une interprétation des phénomènes faisant intervenir les défauts de réseau. Nous rappellerons le fait bien connu suivant : C'est par suite de l'existence de liaisons hydrogène que l'eau a son point de fusion à 0°C; s'il n'y avait pas d'anomalie dans la série H₂Te, H₂Se, H₂S, H₂O, le point de fusion de l'eau serait voisin de — 100° C. On comparera cette valeur à celle indiquée par Bayley.

III. — L'eau liée par adsorption sur les solides.

Le rôle des traces d'eau dans les sels, que nous venons de mettre en évidence, est peut-être lié au problème de l'adsorption sur les solides. Comme nous allons le rappeler, l'absorption hertzienne constitue un procédé de choix pour l'étude de l'adsorption. Les premiers travaux sur la question sont ceux de Guillien, en 1944 [37] (eau fixée sur la cellulose et sur les sels; de Girard et Abadie, en 1945 [34] (amidon, glycogène, gluten plus ou moins humides, à la température ordinaire). Rappelons également les publications de Mac Intosh et coll. [51], [51 bis], de Kurbatov [43^{IV}], de Kurosaki [43^V], de Palmer et coll. [56].

Mais, ce n'est que par l'étude systématique de l'absorption pour diverses teneurs en eau, en fonction de la fréquence et de la température, ainsi que par le tracé de la courbe $\operatorname{Log}_{Y_c}\left(\begin{smallmatrix}\mathbf{I}\\T\end{smallmatrix}\right)$ que des résultats utilisables ont pu être acquis. Les recherches sur ce sujet ont été particulièrement développées d'une part, par Abadie, Charbonnière, Gidel, Girard, Guilbot [1] et, d'autre part, à Rennes. Ces derniers travaux ayant été exposés précédemment [32], nous ne donnerons ici que des résultats nouvellement acquis.

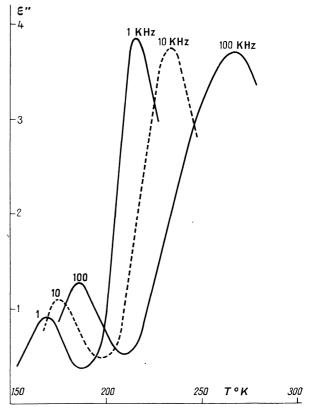


Fig. 17. — Eau sur gel de silice (25 pour 100).

1. Mesures en ondes kilométriques. — Étudiant l'eau absorbée sur le gel de silice, M^{11e} M. T. Rolland et R. Bernard [61], ont observé deux régions

d'absorption de la courbe $\epsilon''(T)$: ces maxima sont situés par exemple à — 37 et — 97° C pour la fréquence 5 kHz et un échantillon particulier de silice (Actigel) renfermant 21 pour 100 d'eau. La figure 17 donne le résultat de mesures plus récentes [69] pour diverses fréquences et pour 25 pour 100 d'eau. (Pour l'influence de la teneur en eau voir [32] et [61]).

Étudiant l'eau adsorbée sur l'amidon, à -80° C, Abadie, Girard et coll. [1] ont observé également deux régions d'absorption de la courbe $\varepsilon''(v)$: vers 1 kHz et 0,3 MHz environ. La figure 18 donne

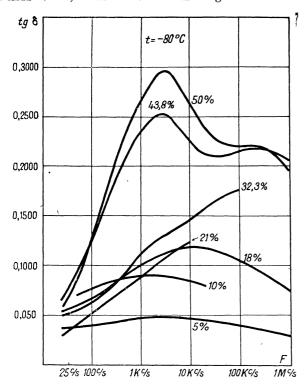


Fig. 18. — Absorption de l'amidon à divers taux d'hydratation à $t = -80^{\circ}$ C (Abadie et coll. [1]; communication personnelle non publiée).

quelques résultats de ces auteurs (voir également [65 bis]).

Tiennot [69] avait fait la même étude de l'eau adsorbée sur l'amidon, mesurant l'absorption en fonction de la température, pour diverses fréquences; ses résultats sont résumés par la courbe $\text{Log}\,\nu_c\Big(\frac{1}{T}\Big)$ de la figure 5. Or on pourra remarquer qué les données de Abadie, Girard et coll. tombent de façon satisfaisante sur cette courbe (3). Outre l'amidon, les auteurs précités [1] ont étudié également le maltose β et le glucose (10).

