

N° D'ORDRE :
62

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE LILLE

POUR OBTENIR LE

GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. CORDONNIER Robert

Assistant de physique

Faculté des Sciences de Lille

1^{re} THÈSE

**Étude du pouvoir rotatoire
et du dichroïsme circulaire magnétiques
de quelques solutions salines**

2^{me} THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 8 Juillet 1939 devant la Commission d'Examen

Président : M. BRUIAT.

Examineurs } MM. CAU,
FRANÇOIS.

Imprimerie G. SAUTAI
46, Rue Gauthier-de-Châtillon, 46
LILLE

1939

**Etude du pouvoir rotatoire
et du dichroïsme circulaire magnétiques
de quelques solutions salines**

N° D'ORDRE :
62

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE LILLE

POUR OBTENIR LE

GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. CORDONNIER Robert

Assistant de physique

Faculté des Sciences de Lille

1^{re} THÈSE

**Étude du pouvoir rotatoire
et du dichroïsme circulaire magnétiques
de quelques solutions salines**

2^{me} THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 8 Juillet 1939 devant la Commission d'Examen

Président : M. BRUHAT.

Examineurs { MM. CAU,
FRANÇOIS.

Imprimerie G. SAUTAI
46, Rue Gauthier-de-Châtillon, 46
LILLE

1939

UNIVERSITÉ DE LILLE

FACULTE DES SCIENCES

Doyen : M. MAIGE Professeur de Botanique générale et appliquée

Assesseur : M. PRUVOST, Professeur de Géologie et Minéralogie

Professeurs honoraires : MM. CHATELET, BARROIS, BRUHAT, FOSSE, PASCAL, PAUTHENIER, BEGHIN, CHAZY, PARISELLE, FLEURY, SWYNGHEDAUW, MALAQUIN, JOUNIAUX, BERTRAND, CHAUDRON

Maitre de conférences honoraire : M. QUINET.

Professeurs :

MM. GAMBIER, Calcul différentiel et intégral.
LERICHE, Géologie générale et géographie physique.
DEHORNE, Zoologie générale et appliquée.
KAMPÉ DE FÉRIET, Mécanique des fluides.
CHAPELON, Analyse supérieure et calcul des probabilités.
GALLISSOT, Mathématiques appliquées et Astronomie.
CAU, Physique générale.
LAMBREY, Radiotélégraphie.
MAZET, Mécanique rationnelle et mécanique expérimentale.
DOLLE, Hydrogéologie, Hygiène de l'eau et du sol.
DUPARQUE, Pétrographie générale et appliquée.
ROUELLE, Physique et Electricité industrielles.
LEFEBVRE, Chimie appliquée et Chimie de la Houille.
HOCQUETTE, Biologie végétale et agricole.
WIEMANN, Chimie générale et chimie organique.

Professeurs sans chaire :

FRANÇOIS, Chimie générale.
DECARRIÈRE, Chimie générale.

Maitres de Conférences :

MARTINOT LAGARDE, Mécanique des fluides.
HEIM, DE BALSAC, Zoologie.
LAINE, Physique.
ROIG, Physique.
CORSIN, Paléobotanique et paléontologie houillère.

Chargé de cours :

DUTERTRE, Géologie générale et géographie physique.

Chef du Secrétariat : M^{lle} BLANCARD DE LERY.

A LA MEMOIRE DE MES PARENTS

A LA MEMOIRE DE MES FRERES JEAN ET MAURICE

Morts au Champ d'Honneur

AUX MIENS

A MES MAITRES



Introduction

L'étude expérimentale du dichroïsme circulaire magnétique des corps colorés, qu'on ne peut séparer de celle de leur dispersion rotatoire magnétique. ne date que d'une dizaine d'années. L'existence de ce phénomène avait cependant été prévue, dès 1896, par A. Cotton et elle a fait l'objet d'un nombre assez considérable de travaux dont on trouvera la bibliographie détaillée dans la thèse de M. Schérer (1).

Ce dernier reprit, vers 1930 au laboratoire de l'électro-aimant de Bellevue, les travaux de Roberts (2) sur les solutions de sels de cobalt. Il parvint à étudier complètement la large bande d'absorption que possède, dans le spectre visible, une solution de chlorure de cobalt et donna, en 1932, les courbes entières de dispersion rotatoire et de dichroïsme circulaire magnétiques de cette solution. Les résultats confirmaient en tout point, les prévisions de Cotton.

A la suite de cette publication, nous fûmes amené à confronter les résultats de ces mesures à ceux que, de notre côté, nous avons obtenus, en 1929-30, avec des

(1) M. Schérer - *Thèse Paris 1934* - Sur les propriétés magnéto-optiques des liquides - Application à l'analyse des carbures d'hydrogène

(2) Richards (C. E.) et Roberts (R. W.) - *Philosophical Magazine* (1927), 3, p. 68.

solutions aqueuses de sulfate de cobalt en utilisant l'électro-aimant type Weiss de la Faculté des Sciences de Lille (nos résultats n'avaient pas été publiés). L'accord se révéla satisfaisant. Nous reprîmes alors à Bellevue, en collaboration avec l'auteur précédent, les mesures faites à Lille. Cette circonstance nous permit de comparer les possibilités relatives qu'offraient les deux appareillages et de constater que, pour ce genre de travaux, notre électro-aimant n'était pas trop inférieur à celui de Bellevue. Nous décidâmes donc de continuer nos recherches.

Les mesures que nous rapportons au chapitre III concernent des solutions aqueuses ou alcooliques de sels ferriques ou cobalteux et diverses solutions colorées contenant des ions complexes. L'étude des propriétés magnéto-optiques de ces milieux est liée assez étroitement à celle des propriétés magnétiques des ions. Les résultats récents acquis dans ce dernier domaine ont révélé que la plupart des ions peuvent, sous des influences diverses, prendre plusieurs valeurs du moment magnétique. Il en résulte que les propriétés magnétiques de solutions faites à partir d'un même sel peuvent être, parfois, très différentes. Il était donc indiqué de rechercher les effets produits sur la dispersion rotatoire ou le dichroïsme circulaire magnétiques par les variations de concentration ou par l'emploi de solvants différents. De nombreux facteurs peuvent intervenir dans l'interprétation des résultats : dissociation électrolytique, associations de molécules ou formation de complexes, variations de l'acidité du milieu, hydrolyse etc. Nous essayons, pour chaque cas particulier, d'en distinguer l'importance relative en nous aidant des résultats de travaux qui nous ont paru fournir quelque précision sur la constitution complexe de ces milieux.

