Journal de chimie-physique; T. VI; 1908

C. Roy

► To cite this version:

C. Roy. Journal de chimie-physique; T. VI; 1908. J. Phys. Theor. Appl., 1910, 9 (1), pp.360-372.
10.1051/jphystap:019100090036000 . jpa-00241528

HAL Id: jpa-00241528

<https://hal.science/jpa-00241528>

Submitted on 1 Jan 1910

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.

JOURNAL DE CHIMIE-PHYSIQUE ;

T. VI; 1908.

G. BAUME. — Recherches expérimentales sur les gaz anhydride sulfureux oxyde de méthyle et chlorure de méthyle. — P. 1.

La densité des gaz a été mesurée par la méthode classique du ballon dans des conditions qui permettent d'atteindre une grande précision. Plusieurs ballons, de dimensions différentes, sont pesés (le vide étant fait à quelques millimètres et mesuré par une jauge de Mac Lead), et remplis en même temps de gaz pris à une pression aussi voisine que possible de 760 millimètres. Ils sont alors pesés de nouveau. On pouvait ainsi calculer le terme correctif dû aux surfaces. On tenait compte de la contraction des ballons vides déterminée préalablement. Quelques déterminations, à des pressions inférieures à la pression atmosphérique, ont fourni les données du calcul du coefficient de compressibilité.

De plus les gaz sont obtenus très purs, par distillations fractionnées dans un appareil tout en verre, entre la température ordinaire et celles du mélange carbonique ou de l'air liquide. Le criterium de la pureté était la constance de la pression pendant une distillation et aussi la constance des densités trouvées, après de nouvelles distillations.

Les données critiques sont déterminées dans un tube de Cailletet.

On a obtenu les résultats suivants, L étant le poids du litre à 0° sous la pression 760 millimètres, A'_0 le coefficient moyen de compressibilité entre 0 et 1 atmosphère, T_c la température critique en degrés absolus, p_c la pression critique en atmosphères.

Gaz	L	A'_0	T_c	p_c
SO ²	2,9266	0,02380	430,2	77,95
(CH ³) ² O	2,1096	0,02656	400,1	53,00
CH ³ Cl	2,3045	0,02215	416,3	65,85.

Ces données sont employées au calcul des poids moléculaires par la méthode des volumes moléculaires, des densités limites et de la réduction des éléments critiques.

G. BAUME et L. PERROT. — Sur la densité absolue du gaz acide sulfhydrique. — P. 610.

Même méthode que précédemment, mais on a évité l'action du gaz acide sulfhydrique sur le mercure en intercalant entre les appareils de remplissage et le baromètre destiné à lire la pression de fermeture, un manomètre différentiel à l'huile.

Le poids du litre normal obtenu : 4,5392, diffère de $\frac{1}{2000}$ des résultats de M. Leduc. La méthode de réduction des éléments critiques conduit pour le poids atomique du soufre à la valeur 32,07, qui diffère de $\frac{1}{6000}$ de la valeur gravimétrique obtenue récemment par Richard et Jones.

Th.-W. RICHARDS. — Les travaux de l'Université de Harvard sur les poids atomiques. — P. 92.

Résumé des travaux entrepris au laboratoire de chimie de cette Université depuis Cooke en 1877 jusqu'à 1907 ; ils portent sur les éléments suivants : Sb, Ba, Br, Cd, Co, Ca, Cl, Cu, H, I, Fe, Mg, Mn, Az, Ni, K, Aq, Na, St, S, Ur, Zn.

E. BRINER et E. METTLER. — Recherches sur la formation du gaz ammoniac, à partir de ses éléments sous l'action des décharges électriques. — P. 137.

La fixation électrique de l'azote à l'état d'ammoniaque ne paraît pas donner des résultats pratiques, cependant il était intéressant d'étudier les conditions de la formation d' AzH^3 à partir du mélange $\text{Az}^2 + 3\text{H}^2$ sous l'influence des étincelles, des effluves et de l'arc en faisant également varier la pression et la température.

Les quantités de gaz produites (exprimées en milligrammes) sont rapportées au kilowatt-heure. Un wattmètre donne la puissance totale mise en jeu dans les appareils et la répartition des voltages permet de calculer approximativement la fraction de puissance consommée dans le primaire si on admet qu'elle se retrouve intégralement dans le secondaire.