- (3) Nous tenons à remercier MM. Abadie, Charbonnière, Gidel, Girard, Guilbot de nous avoir communiqué ces résultats non publiés.
- (10) Nous tenons à signaler ici la possibilité d'interpréter le résultat suivant de Abadie, Girard et coll. [1] ': Le glucose déshydraté cristallisé présente une absorption hertzienne très faible, entre 1 et 100 kHz; par contre, l'absorption du glucose

2. Mesures en ondes centimétriques. — Comme il a été indiqué par ailleurs [32], nous avons observé, à 9 560 MHz (3,14 cm), une forte absorption de l'eau adsorbée sur gel de silice ou sur alumine; cette absorption présente un maximum vers la température ordinaire et ne s'annule pas à 0° C; elle croît à peu près

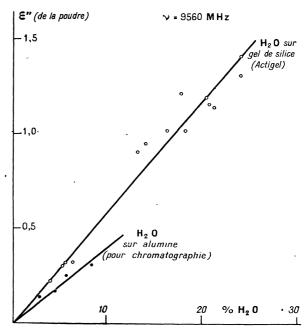


Fig. 19. — Des mesures récentes de Le Bot et Le Montagner précisent ces résultats (à paraître).

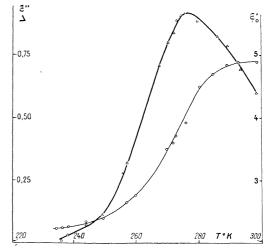


Fig. 20. — Actigel hydraté 21,7 pour 100, $\lambda = 10$ cm (Le Bot-Le Montagner).

linéairement en fonction de la teneur en eau, comme le montre la figure 19 (température : + 20° C).

déshydraté fondu est assez grande. Nous pensons que l'on peut expliquer ainsi ce résultat : le glucose cristallisé, présentant peu de défauts de réseau, absorbe peu; car contre, le produit déshydraté fondu présente de nombreuses imperfections physiques résultant de la fusion [53].

Des mesures inédites de Le Bot et Le Montagner ont étendu ces recherches vers 3 000 MHz (fig. 20). L'absorption en ondes centimétriques de l'eau adsorbée sur l'amidon et la bentonite a été décrite par ailleurs [32].

3. Représentation $\log_{V_c}\left(\frac{1}{T}\right)$ des résultats précédents. Interprétation. — On pouvait se demander si l'absorption que nous avions décelée en ondes centimétriques, vers la température ordinaire, était le prolongement de celle observée à basse température par Rolland-Bernard. Les mesures de Le Bot et Le Montagner à 10 et 1,25 cm ont levé le doute à ce sujet [50] : Comme le montre la figure 5 l'emploi de la représentation $\log_{V_c}\left(\frac{1}{T}\right)$ permet de placer sur une même droite les divers points expérimentaux (11). Cette droite correspond, en ondes kilométriques, à la bande de plus basse température; pour l'autre bande, les mesures sont gênées par la nécessité de travailler à température élevée et par la modification des phénomènes d'adsorption qui en résulte.

On remarquera que la droite prolongée pour $\frac{1}{T}=0$ conduit à une valeur de A voisine de 19 (alors que l'eau pure, liquide ou solide donne A=13 à 14); et cependant l'énergie d'activation U=12,5 kcal (déduite de la pente de la droite) est voisine de celle de la glace (U=13 kcal). Toute interprétation théorique devra rendre compte de ces deux faits. Nous pensons que la conception des défauts de réseau pourra-être utilisée, mais de nouvelles données expérimentales sont encore nécessaires.

IV. — Conclusion.

L'intérêt de ces recherches sur l'eau est double : pratique et théorique.

Du point de vue des applications pratiques, nous rappellerons que l'absorption (et la réflexion) de l'eau

(11) Par suite, les courbes relatives à l'eau adsorbée et à l'eau liquide sont nettement distinctes (fig. 5); il y a coïncidence accidentelle de la région d'absorption (ondes cm) vers la température ordinaire.

intéresse les techniques Radio et Radar; rappelons, outre [11 bis], les travaux de Saxton-Lane [47], [63], de Cuming [16] et, d'une façon plus générale, les nombreux travaux d'intérêt technique que l'on trouvera dans la collection du M.I.T. sur le Radar.