Les modifications des propriétés magnéto-optiques doivent s'accompagner de modifications du spectre d'absorption ; il est intéressant de relever les courbes de densité optique. C'est ce que nous avons fait dans la plupart des cas.

Lorsque les anomalies proviennent du cation, l'interprétation des mesures exige la connaissance des résultats relatifs à l'anion.

Au moment où nous avons entrepris nos travaux, on ne trouvait guère de mesures satisfaisantes quant au pouvoir rotatoire magnétique des anions. Nous dûmes donc en faire.

Depuis cette époque, des travaux plus étendus et plus précis que les nôtres ont été entrepris sur ce sujet par de Mallemann et ses collaborateurs (1). Sans prétendre comparer nos résultats à ceux précités nous les rapportons néanmoins au chapitre II parcequ'ils offrent l'avantage d'avoir été obtenus dans les conditions mêmes où nous avons réalisé nos mesures sur les différents sels colorés et de nous fournir ainsi directement les rotations à attribuer aux anions. L'accord de nos résultats avec ceux déduits par le calcul, des nombres indiqués par de Mallemann pour la longueur d'onde 578 m μ est satisfaisant. Nous en concluons, en accord avec cet auteur, que, pour des solutions pas trop concentrées, on peut appliquer la loi de Verdet pour définir les pouvoirs rotatoires ioniques. L'étude particulière de l'ion cobalt dont la dispersion rotatoire magnétique est anormale, vient à l'appui de cette conclusion : les diverses courbes de dispersion de l'ion, obtenues à partir de trois sels différents, sont, en effet, assez voisines.

La dernière partie de notre travail (chap. IV) est une étude comparative de la rotation naturelle et de la rotation magnétique de quelques solutions actives colorées. Elle révèle l'indépendance complète des deux phénomènes. L'absence de dichroïsme circulaire magnétique n'a malheureusement pas permis de développer les recherches dans ce sens.

(1) Bull. de la Société française de Phys. 1939, 428 p. 31 S

— — — — 1938, 412 p. 13 S.

— — — — 1930, 299 p. 144 S

Congrès international d'Electricité - Paris 1932 - Rapport n° 31 p. 472.

★★

Il nous est particulièrement agréable, en terminant ce travail, d'exprimer nos sentiments de vive reconnaissance à tous les Maîtres qui ont bien voulu nous apporter leur aide.

M. le Professeur Cotton nous a, en mainte circonstance, témoigné la plus grande bienveillance. Il consentit à nous accueillir, en 1933, au Laboratoire de l'Electro-aimant de Bellevue et, par la suite, s'intéressa fréquemment à nos recherches. Nous le prions de trouver ici l'expression de notre bien respectueuse gratitude.

M. Bruhat nous suggéra le sujet de ce travail et ne cessa de nous prodiguer ses conseils éclairés, même après son éloignement de Lille. Nous gardons un souvenir inoubliable des années où nous eûmes, à Lille, l'honneur d'être le collaborateur de ce Maître distingué qui sut nous inspirer la passion du laboratoire. Nous sommes heureux de pouvoir lui donner cette marque de notre profond attachement.

MM. les Professeurs Pauthenier et Fleury ne nous ont pas ménagé leurs encouragements et leurs avis nous ont permis de surmonter bien des difficultés. Nous leur en exprimons toute notre gratitude et les assurons de notre bien respectueux souvenir.

Nous dûmes, bien des fois, faire appel à la Science approfondie de notre Maître, M. Cau, Directeur de l'Institut de Physique, dont la compétence toute particulière nous a été du plus grand secours. En le remerciant très sincèrement de sa grande obligeance, nous prions notre Directeur de croire à nos sentiments de profonde reconnaissance.

M. François, Professeur de chimie générale, et Mlle Delwaille, assistante, ont bien voulu effectuer pour nous de nombreux dosages qui, infailliblement, nous eussent embarrassé. Nous les remercions vivement des soins qu'ils ont apportés à l'obtention des résultats importants pour notre travail.

Nous tenons enfin à dire à notre Collègue M. Schérer l'excellent souvenir que nous a laissé notre brève mais bien amicale collaboration au laboratoire de Bellevue.

CHAPITRE I

Dispositif expérimental

I. — Mesures polarimétriques

SOURCES DE LUMIÈRE. — L'étude de la dispersion rotatoire magnétique et du dichroïsme exige l'emploi de sources monochromatiques ou quasi-monochromatiques dont les longueurs d'onde soient réparties dans toute l'étendue du spectre.

Le nombre des sources de lumières monochromatiques utilisables est assez restreint en raison de la nécessité d'obtenir une brillance élevée, en particulier pour les mesures sur les corps absorbants.

D'après Tücker mann et Chaumont, la précision des pointés polarimétriques exécutés avec un angle de pénombre convenablement choisi comporte une erreur absolue possible ε donnée par la formule :

$$\varepsilon = \frac{1}{4} \cdot \frac{1}{\sqrt{E_0}} \cdot \frac{\Delta E}{E}$$

où E représente l'éclairement moyen des images rétinienne, E_0 leur éclairement après suppression de l'analyseur et ΔE la plus petite différence d'éclairement perceptible à l'œil. On voit que ε est d'autant plus petit que E_0 (qui dépend de la brillance de la source) est plus grand. Cette condition ne permet guère que l'emploi d'un arc au mercure ou d'un arc au sodium. Mais pour les corps présentant des bandes d'absorption assez étroites il faut pouvoir choisir à peu près arbitrairement la longueur d'onde.

C'est pourquoi nous avons utilisé à peu près constamment pour nos mesures des bandes étroites du spectre d'un arc au charbon, autorégulateur, à régime poussé (charbon positif de diamètre 15 ^m , source de courant continu de f. c. m. 120 volts, intensité d'environ 20 ampères).

Chaque fois que cela fut possible nous avons contrôlé nos résultats au moyen des radiations jaune, verte et bleue d'un arc au mercure Gallois à grande brillance. Dans les deux cas le séparateur de radiations était un monochromateur Bruhat grand modèle.

Monochromateur. — Il comporte un dispositif auto-collimateur. L'objectif est un miroir sphérique de rayon de courbure 2,86 mètre et de diamètre d'ouverture 9 centimètres. Le miroir en verre épais est argenté sur sa face antérieure. Dans son plan focal se trouve la fente d'entrée F, sur laquelle on forme l'image de la source au moyen d'une lentille d'ouverture appropriée.