Les meilleurs résultats ont été obtenus avec l'effluve, la bobine

étant actionnée au moyen du courant alternatif et d'un interrupteur Wehnelt à sulfate de magnésie, le gaz ayant la composition $\text{Az}^2 + 3\text{H}^2$ sous une pression de 100 millimètres. La formation de l'ammoniaque est favorisée par le maintien du tube à très basse température, ce qui condense le gaz à l'état solide, ou par son absorption au fur mesure de sa formation au moyen de l'acide sulfurique.

L'explication la plus plausible de la formation serait une dissociation à température élevée des molécules d'Az et d'H en atomes suivie de leur combinaison dans les régions plus froides, voisines de l'effluve.

D. HARDIN et S. SIKORSKY. — Sur la relation entre le pouvoir rotatoire et la constitution chimique des corps actifs. — P. 179, 384.

L'hypothèse de M. Ph. Guye d'une relation entre le pouvoir rotatoire des corps actifs et la position du centre de gravité de la molécule par rapport aux plans de symétrie du carbone asymétrique ⁽¹⁾, n'a pas été confirmée. Elle conduisait au calcul d'une fonction dite produit d'asymétrie ⁽²⁾ très compliquée et dont la simplification, en admettant des hypothèses difficiles à vérifier, ne pouvait plus s'accorder avec les faits.

Les auteurs ont démontré que pour les dérivés amyliques simples, si l'on pose $P = \tan(\alpha)_0$, le produit du poids atomique de chaque élément par la distance qui le sépare de l'atome auquel il est lié est constant pour tous les éléments de même rang dans le système de Mendeleef. Des recherches identiques ont été poursuivies pour l'alcool hexilique et quelques-uns de ses dérivés.

M^{lle} CH. FILOCHE. — Recherches physicochimiques sur l'amyrase et la maltase. — P. 212, 355.

De l'étude très détaillée de l'action de ces diastases sur les solutions de maltose, d'amidon, de glycogène, dans des conditions bien déterminées de concentration, de température et de conservation de l'activité de la diastase, résulte la confirmation de leur définition par M. Victor Henri. Elles agissent comme agents catalyseurs, colloïdaux et spécifiques.

⁽¹⁾ *C. R. A. d. Sc.*, t. CX, 174.

⁽²⁾ *C. R. A. d. Sc.*, t. CXVI, 1378, 1431, 1454.

Leur état colloïdal explique leur fonctionnement, souvent différent des actions chimiques similaires ; car il faut d'abord que la substance à transformer soit absorbée, la réaction chimique ne peut que suivre ce phénomène. L'absorption dépend de la nature des corps en présence, de la température et même des actions électriques qui peuvent se produire dans le milieu ; en particulier l'action sur des cristalloïdes ne sera pas dépendant de ce phénomène d'absorption, car il est très rapide ; il n'en est plus de même dans l'action sur d'autres colloïdes, l'absorption est relativement lente, elle est profondément modifiée par la présence des électrolytes ; cette remarque suffit à expliquer les différences entre les actions des catalyseurs purement chimiques et les diastases.

J. GUYOT. — Etude théorique et expérimentale sur la théorie de Nernst et les différences de potentiel au contact de deux électrolytes. — P. 424.

M. Guyot reprend l'étude de la théorie de Nernst-Plank et se propose d'en faire la vérification expérimentale.

Il y a désaccord complet entre les résultats fournis par la théorie de Nernst et ceux fournis par la méthode du maximum de tension superficielle. Il semble alors naturel de s'adresser à l'étude des forces électromotrices des chaînes liquides.

En admettant la formule de Nernst relative aux électrodes :

$$(1) \quad M | L_1 + L_n | M = \frac{RT}{\epsilon p} \log \frac{\omega_1}{\omega_n}.$$

M. Guyot mesure la force électromotrice de chaînes liquides à extrémités différentes, comprenant deux électrolytes du même anion et pouvant présenter des ions plurivalents. Il trouve alors qu'il y a accord entre le calcul et l'expérience.