Du point de vue physicochimique, en renvoyant à une publication antérieure [32], nous citerons seulement les divers champs d'applications pratiques possibles basés sur la possibilité de distinguer eau libre et eau liée : en chimie minérale, prise du plâtre et du ciment, état de l'eau dans les argiles et les terres [45 bis], étude des phénomènes d'adsorption de l'eau et des adsorbants en général. En chimie organique et en biologie : étude de l'eau fixée sur la cellulose, humidité des bois (Takeda [68]), du papier, des farines, etc. [43 ter], [65 bis], [70 bis]; étude de l'eau fixée dans les végétaux (eau des plantes ne se congelant pas à — 20° C); rôle de l'eau dans les tissus animaux (Hasted et coll. [10], [39]; Cook [15]; Laird [44], etc.). On sait que la distinction entre eau libre et eau liée constitue pour le biologiste un important problème que les techniques classiques résolvent difficilement; il y a donc là un vaste champ de recherches à peine exploré actuellement.

Du point de vue théorique, les recherches récentes permettent donc d'envisager le problème de l'eau sous un jour nouveau : celui des défauts de réseau; il est certain que ce point de vue pourra être critiqué. On ne saurait nier cependant qu'il suggère de nouvelles et nombreuses expériences (relatives notamment à l'introduction d'imperfections chimiques). Et si cette façon de voir était confirmée, elle aurait le grand avantage de faire rentrer dans un cadre unique des phénomènes en apparence aussi différents que l'absorption hertzienne des cristaux ioniques, des semi-conducteurs et de l'eau, la théorie des solutions électrolytiques congelées, la luminescence des solides, le problème des semi-conducteurs, l'absorption infrarouge de certains solides, l'effet photoélectrique, les phénomènes d'adsorption dans les solides, la structure des verres, le mécanisme de la formation de l'image photographique, etc. De toute façon, il est incontestable que l'absorption hertzienne pourra désormais être utilement appliquée à l'examen de ces divers problèmes, conjointement avec les méthodes déjà classiques.

Manuscrit reçu le 12 octobre 1953.

BIBLIOGRAPHIE.

- [1] ABADIE P., CHARBONNIÈRE R., GIDEL A., GIRARD P. et GUILBOT A. — Communication au Colloque du C.N.R.S., Paris, juin 1953 (à paraître J. Chim. Phys.).
- [2] AUTY R. P. et Cole R. H. \tilde{J} . Chem. Phys., 1952, 20, 1309.
- [3] BAUER E. Cahiers de Physique, 1945, 27, 33; 1944, 20, 1; 1944, 21, 37.
- [4] BAUER E. et MAGAT M. Bull. Soc. Chim., 1949, 7, 8, D 341.
- D 341.
 [5] BAYLEY S. T. Trans. Faraday Soc., 1951, 47, 518.
- [6] BERNARD R. Diplôme d'Études Supérieures, Rennes, 1951 (tirage limité).
- [6 bis] BIELANSKY A. Bull. Int. Acad. Polon., 1950, **10.** 35.
- [7] BOTTCHER C. J. F. Theory of electric polarisation (1 vol., Elsevier, 1952).

- [8] BRECKENRIDGE R. G. J. Chem. Phys., 1948, 16, 959 et 1950, 18, 913.
- [9] Breckenridge R. G. Imperfections in nearly perfect crystals (Wiley, 1952, p. 219).
- [9 bis] Bruma, Dalbert, Reinisch et Magat. Colloque Changements de phase, Paris, juin 1952.
- [10] BUCHANAN T. J., HAGGIS G. H., HASTED J. B. et ROBIN-SON B. G. — Proc. Roy. Soc. A, 1952, 213, 379.
- [11] Chapelle J. et Galy A. Communications au Colloque du C.N.R.S., Paris, juin 1953 (à paraître J. Chim. Phys.); voir C. R. Acad. Sc., 1952, 234, 2274.
- [11 bis] CHATTERJEE S. K. et SREEKANTAN B. V. Indian J. Phys., 1949, 23, 273 et 1950, 24, 143.
- [12] COLE K. S. et COLE R. H. J. Chem. Phys., 1941, 9, 341.
- [13] COLLIE G. H., HASTED J. B. et RITSON D. M. Proc. Phys. Soc., 1948, 60, 145.