L'organe dispersif est un train de prismes en flint dont les faces carrées, ont 8 ^m de côté. Deux de ces prismes ont des angles de 60° , le troisième un angle de 30° avec face extrême réfléchissante. Le faisceau lumineux traverse donc à nouveau les prismes et la dispersion à la sortie est celle que produirait un train de cinq prismes de 60° dans un spectroscope ordinaire.

Un dispositif mécanique de commande des prismes permet de les faire tourner de façon à les amener simultanément au minimum de déviation pour une lumière déterminée. Le faisceau, repris par le miroir, est renvoyé sur la fente de

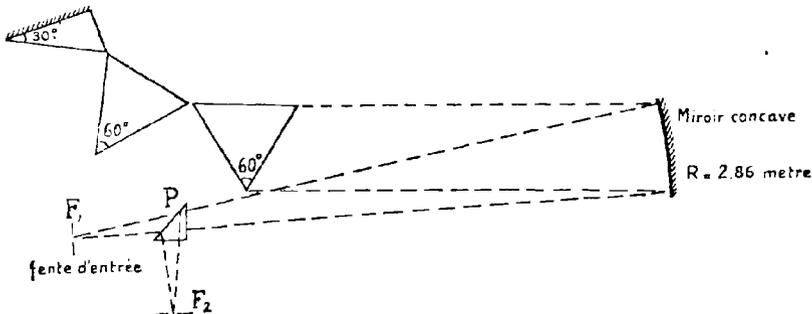


SCHÉMA DU MONOCHROMATEUR

sortie F_2 au moyen d'un petit prisme P à réflexion totale placé un peu au-dessus de F_1 .

La pureté spectrale de la lumière utilisée dépend de la largeur de la fente F_2 . L'expression de la largeur $\Delta \lambda$ de la bande spectrale sortant du monochromateur est (1) :

$$\Delta \lambda = \frac{d_1 + d_2}{D \frac{d I}{d \lambda}},$$

où d_1 représente la largeur de F_1 , d_2 celle de la Fente F_2 et D leur distance au miroir. I est l'angle d'émergence et $\frac{d I}{d \lambda}$ la dispersion du système de prismes.

L'expression du flux lumineux pénétrant dans le polarimètre contenant le produit $d_1 \cdot d_2$ au numérateur, ce flux est maximum en même temps que ce produit.

D'autre part, pour une valeur donnée de $\Delta \lambda$ le terme $d_1 + d_2$ est constant et le produit $d_1 \cdot d_2$ est maximum quand $d_1 = d_2$. Il y a donc lieu de donner aux fentes des largeurs égales.

Nous nous sommes placé dans ces conditions. Pour la largeur $d_1 = d_2 = 1 \text{ mm}$ adoptée pour les fentes, $\Delta \lambda$ est de l'ordre de 30 Angströms (ce que nous avons vérifié à l'aide d'un spectromètre à déviation constante). $\Delta \lambda$ varie d'ailleurs avec λ .

L'image de la fente diaphragme F_2 , de largeur 1 mm , à travers le système d'observation est, dans ces conditions, plus petite que la pupille de l'œil, ce qui est indispensable pour que les plages conservent un aspect uniforme lorsque l'œil se déplace derrière l'oculaire.

Afin d'éliminer la lumière parasite pouvant provenir de réflexions sur les faces des prismes, le polariseur est orienté de façon à fournir une vibration perpendiculaire à la direction des arêtes. En effet : l'angle de réflexion ayant une valeur voisine de celle de l'incidence brewstérienne, l'intensité de la composante de la vibration réfléchie perpendiculaire à l'arête est fortement diminuée tandis qu'elle conserve

(1) Bruhat G. *Ann. de Physique*, (1920) 13, p. 25.

à peu près la même valeur pour la composante parallèle à l'arête. Celle-ci sera arrêtée par le polariseur.

L'influence possible de la lumière parasite diffusée par la surface du miroir, est minima si l'on veille au bon état de l'argenteure et à l'absence de poussières.

Assez fréquemment, nous nous sommes assuré que les pointés faits, pour diverses longueurs d'onde, en adjoignant au monochromateur des écrans colorés appropriés ou en supprimant ceux-ci, ne présentaient que des écarts prévus dans la discussion de la précision.

POLARIMÈTRE. — Nous rappellerons brièvement les résultats essentiels de l'étude faite par divers auteurs (1) des conditions d'établissement d'un polarimètre.

Le faisceau lumineux utilisé est défini par deux diaphragmes. L'un de ceux-ci, situé dans le plan des plages, forme, en définitive, son image sur la rétine. L'image du second diaphragme doit se faire sur la pupille de l'œil. Lorsque cette dernière image est plus grande que la pupille c'est, en réalité, le cercle dont l'image couvre la pupille qui joue le rôle de diaphragme.

Pour une source lumineuse donnée la précision des mesures polarimétriques est d'autant meilleure que l'étendue du faisceau, définie par l'expression $\frac{n^2 \cdot s \cdot s'}{D^2}$ est plus grande (s et s' étant les surfaces des diaphragmes et D leur distance, n indice du milieu). Au facteur e_0 près (e_0 étant la brillance de l'image définitive de la source) cette étendue représente le flux lumineux utile.

Comme le polarimètre est associé au séparateur de radiations il faut obtenir, par un dispositif approprié, que les images des deux diaphragmes existant dans le séparateur de radiations coïncident avec ceux du polarimètre. De cette façon on utilise tout le flux lumineux.

Calculs d'établissement du polarimètre. — La solution de cette question est subordonnée, d'une part, aux conditions

(1) Voir Chaumont, *Thèse de doctorat*, Paris 1914. *Ann. de Physique IV*, 1915 page 101.

de distance minima entre les appareils imposées par la présence de l'électro-aimant et, d'autre part, à l'obligation d'obtenir un faisceau lumineux dont aucun rayon ne soit arrêté par un diaphragme quelconque et ne présente d'inclinaison trop grande sur le rayon moyen du faisceau. En outre, pour éviter les biréfringences accidentelles, il faut s'astreindre à n'interposer aucune lentille sur le trajet de la lumière polarisée.

Données du problème. — La longueur de l'électro-aimant est de 1,40 mètre. Les pièces polaires comportent des trous dont le diamètre à l'entrefer est 1 centimètre. Les prismes de Glazebrook, polariseur et analyseur, ont une section rectangulaire de côtés 15 et 12 millimètres environ. Nous avons, pour les calculs, admis les valeurs suivantes :

Diamètre utile du miroir du monochromateur $d = 8$ cm ; c'est sensiblement celui du cercle circonscrit ou rectangle représentant la section droite du faisceau de lumière parallèle, de longueur d'onde utilisée, sortant du train de prismes et rencontrant le miroir ;

Ouverture de la fente F_2 de sortie $d' = 1$ μ m. (hauteur 1,5 μ m)

Distance de cette fente au miroir $D = 143$ μ m.