En opérant sur des chaînes à extrémités identiques comprenant des solutions d'électrolytes du même type, il trouve que la force électromotrice d'une chaîne

peut se calculer par la formule

$$E = \pm \frac{RT}{\epsilon p} \log \frac{\omega_1}{\omega_n} + \epsilon,$$

ε étant la différence de potentiel au contact des électrolytes calculée d'après la théorie de Nernst-Planck.

Il en résulte que : si l'on admet comme exacte la formule (1), la méthode de Nernst-Planck peut être considérée comme exacte et que celle du maximum de tension superficielle donnant seulement E à une constante près n'a pas lieu de subsister.

PH. A. GUYE. — Cinétique chimique des transformations
des corps radioactifs. — P. 294.

Essai de rapprochement des phénomènes de transformation des corps radioactifs et des réactions chimiques ordinaires.

L'analogie se poursuit complètement avec la loi qui régit les vitesses des réactions monomoléculaires de premier ordre. La constante de désactivation n'est autre que la vitesse de réaction dans ce cas.

Cependant la vitesse de transformation des corps radioactifs est à peu près indépendante de la température; cette différence avec la relation entre les vitesses de réaction chimique et la température peut s'expliquer par la simplicité de la réaction radioactive qui a lieu directement entre atomes.

Si on admet que la *force chimique* reste constante avec la température, la réaction ne dépend plus que de la *résistance* à la réaction qui, elle, dépend de la température. Or celle-ci augmente la force vive moyenne des molécules, leur vitesse et les chances de collisions moléculaires; de plus elle augmente la fluidité du milieu.

Dans le cas des substances radioactives, la réaction se passe dans l'atome lui-même (durée de la demi-période de désactivation identique pour le solide ou la solution aqueuse), le supplément d'énergie dû à une augmentation de température est insignifiant par rapport à l'énergie totale mise en jeu dans le phénomène de désagrégation atomique; rien d'étonnant alors à ce que la réaction ne soit pas sensiblement modifiée par la température.

P. DUTOIT. — La chimie physique en 1907. — Revue.

V. KOURBATOW. — L'état solide. — P. 337.

L'état solide, qui n'est bien caractérisé que pour les substances

cristallisées, doit être considéré comme soumis à la disposition en réseau des centres du mouvement moléculaire. Pour comparer les propriétés des solides à des températures correspondantes, on peut prendre comme base la température de fusion théoriquement sous la pression de 0 millimètre, pratiquement sous la pression de 760 millimètres.

La division des solides en deux classes, conducteurs et isolants, se poursuit pour d'autres propriétés que celle de la conductibilité électrique et correspond à une différence de constitution moléculaire.

Les métaux sont monoatomiques, leurs conductibilités électriques réduites (rapportées à la conductibilité au point de fusion) sont égales. La conductibilité thermique, l'ionisation sous l'influence de la lumière ultra-violette, la vitesse du son, le coefficient d'élasticité, la résistance à la rupture, la dureté absolue sont fonction du système de Mendeleef.

Les molécules des isolants, métalloïdes ou autres, sont plus ou moins associées et ne donnent plus lieu à des relations aussi simples.

G. TERGAZARIAN. — Sur les densités orthobares des liquides homologues. — P. 492.

L'étude des densités orthobares de l'acétonitrile et du propionitrile ⁽¹⁾ a conduit à la relation simple :

$$D_t' = d_t + \Delta$$

D_t' étant la densité de l'un des liquides à t° , $d_t + \Delta$ celle de l'autre à une température $t + \Delta$, t et t' étant des températures comprises entre 0° et la température critique, Δ la différence des températures critiques.

Les valeurs obtenues par M. S. Young pour d'autres corps permettent de vérifier cette relation, en particulier, pour les hydrocarbures saturés. Ayant construit la courbe de variation de la densité du pentane avec la température, on peut lire sur cette courbe d'après la règle précédente les densités de l'isopentane, de l'hexane, de l'heptane et de l'octane; ces densités comparées avec les valeurs expérimentales présentent des différences très faibles. Donc les densités sont correspondantes à des températures correspondantes.