- [14] COLLIE G. H., RITSON D. M. et HASTED J. B. Trans. Faraday Soc., 1946, 42, 129.
- [15] COOK H. F. Brit. J. Appl. Phys., 1952, 3, 249; Trans. Faraday Soc., 1951, 47, 751.
- [15 bis] Cownie A. et Palmer L. S. Proc. Phys. Soc., 1952, 65, 295.
- [16] CUMMING W. A. J. Appl. Phys., 1952, 23, 768.
- [17] Daniel E. Diplôme d'Études Supérieures, Rennes, 1953 (tirage limité).
- [18] DAY J., FREYMANN Mme M. et FREYMANN R. C. R. Acad. Sc., 1949, 229, 1013.
- [18 bis] Errera J. J. Physique Rad., 1924, 5, 304.
- [19] ERRERA J. et Brasseur. Physik Z., 1933, 34, 368
- et 1931, 32, 369, Trans. Faraday Soc., 1934, 30, 687. [19 bis] Evring H. The theory of rate processes (1 vol., New-York, 1941).
- [20] FREYMANN Mme M. C. R. Acad. Sc., 1951, 233, 1449.
- [21] FREYMANN Mme M. et FREYMANN R. C. R. Acad. Sc., 1950, 230, 2094.
- [22] Freymann M^{me} M. et Freymann R. C. R. Acad. Sc., 1951, 232, 401 et 1096.
- [23] FREYMANN Mme R. et FREYMANN R. J. Chem. Phys., 1952, 20, 1970.
- [24] Freymann M^{me} M. et Freymann R. J. Physique Rad., 1952, 13, 589 et C. R. Acad. Sc., 1952, 235, 1125; J. Physique Rad., 1953, 14, 203; C. R. Acad. Sc., 1953, **236**, 1256.
- [25] FREYMANN Mme M., FREYMANN R. et LE BOT J. -J. Physique Rad., 1948, 8, 1, 29 et 45.
- [26] FREYMANN Mme M., ROLLAND M11e M. T. et FREYMANN R. - C. R. Acad. Sc., 1951, 232, 2312.
- [27] FREYMANN R. Les ondes hertziennes et la structuremoléculaire (2 vol., Hermann, Paris, 1936).
- [28] FREYMANN R. Physica, 1951, 17, 328.
 [29] FREYMANN R. Étude des changements de phase
- (Colloque Changements de phase, Paris, juin 1952). [30] FREYMANN R. — Onde Électrique, octobre 1950 et décembre 1952.
- [31] FREYMANN R. et ROHMER R. C. R. Acad. Sc., 1951, **233**, 951.
- [32] FREYMANN R. Communication Colloque du C.N.R.S., Paris, juin 1953 (à paraître J. Chim. Phys., oct. 1953).
- [33] Frolich H. Theory of diélectrics (1 vol., Oxford University Press, 1949).
- [33 bis] GARLICK et GIBSON. Proc. Roy. Soc., 1947, 188 A,
- [34] GIRARD P. et ABADIE P. Trans. Faraday Soc., 1946, 42, 40; J. Chim. Phys., 1945.
- [34 bis] Granier J. C. R. Acad. Sc., 1924, 179, 1314.
- [34 ter] Griffith S. T. H. E. et Powell J. A. Proc. Phys. Soc., 1952, 65, 289.
- [35] Guillien R. Cahiers de Physique, 1942, 11, 17.
- [36] GUILLIEN R. Ann. Physique, 1942, 17, 238 et 334.
- [37] GUILLIEN R. Cahiers de Physique, 1944, 23, 43.
- [38] HAGGIS G. H., BUCHANAN T. J. et HASTED J. B. -Nature, 1951, 167, 607.
- [39] HAGGIS G. H., HASTED J. B. et BUCHANAN T. J. J. Chem. Phys., 1952, 20, 1452.
- [40] HASTED J. B. Communication au Colloque du C.N.R.S., Paris, juin 1953 (à paraître J. Chim. $\bar{P}hys.$).
- [40 bis] HASTED J. B., HAGGIS G. H. et HUTTON P. Trans. Faraday Soc., 1951, 47, 577.
- [41] HASTED J. B., RITSON D. M. et Collie C. H. J. Chem. Phys., 1948, **16**, 1.
- [41 bis] HENISCH H. K. Semi conducting materials (Butterworths Sc. Publications, 1951).
- [42] HUMBEL F., JONA F. et SCHERRER P. Helv. Phys. Acta, 1953, 26, 17.
- [43] KIRIYAMA R. et IBAMOTO H. Bull. Chem. Soc. Japan, 1952, 25, no 5 et 1953, 26, no 2.

- [43 bis] KITTEL C. Introduction to solid state Physic (1 vol., Wiley, New-York, 1953).
- [43 ter] Kremen S. S. J. Amer. Leather Chemists, 1949, 44, 774; Bull. Anal. C.N.R.S., 1950, 11, 35135.
- [43IV] KURBATOV L. N. Z. Khem. S.S.S.R., 1950, 24, 899. [43V] Kurosaki S. — J. Chem. Soc. Japan, 1950, 71, 522.
- [44] LAIRD E. R. Canadian J. Phys., 1952, **30**, 663. [45] LAMB J. Trans. Faraday Soc., 1946, **42**, 238.