La quantité $\frac{d \cdot d'}{D}$ est alors égale à $\frac{0,8}{143}$ soit 0,0056.

Elle doit, de même que l'étendue du faisceau, se conserver d'un milieu à l'autre.

Diamètre du diaphragme sur les plages $p = 1$ μ m.

a) *Calcul du faisceau dans le polarimètre.* — Pour l'ensemble constitué par le monochromateur et le polarimètre il se présente trois diaphragmes qui sont : le miroir M du monochromateur, la fente diaphragme de sortie F_2 de ce dernier et le diaphragme sur les plages. Il faut faire nécessairement l'image du miroir sur les plages et obtenir le passage facile du faisceau à travers les trous des pièces polaires. Il est alors naturel de chercher à placer le second diaphragme du polarimètre aussi près que possible de l'entrefer. Soit e le diamètre de ce second diaphragme et X

sa distance au diaphragme p situé dans le plan des plages. La longueur de l'électro-aimant étant 1,40 m, pour disposer sans difficulté le polariseur et l'analyseur (ce dernier étant lui-même précédé d'un dispositif à escamotage pour une lame quart-d'onde) nous adoptons pour valeur de la distance Δ entre ceux-ci 1,80 mètre.

En faisant $X = 90 \text{ ‰}$, soit $\frac{\Delta}{2}$, le diamètre e , donné

par l'expression $\frac{e \cdot p}{X} = 0,0056$ prend la valeur 0,504 ‰.

Il est facile de voir, en raison de la valeur 1 ‰ adoptée pour p que le faisceau ne pourra pas passer dans le polariseur. Nous sommes donc amené, tout en conservant la même valeur pour p , à rapprocher le second diaphragme du polariseur.

Le parallélisme approché du faisceau est défini par l'angle β (voir fig.) qui vaut $\beta = \frac{e + p}{2 X}$. Si l'on veut

que le faisceau traverse le polariseur (plus petite dimension : 12 $\frac{m}{m}$), situé à distance $\Delta = 180 \text{ ‰}$ de l'analyseur il faut que l'on ait :

$$\beta \cdot \Delta = \frac{\delta + p}{2} \quad \text{c'est-à-dire} \quad \frac{e + p}{2 X} = \frac{\delta + p}{2 \Delta}$$

d'où :

$$\frac{p}{X} = \frac{\delta + p}{\Delta} - \frac{e}{X} = \frac{1,2 + 1}{180} = 0,0056,$$

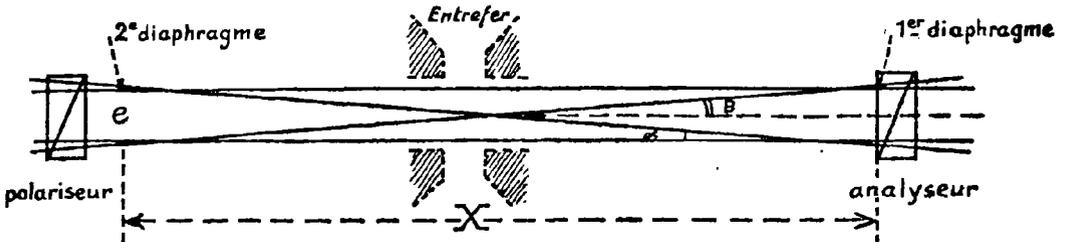
ce qui fournit :

$$p = 0,0066 \cdot X \quad \text{et} \quad X = 151 \text{ ‰}.$$

Alors $e = \alpha \cdot X = 0,85 \text{ ‰}$. (en remarquant que la valeur numérique de α est 0,0056). Le second diaphragme est donc à 151 centimètres de l'analyseur et la valeur de e permet le passage de la lumière à travers le polariseur. Dans ces conditions le parallélisme du faisceau est défini par

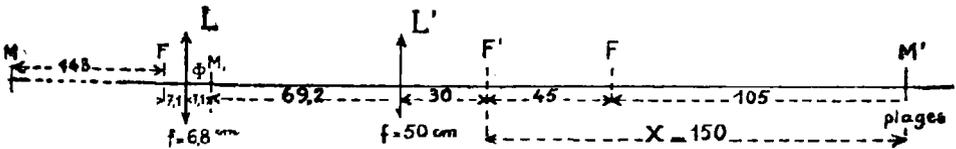
l'angle $\beta = \frac{e + p}{2 X}$ valant sensiblement 1/150 de radian

ou environ 20 minutes. Cette valeur est nettement inférieure à celle de 50 minutes, indiquée par Schulz, pour laquelle les erreurs relatives restent inférieures à 1/1000(1).



b) *Calcul du train de lentilles.* — Le faisceau polarimétrique étant déterminé, il reste à calculer le train de lentilles.

Nous adoptons pour X la valeur : 150 ‰. Le système optique doit donner du miroir M et de la fente F des images situées respectivement sur M' et F' (distances indiquées sur le schéma ci-dessous).



Nous imposons arbitrairement à la lentille L' de se trouver contre le polariseur à une distance de 30 ‰ de F'. Le calcul a été fait pour diverses valeurs attribuées à la distance focale de L'. Nous reproduisons celui relatif à la valeur $f = 50$ ‰ adoptée finalement et conduisant à des dimensions raisonnables des éléments du montage.

En allant de droite à gauche sur la figure, le conjugué M_1 de M' donné par L' est à 69,2 ‰ de L'. Comme le diamètre de M' est 1 ‰ celui de M_1 est 0,38 ‰. La lentille L doit donner de M_1 l'image M. Le grandissement est $\frac{0,38}{8}$ ou

0,0475. Il est égal à $\frac{\Phi M_1}{f}$, f étant la distance focale de L.

(1) Schulz-Physikalische Zeitschrift, 21, 1920, p. 33.

De même l'image F_1 de F' fournie par L' est à 75 % à droite de L' . La largeur de F' est 0,85 %, celle de F_1 est 2,125 %. La lentille L doit donner de F_1 l'image F de dimension 0,1 %. Le grandissement est $\frac{2,125}{0,1}$ ou 21,25.

Il est égal à $\frac{\Phi F_1}{f}$.