Il n'en est plus ainsi pour les éthers et alcools, mais leurs propriétés

⁽¹⁾ *J. de Chimie Physique*, t. IV, p. 140.

anormales ont déjà été constatées dans beaucoup d'autres circonstances.

ADAM WROCZINSKI. — Remarques sur la théorie de l'action mutuelle des corps en dissolution d'après les données de leur tension de vapeur. — P. 500.

Les équations employées par M. Konowalow⁽¹⁾, dans son mémoire sur le même sujet, peuvent être déduites diversement de la formule de Duhem-Margules combinée avec celle de Raoult-Van t'Hoff dans le cas des liquides non polymérisés, ce qui exclut la nécessité d'admettre des combinaisons dans certains des cas qu'il a étudiés.

A. NOYES. — La conductibilité et l'ionisation des sels, des bases et des acides en solution aqueuse aux températures élevées. — P. 505.

Résumé de la publication n° 63 de la *Carnegie Institution* de Washington.

P. DUTOIT et H. RAPPEPORT. — Conductivités limites de quelques électrolytes dans l'alcool éthylique. — P. 546.

Les valeurs données d'autre part⁽²⁾ pour les conductivités mesurées avec des dilutions très grandes permettent une grande approximation dans le calcul des conductivités limites. Elles sont données pour KI, NaI, LiI, AzH⁴I, KBr, LiBr, AzH⁴Br, etc.

La loi de Kohlraush s'applique aux solutions alcooliques et les vitesses de migration des ions sont du même ordre que dans l'eau. La dissociation des sels binaires est aussi du même ordre, mais ne suit pas la loi d'Ostwald.

G.-G. LONGINESCU. — Sur la polymérisation et la dissociation des molécules à l'état liquide. — P. 552.

Les relations proposées entre le poids moléculaire des liquides et leur température d'ébullition ne sont pas générales. La formule de

(1) *J. de Phys.*, 4^e série, t. VII, 907.

(2) RAPPEPORT, thèse Lausanne, 1906.

Walker ⁽¹⁾ $\frac{T}{\sqrt{M}} = 34$, exacte pour les hydrocarbures de C^6H^4 à $C^{16}H^{34}$, ne l'est plus pour les mêmes composés renfermant du Cl, et encore moins pour ceux où le Br et l'I sont substitués à H.

L'auteur propose une formule plus complexe :

$$\frac{T}{\sqrt{M}} + \frac{1000 \sqrt{M}}{T} = 64.$$

Les substances qui donnent des valeurs plus grandes que 64 sont réellement déjà reconnues comme polymérisées par d'autres considérations.

Il y a plus, la formule est du second degré en M , et on obtient ces valeurs par les relations

$$\sqrt{M_1} = \frac{T}{37} \quad \text{et} \quad \sqrt{M_2} = \frac{T}{27}.$$

Si on désigne par x_1 le rapport $\frac{T}{\sqrt{M}}$ et par x_2 le rapport $\frac{1000 \sqrt{M}}{T}$, x_1 et x_2 n'ont les valeurs 37 et 27 que pour des liquides bien reconnus comme normaux (hydrocarbures). Pour les autres il faut admettre deux sortes de molécules, les unes avec un poids moléculaire plus petit, les autres avec un poids moléculaire plus grand, de sorte que même les liquides normaux donnant la valeur 64 pour $x_1 + x_2$, se composeraient en partie de molécules dissociées, en partie de molécules polymérisées.

Cette conception n'est pas en contradiction avec les hypothèses émises par de nombreux auteurs et l'idée d'une dissociation des liquides purs semble devoir être généralisée.

T. WARYNSKI et P. TCHEICHWILI. — Etude sur la réduction des solutions sulfuriques de permanganate de potassium en présence de sels minéraux. — P. 567.

J. Wagner ⁽²⁾ a étudié l'action catalytique de divers sels sur la réduction des solutions de permanganate de potasse en milieu chlor-

⁽¹⁾ *Einführung in die physikalische Chemie*, 1904, p. 170.

⁽²⁾ *Zeits. f. phys. Chem.*, t. XXVIII, p. 33.

hydrique ; l'auteur s'est proposé d'étudier le même phénomène en solution sulfurique, et il a constaté :

- 1° Une notable influence de la lumière sur le mode d'action de certains catalysants, due plus particulièrement aux rayons actiniques ;
- 2° Une action de la température, tantôt accélératrice, tantôt retardatrice ;
- 3° Un accroissement d'effet avec la concentration du catalysant.