- [46] LAMB J. et TURNEY A. Proc. Phys. Soc., 1949, 62, 272. [47] LANE J. A. et SAXTON J. A. — Proc. Roy. Soc., 1952, ·213, 400 et 473; 1952, 214, 531.
- [48] Langevin S. Diplôme d'Études Supérieures, Rennes, 1952 (tirage limité).
- [49] LE BOT J. et LE MONTAGNER S. C. R. Acad. Sc., 1951, **233**, 862.
- [50] LE MONTAGNER S. et LE BOT J. C. R. Acad. Sc., 1951, 233, 1017.
- [50 bis] Lob E. Hoch Frequenz Technik, 1943, 61, 35.
- [51] MAC INTOSH R., JOHNSON H. S. MAC LEOD N. et HOL-LIES N. — Canadian J. Research, 1947, 25, 566.
- [51 bis] MAC INTOSH R., RIDEAL E. K. et SNELGROVE J. A. Proc. Roy. Soc. A, 1951, 208, 292.
- [52] MAGAT M. J. Chim. Phys., 1948, 45, 93.
- [53] MEINNEL J. Diplôme d'Études Supérieures, Rennes. 1949 (tirage limité); J. Physique Rad., 1953, 14.
- [54] MOTT N. F. et GURNEY R. W. Electronic Processes in Ionic Crystals (Oxford University Press, 1940).
- [54 bis] MURPHY E. J. J. Chem. Phys., 1951, 19, 1516; Phys. Rev., 1950, 79, 396.
- [55] OPLATKA G. Helv. Phys. Acta, 1933, 6, 198.
- [56] PALMER L. S. CUNLIFFE A. et HOUGH J. M. Nature, 1952, 170, 796.
- [57] Powles J. G. J. Chem. Phys., 1952, **20**, 1302. [58] Powles J. G. J. Physique Rad., 1952, **13**, 121; Nature, 1950, **165**, 686.
- [59] ROHMER R. C. R. Acad. Sc., 1951, 233, 864.
- [60] ROLLAND M11e M. T. Diplôme d'Études Supérieures, Rennes, 1951 (tirage limité).
- [61] ROLLAND Mile M. T. et BERNARD R. C. R. Acad. Sc., 1951**, 232**, 1098.
- [62] SACK R. A. Austral. J. Sc. Res., A, 1952, 5, 135.
- [63] SAXTON J. A. et LANE J. A. Phys. Roy. Meteor. Soc. Reports, 1947, p. 278-325; Nature, 1949, 163, 871 (voir également Lane).
- [64] SCHELMANN. Ph. D. Thesis (Princeton, 1951), cité par AUTY et Cole.
- [65] Seitz F. Théorie moderne des solides (1 vol., Masson, 1949).
- [65 bis] SLEVOGT K. E. Störke Dtsch., 1952, 4, 117; Bull. Anal. C.N.R.S., 1953, 14, 3322.
- [66] SHOCKLEY W. Electrons and Holes in semi-conductors (Van Nostrand, 1951).
- [66 bis] Smoluchowsky. Phase transformation in solids (Wiley, New-York, 1952).
- [67] SMYTH et HITCHCOCK. J. Amer. Chem. Soc., 1932, **54**, 4631 et 1933, **55**, 1830.
- [68] TAKEDA M. Bull. Chem. Soc. Japan, 1951, 24, 169. [69] TIENNOT. — Diplôme d'Études Supérieures, Rennes,
- 1952 (tirage limité). [70] TRUBY F. K. — Bull. Amer. Phys. Soc. 1952, 27, 20.
- [70 bis] WEIR C. E. J. Bur. Stand J. Research, 1952, 48,
- [71] WINTSCH H. Helv. Phys. Acta, 1932, 5, 126.

Note ajoutée à la correction des épreuves. - Signalons l'intéressant travail sur l'eau adsorbée de Kan-Ichi Kamiyoshi et Takeshi Odake (J. Chem. Phys., 1953, 21, 1295); les discussions du Colloque de Marburg-Lahn d'octobre 1953 et l'important Mémoire de Baruch et Low (Bull. Researth Council of Israel, Weizmann Memorial Issue, 1953, 3, 31).