On a donc :

$$\frac{\Phi F_1}{f} = \frac{\Phi M_1}{f} = \frac{M_1 F_1}{f} = 21,25 - 0,0475 = 21,20$$

Comme $M_1 F_1 = 144,2$ % on en tire : $f = 6,8$ %

Alors $\Phi M_1 = 6,8 \times 0,0475 = 0,32$ %

$L M_1 = 7,12$ %

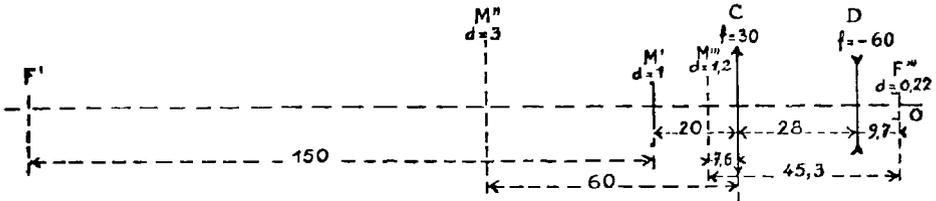
$F L = 6,8 + 0,32 = 7,12$ %.

En résumé les deux lentilles utilisées ont respectivement pour distance focale 6,8 et 50 %. Elles sont à une distance de 76,32 % l'une de l'autre et la fente de sortie du monochromateur est à 7,12 % de la première lentille.

Avec ces valeurs le montage a pu être réalisé aisément dans la salle où se trouve l'électro-aimant. Les distances focales n'étant pas trop petites la stabilité est bonne. Toutefois pour pouvoir remédier facilement aux légers dérèglages qui pourraient se produire par suite de vibrations ou de chocs, les lentilles sont montées sur trépied à vis calantes et crémaillère.

Dispositif d'observation. — Il faut obtenir une image définitive des plages située dans les limites de vision distincte, et vue sous un diamètre apparent convenable. En raison des principes exposés précédemment l'œil se placera au point où se forme l'image du 1^{er} diaphragme F . Le schéma ci-après donne toutes indications utiles sur le dispositif adopté : la lentille convergente C ($f = 30$ %) est placée à 20 % de M' dont elle donne l'image virtuelle M'' à 60 % de C . La lentille D ($f = -60$ %) donne l'image définitive des plages en M''' à 45,3 % de l'œil placé à l'ocillon O (image de F).

Le diamètre apparent des plages est $1^{\circ}5$, valeur un peu supérieure à la valeur optima de 1° indiquée par Chaumont.



L'image F''' de F' , qui se forme sur la pupille de l'œil, a une largeur de $0,22 \text{ } \mu\text{m}$ plus petite que le diamètre de celle-ci. La distance d'environ $45 \text{ } \mu\text{m}$ du cercle gradué à l'observateur permet la manœuvre facile des boutons de commande.

Polariseur et analyseur. — Ce sont des prismes de Glazebrook (section rectangulaire de côtés 15 et $12 \text{ } \mu\text{m}$), montés sur cercles divisés en demi-degrés avec verniers permettant d'apprécier la minute.

Le prisme de Lippich de l'analyseur est porté par une bonnette spéciale munie d'un index se déplaçant sur un secteur gradué en degrés.

On peut évaluer l'angle de pénombre au $1/4$ degré près, précision très suffisante.

Les éclaircissements des deux plages ont pour expressions, avec les notations indiquées ci-dessous :

$$E_1 = k_1 \cdot E_0 \cdot \sin^2 \alpha_1$$

$$E_2 = k_1 \cdot k_2 \cdot E_0 \sin^2 \alpha_2 \cdot \cos^2 2\phi ;$$

E_0 = éclaircissement en l'absence de l'analyseur ; k_1 et k_2 coefficients de transmission des prismes de Glazebrook et de Lippich ; α_1 et α_2 , angles que forme avec les sections principales des deux prismes la vibration rectiligne incidente ; 2ϕ , angle des sections principales des deux prismes = $|\alpha_1 - \alpha_2|$

L'éclaircissement E_1 correspond à la seule traversée du prisme de Glazebrook, l'éclaircissement E_2 à celle du prisme de Lippich suivi du prisme de Glazebrook.

Pour l'égalité des éclaircissements les relations donnent :

$$\sin^2 \alpha_1 = k_2 \cdot \sin^2 \alpha_2 \cdot \cos^2 2\phi$$

Les pertes de lumière, pouvant atteindre 8 %, dues aux réflexions sur les faces du prisme de Lippich, font que $k_2 < 1$.

$\cos^2 2\phi$ est aussi inférieur à 1 mais assez voisin : quand l'angle de pénombre est de 6° , valeur déjà forte, $\cos^2 2\phi$ vaut sensiblement $1 - 4\phi^2$ soit 0,99. Il en résulte qu'à l'égalité d'éclairement les angles α_1 et α_2 ne sont pas égaux, c'est-à-dire que la vibration pointée par l'analyseur n'est pas bissectrice de l'angle formé par les directions des vibrations que pointent séparément les prismes de Lippich et de Glazebrook. Cette direction de vibration pointée par l'analyseur dépend de k_2 qui peut changer avec la longueur d'onde et de la valeur de l'angle 2ϕ de pénombre.

Dans le cas général de mesures obtenues par différence (inversion du champ magnétique) la remarque précédente n'entraîne pas de correction. Il n'en est plus de même si l'on veut pointer le zéro qui peut varier avec ϕ et la longueur d'onde.

Ce qui vient d'être dit pour une vibration rectiligne reste valable pour une vibration elliptique aplatie, cas fréquent au cours de ce travail. Toutefois il peut alors s'introduire l'erreur provenant de ce que l'angle que fait la position de l'analyseur avec le grand axe de la vibration pointée dépend de l'ellipticité de cette dernière. Tückermann a montré que cette erreur est proportionnelle au carré de l'ellipticité. Par inversion du champ le signe de l'erreur correspondante ne change pas avec celui de l'ellipticité. Ce mode opératoire l'élimine donc.

Lame quart d'onde. — La lame utilisée a été obtenue par clivage d'une lame de mica. L'observation, à l'appareil de Norremberg, des teintes des divers échantillons permet de déterminer approximativement le retard auquel ils correspondent. La mesure exacte de la longueur d'onde correspondant à la différence de phase $\pi : 2$ est faite par la méthode classique du compensateur de Babinet. Nous avons conservé la lame quart d'onde exact pour $\lambda = 0,54 \mu$.