F.-H. GETMANN. — Viscosité et volume ionique. — P. 577.

Il a été démontré par l'auteur ⁽¹⁾ que l'ion potassium agit comme s'il augmentait la viscosité de l'eau. Depuis, Jones et Veazey ⁽²⁾ ont proposé une explication basée sur le volume des ions. Pour vérifier cette relation possible entre le volume atomique et la viscosité, on a déterminé la viscosité de solutions également dissociées. Dans les cas où la fraction non dissociée est faible, la viscosité est une fonction linéaire du volume atomique du cation. Il est plus difficile d'établir la part d'action des molécules non dissociées quand elles deviennent plus abondantes.

J. DUCLAUX. — La coagulation du sulfure d'arsenic par le chlorure de baryum. — P. 592.

Expériences en contradiction avec les résultats et les théories de Whitney et Ober d'après lesquelles dans l'action du chlorure de baryum sur le sulfure d'arsenic, il y aurait absorption de la base et mise en liberté de l'acide. Il y a d'après l'auteur non pas mise en liberté de H^2S , mais bien production d'acide arsénieux.

C. MARIE. — Sur l'oxydabilité du platine. — P. 596.

On lit dans les traités généraux que le platine est inoxydable. Cependant de nombreux auteurs ont été conduits à admettre l'oxydabilité du platine dans certaines conditions.

Des recherches spécialement dirigées pour étudier ce phénomène

⁽¹⁾ *J. de Phys.*, 4^e série, t. VII, p. 915 ; 1908.

⁽²⁾ *Am. Chem. J.*, XXVII, 403.

ont montré que le platine est oxydé quand il est employé comme anode dans des solutions diverses. Il y a augmentation de poids du fil employé et diminution quand on traite ce fil par $\text{HCl} + \text{KI}$ qui dissout l'oxyde formé. Cette oxydabilité a été également mise en évidence par un grand nombre d'oxydants chimiques en solution.

OTTO SCHEUER. — Appareils pour la détermination du point de congélation des mélanges. — P. 620.

Description de deux appareils qui sont des modifications du cryoscope de Beckmann ; l'un à agitateur vertical, l'autre à agitateur rotatif, constitué par le thermomètre lui-même muni d'ailettes et dont la mobilité est obtenue en utilisant une fermeture hermétique au mercure ou aux huiles lourdes.

Н.А. ГУЙЕ. — Les expériences du professeur Landolt sur la loi de Lavoisier. — Revue. — P. 625.

E. BRINER et E. CARDOSO. — Recherches sur la liquéfaction et la compressibilité des mélanges gazeux. Étude particulière du cas où le mélange donne lieu à une combinaison. — P. 641.

Le critérium indiquant s'il y a combinaison est la liquéfaction du système sans augmentation de pression, à toutes les températures inférieures à la température critique.

On a mesuré et comparé les compressibilités, les tensions de vapeur, les températures et les pressions critiques des constituants et de leurs mélanges en proportions variées. L'oxyde de méthyle a été étudié successivement mélangé avec CO_2 , C_2H_4 , AzO , SO_2 ; ses constantes critiques déterminées avec soin sont $t_c = 127^\circ, 1$, $p_c = 53,0$ atmosphères. Seul le mélange $\text{SO}_2 + (\text{CH}_3)_2\text{O}$ donne une combinaison.

H. LINDEN. — Influence de la température sur l'énergie interne et l'énergie libre des dissociations électrolytiques des acides et des bases faibles. — P. 681.

Il a fallu chercher une formule qui permet de calculer la valeur de $U = f(T)$ (chaleur de dissociation) dans de grands intervalles de température. Les meilleurs résultats ont été obtenus au moyen d'une équation de la forme $U = a + bT$. Pour l'ammoniaque, a et b étant calculés d'après des données expérimentales entre 10 et 50° , on a pu

extrapoler jusqu'à 0 et 350° et obtenir des valeurs qui coïncident bien avec les nombres obtenus directement par Noyes.

Au moyen de cette formule combinée avec les équations déjà connues, on a calculé l'énergie interne et le travail maximum mis en jeu dans les dissolutions et neutralisations d'un grand nombre d'acides et de bases faibles, ainsi que les coefficients de température.

P. DUTOIT et H. DUPERTHUIS. — Chaleurs de dissociation de quelques électrolytes dans des dissolvants organiques. — P. 699.

De recherches précédentes auxquelles l'auteur a collaboré il résulte que, en employant des électrodes larges non platinées, en évitant l'action de la lumière et en étudiant des dilutions suffisamment grandes la conductibilité moléculaire tend vers une limite et la dissociation suit les lois d'Ostwald et de Kohlraush. L'auteur a étudié plus spécialement ici l'action de la température, mais il a obtenu des résultats différents de ceux de Walden ⁽¹⁾, ce qui s'expliquerait par les dilutions trop faibles employées par ce dernier. La loi d'Ostwald n'est en effet vérifiée que pour des dilutions à partir de $v = 800$ ou 4.000 suivant les cas.

Les chaleurs de dissociation calculées par la formule de Van t'Hoff-Arrhenius, lorsque $\frac{\alpha^2}{1 - \alpha}$ s'est montré suffisamment constant aux différentes températures, montrent que cette quantité est loin d'être constante pour un même sel (NaI) dans les différents solvants, peut même changer de sens, et qu'elle varie avec la température.

Il est nécessaire d'admettre que la chaleur de formation d'un sel à partir de ses ions est la somme de plusieurs effets thermiques, qui, dans l'hypothèse de la combinaison des ions et des molécules salines avec le dissolvant, seraient les chaleurs de « solvation ».

(1) *Zeit f. phys. Chemie*, t. LIX, p. 192 ; 1907.

P. DUTOIT et H. DUPERTHUIS. — Viscosités et conductibilités limites. — P. 726.

L'influence incontestée de la viscosité sur la conductibilité limite des électrolytes dans les différents dissolvants, et dont Jones ⁽¹⁾ a donné récemment une étude très complète, avait conduit à chercher entre ces deux quantités la relation $\eta\mu_{\infty} = \text{const.}$ Walden l'admet dans un grand nombre de cas. Il y a cependant des exceptions, et les valeurs obtenues, en se servant des résultats cités dans le mémoire précédent, et de déterminations directes de la viscosité sur les dissolvants eux-mêmes qui avaient été employés, montre que le produit $\eta\mu_{\infty}$ varie avec t et avec les dissolvants et surtout ne tend pas vers une limite lorsque la température s'élève.

Il semblerait plutôt tendre vers une limite à basse température, ce qui conduit à admettre une augmentation des relations entre l'ion et le dissolvant, conclusion semblable à celle qu'avait déjà indiquée l'étude des chaleurs de dissociation.

PH.-A. GUYE et G. FLUSS. — Étude expérimentale sur la détermination directe du poids atomique du chlore par rapport à l'oxygène. — P. 732.

Les méthodes physico-chimiques de déterminations des poids atomiques ont, en dehors de l'intérêt qu'elles présentent, mis en évidence les imperfections des méthodes indirectes et montré que les méthodes directes donnaient des valeurs généralement plus exactes.

Les recherches récentes ayant modifié légèrement la valeur du poids atomique de l'argent, la correction doit porter sur les poids atomiques des nombreux éléments dont le poids atomique a été relié à celui de ce dernier. Le chlore est de ce nombre.

Les auteurs ont alors cherché une méthode de détermination directe et employé pour cela le chlorure de nitrosyle, préparé très pur par distillation fractionnée, et dont on a pu fixer complètement les éléments en absorbant le chlore par l'argent en poudre fine répandue sur de la laine de verre, l'oxygène par le cuivre également très divisé, et l'azote par le calcium.

(1) JONES, *Conductivity and viscosity in mixed solvents*. Washington, 1907.

On a trouvé la valeur 35,466 pour le poids atomique du chlore; les mêmes expériences ont donné, pour celui de l'azote, 14,006, valeur très voisine du nombre 14,01 récemment admis par M. Guye.

C. ROY.