Nous n'avons pas eu à mesurer d'ellipticités supérieures à trente minutes, circonstance qui nous a permis d'utiliser

une méthode dérivée de celle de de Sénarmont et ne nécessitant l'emploi que d'un seul quart-d'onde. D'ailleurs, pourvu que la rotation due à la substance soit compensée, le quart-d'onde peut servir dans un domaine spectral étendu et, de toute façon, la correction résultant de son inexactitude peut être faite facilement (1)

Le principe de la méthode est le suivant :

a) *Réglage préliminaire.* — Le quart d'onde étant enlevé, on pointe avec l'analyseur la vibration rectiligne O P fournie par le polariseur.

On replace le quart d'onde et on le fait tourner dans son plan de façon à amener son axe lent à se trouver approximativement parallèle à O P (opération possible puisque l'on a déterminé au préalable la direction de cet axe). On tourne légèrement le quart d'onde jusqu'à l'obtention de l'égalité d'éclairement des plages. Son axe est alors parallèle à O P.

b) *Mode opératoire dans la mesure.* — Quand on établit le champ on obtient à la sortie de la cuve polarimétrique une vibration elliptique aplatie (seul cas que nous ayons à considérer) dont le grand axe fait, avec O P, un angle α . Le quart-d'onde étant escamoté on mesure cet angle puis on fait subir au polariseur la rotation compensatrice — α , ce qui ramène la direction du grand axe de l'ellipse en coïncidence avec celle de l'axe lent du quart-d'onde. Ce dernier restitue une vibration rectiligne et l'on sait que la rotation à faire subir à l'analyseur pour retrouver l'égalité d'éclairement des plages représente, au signe près, la valeur de l'ellipticité.

Causes d'erreur. — a) Inexactitude du quart-d'onde. Pour le mica le retard produit par la lame varie, approximativement, en raison inverse de la longueur d'onde. Les radiations extrêmes utilisées sont $0,436 \mu$ et $0,650 \mu$. Le quart d'onde est exact pour $0,54 \mu$ et le retard pour les longueurs d'onde ci-dessus diffère de $\pi : 2$ d'une quantité ϵ

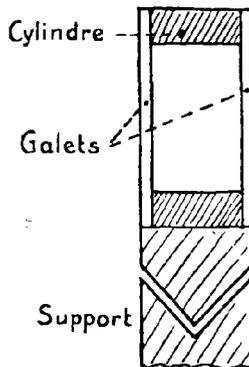
(1) Voir : Bruhat. *Traité de polarimétrie* p. 178 et 181.

de l'ordre de $90^\circ \cdot \frac{\lambda - \lambda'}{\lambda}$ (avec $\lambda = 0,54 \mu$ et $\lambda' =$
l'une des deux autres).

La quantité $\frac{\lambda - \lambda'}{\lambda}$ est, dans les deux cas voisine de
18/100 correspondant à la valeur $\varepsilon = 17^\circ$ environ. Du
fait de l'emploi, pour la mesure d'une ellipticité, d'un quart-
d'onde inexact, le grand axe de l'ellipse, au lieu de faire
avec l'axe lent du quart-d'onde un angle égal à $-\phi$, fait
avec lui un angle légèrement différent égal à $-\phi \cdot \cos \varepsilon$.
L'erreur relative qui en résulte est donc : $1 - \cos \varepsilon$ ou,
approximativement, 0,05. En raison des faibles valeurs des
ellipticités, la correction correspondante serait généralement
plus faible que les erreurs expérimentales.

b) *Réflexions sur les faces du quart-d'onde.* — La lame
est employée nue. L'influence des réflexions inférieures pou-
vant se produire sur ses faces a été étudiée par Chaumont
et Dongier. Elle ne deviendrait importante, pour les cor-
rections, que dans le cas d'ellipticités assez grandes qu'on
voudrait mesurer avec précision.

Cuve polarimétrique. — Elle se compose d'un anneau
cylindrique en verre épais, d'environ 2 mm de diamètre et de
5 mm de hauteur. Elle est fermée à ses deux extrémités par des
galets de verre d'indice 1,518, déterminé au réfractomètre
de Pulfrich. Nous nous sommes assuré que ces derniers

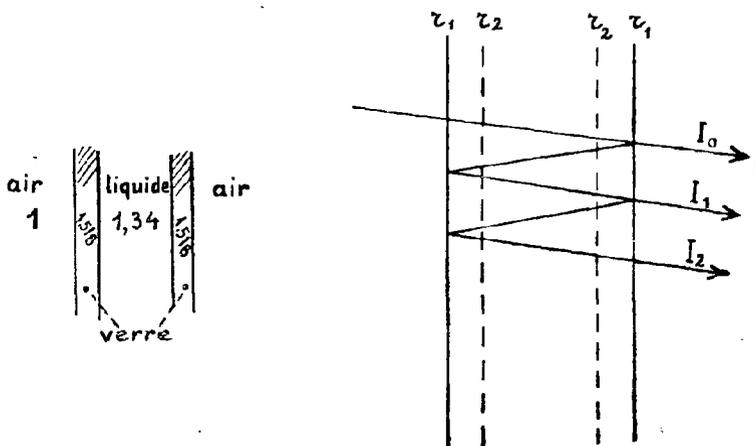


étaient exempts de trempe. Pour éviter les biréfringences par compression nous ne les avons pas serrés contre la monture. Après les avoir appliqués sur le cylindre nous les y maintenions au moyen d'un peu de cire appliquée à chaud ou, dans certains cas, avec de la gomme laque. Les surfaces étant bien dressées et propres, aucune fuite ne se produit.

La cuve est fixée sur un petit bloc de laiton taillé en V ayant son logement sur le support de la monture. Grâce à ce dispositif elle reprend exactement la même position à chaque opération. Nous indiquons plus loin le procédé de vérification employé.

Influence des réflexions intérieures sur les faces de la cuve. — Cette question a été étudiée par Voigt (1).

Au faisceau qui traverse directement la cuve se superposent ceux qui se sont réfléchis plusieurs fois, à l'intérieur de celle-ci, sur les diverses surfaces de séparation air-verre, verre-liquide. Il y a lieu de rechercher la correction à apporter, de ce fait, aux résultats des mesures.



(1) Handbüch der Elektrizität und des magnetismus. Band IV. Lieferung 2 p. 400.

Soit I_0 l'intensité du faisceau lumineux qui a traversé une seule fois la cuve. Désignons par r_1 et r_2 les pouvoirs réflecteurs des surfaces de séparation air-verre et verre-liquide. Leurs valeurs sont données par l'expression :

$$\left(\frac{n - 1}{n + 1} \right)^2 \text{ où } n \text{ représente l'indice relatif.}$$

$$\text{Alors : } r_1 = \left(\frac{0,518}{2,518} \right)^2 = 0,042$$

(avec $n = 1,518$) ;

$$r_2 = \left(\frac{0,14}{2,14} \right)^2 = 0,0042$$

(avec $n = 1,518 : 1,34 = 1,14$)

Ce dernier facteur étant petit, on peut ne tenir compte que des faisceaux réfléchis sur les faces extérieures.

L'intensité I_1 du faisceau qui a traversé trois fois la cuve est :

$$I_1 = I_0 [r_1^2 (1 - r_2)^4 K^2]$$

K étant le coefficient de transmission du liquide. Si on pose : $R = r_1^2 (1 - r_2)^4 K^2$, les intensités des divers faisceaux ayant traversé la cuve sont :

$$I_0, I_0.R, I_0.R^2, \dots, I_0.R^n$$

Soient 2β l'angle de pénombre, OA la bissectrice des vibrations que laissent passer les plages de l'analyseur, α l'erreur commise du fait des faisceaux réfléchis.

La vibration V_n du faisceau fait avec V_0 un angle $2n\rho$.

Les intensités des divers faisceaux après traversée de l'analyseur sont :

1 ^{re} plage	2 ^e plage
$I_0 \sin^2 (\beta - \alpha)$	$I_0 \sin^2 (\beta + \alpha)$
$I_1 \sin^2 (2\rho + \beta - \alpha)$	$I_1 \sin^2 (2\rho - \beta - \alpha)$
.....
$I_n \sin^2 (2n\rho + \beta - \alpha)$	$I_n \sin^2 (2n\rho - \beta - \alpha)$

L'équilibre des plages s'exprime par la condition :

$$I_0 \sum_0^{\infty} R^n \sin^2 (2 n \rho + \beta - \alpha)$$

$$= I_0 \sum_0^{\infty} R^n \sin^2 (2 n \rho - \beta - \alpha)$$

qui, par une transformation simple, donne :

$$\operatorname{Tg} 2 \alpha = \frac{\sum R^n \sin 4 n \rho}{\sum R^n \cos 4 n \rho}$$

Les deux termes sont respectivement le coefficient de j et la partie réelle de l'expression imaginaire $\sum R^n e^{jn4\rho}$

2α en est l'argument et l'on a :

$$\operatorname{Tg} 2 \alpha = \frac{R \sin 4 \rho}{1 - R \cos 4 \rho}$$

soit sensiblement $R \sin 4 \rho$ puisque le dénominateur est voisin de 1, R étant petit. En confondant 2α avec la tangente on a donc :

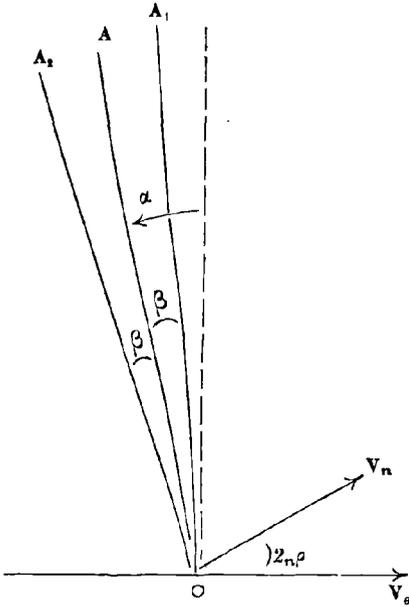
$$\alpha = \frac{R}{2} \sin 4 \rho$$

Cette formule montre que, pour une rotation de l'ordre de 10° , la correction α , évaluée en négligeant l'absorption par le liquide, est d'environ $5 \cdot 10^{-4}$ radian soit 1,7 minute environ.

L'absorption par le liquide étudié diminue l'importance des faisceaux secondaires et celle de la correction correspondante ce que montre l'existence du facteur K dans l'expression de R .

L'absorption croît en progression géométrique alors que les rotations croissent en progression arithmétique.

ELECTRO-AIMANT. — Il est du type Weiss à circulation d'eau. Les noyaux de fer doux ont un diamètre de 20 cen-



timètres. Ils sont munis de pièces polaires percées de trous ayant, à l'entrefer, un centimètre de diamètre ; la surface frontale de ces pièces a 3 centimètres de diamètre.

Comme nous avons constamment utilisé la même cuve polarimétrique, d'épaisseur utile 5 millimètres, nous avons toujours conservé à l'entrefer, la largeur de 10 millimètres suffisante pour assurer facilement la mise en place ou l'enlèvement de la cuve.

Faute de source de courant continu assez puissante, nous n'avons pu utiliser l'appareil dans les conditions normales prévues à sa construction (force électromotrice : 110 volts, courant maximum : 160 Ampères). Nous nous sommes servi de deux batteries d'accumulateurs d'une capacité de 180 Ampère-heure, de force électromotrice 36 volts, mises en parallèle. Le courant utilisé est de l'ordre de 50 Ampères. Il n'est pas nécessaire de connaître sa valeur absolue ; il suffit de s'assurer qu'il conserve une valeur constante au cours des mesures. Dans ce but, un appareil de contrôle Chauvin Arnoux est intercalé dans le circuit. Il permet de faire les lectures à 1/10 Ampère près.

En raison de la valeur élevée de la self-induction le courant ne peut être inversé brusquement. Pour retrouver facilement et rapidement la même intensité nous avons monté, en dérivation sur le rhéostat à plots de l'électro-aimant, une résistance à curseur permettant de produire de petites variations du courant lors du réglage.

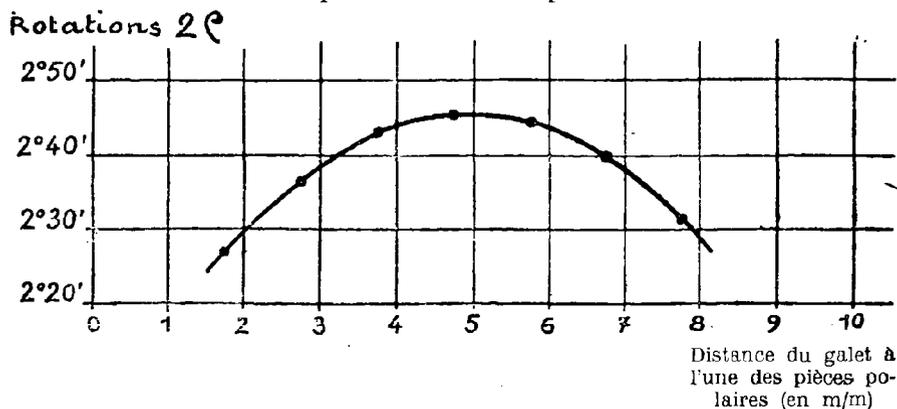
La fidélité du montage est bonne. Si les batteries d'accumulateurs sont bien chargées et si les spires, parcourues par le courant d'eau, ont atteint leur température de régime, les variations d'intensité ne dépassent guère un dixième d'Ampère. Les variations corrélatives du champ dans l'entrefer sont négligeables car on se trouve au voisinage de la saturation du fer des noyaux.

Nous nous sommes assuré de ce fait en provoquant des variations beaucoup plus fortes ; celles-ci ne correspondent qu'à des variations insensibles des rotations.

Le champ magnétique a une valeur moyenne d'environ 22,5 kilogauss, (déterminée lors d'opérations antérieures)

sa courbe de répartition dans l'entrefer, étudiée par la rotation magnétique d'un galet de flint de $1,5 \text{ } \mu\text{m}$ d'épaisseur, accuse un maximum au centre. Nous n'avons pas déterminé les valeurs absolues. Nous avons porté en ordonnées les valeurs des rotations qui leur sont proportionnelles. On constate une variation relative d'environ 12 % quand on passe du centre au bord de l'entrefer. Ce défaut d'uniformité du champ n'interviendrait comme cause d'erreurs que si l'on employait des cuves d'épaisseurs différentes ce qui n'est pas le cas.

Courbe de répartition du champ dans l'entrefer



Dispositifs accessoires. — Spectroscope. — Avant chaque mesure nous déterminons la valeur de la longueur d'onde en renvoyant le faisceau utilisé sur la fente d'un spectroscopie à vision directe gradué. Cette mesure peut-être faite à 5 ou 6 Angströms près.

Centrage de la cuve. — En raison des fréquentes manipulations qu'elle nécessite il faut pouvoir s'assurer commodément du placement convenable de la cuve dans l'entrefer.

Dans ce but nous utilisons la lentille ($f = 50 \text{ } \mu\text{m}$) placée contre le polariseur ; au moyen de celle-ci nous faisons tomber sur la cuve mise en place un étroit pinceau de rayons parallèles provenant d'une source blanche quasi-ponctuelle placée au foyer. Le diaphragme (diamètre $\frac{1}{2} \text{ } \mu\text{m}$) est sur la glace de protection du polariseur remise pour cette opéra-

tion. Nous nous assurons que la trace du faisceau réfléchi sur la face avant de la cuve coïncide bien avec le faisceau d'aller.

II. — Mesures d'absorption

Ces mesures sont faites au moyen du spectrophotomètre G. Yvon dont nous rappelons brièvement le principe.

L'appareil ne comporte pas d'écran diffusant. Il utilise le principe des flux dirigés.

L'œil, placé en l'un des points de convergence du flux issu de l'une des sources, prend comme plage photométrique une section uniformément éclairée par ce flux.

Les deux faisceaux à comparer qui ont suivi des chemins différents se rejoignent sur un cube photométrique qui définit pour chacun d'eux la section qui servira de plage.

L'observation simultanée des deux plages exige que les images des deux sources (ou, dans le cas qui nous intéresse, les deux images de la source unique) soient confondues, ce qui constitue une condition essentielle de la précision des mesures.

L'égalité d'éclairement des plages s'obtient en modifiant l'angle des sections principales de deux nicols placés sur le trajet de l'un des faisceaux. La connaissance de cet angle fournit, au moyen d'une table, la valeur de la densité optique du faisceau étudié. Il peut être nécessaire de faire subir à ce dernier un affaiblissement connu. Nous utilisons, à cette fin, un dispositif de deux nicols (non représenté sur le schéma) remplaçant avantageusement les verres absorbants qui ne sont jamais neutres.

Nous donnons ci-après le schéma du dispositif.

La source T, image d'une lampe à ruban de tungstène fournie par une lentille auxiliaire, se trouve au foyer de la première lentille L. Il est facile de suivre les trajets des faisceaux I et II qui se rejoignant sur le cube photométrique, donnent dans le plan du diaphragme E, situé dans le plan

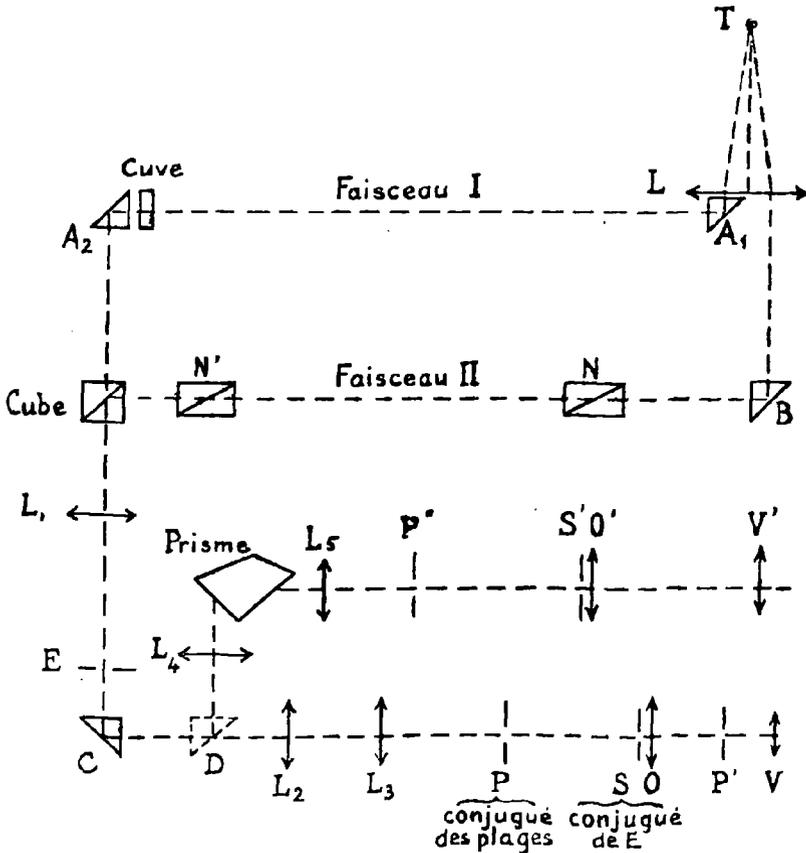
focal de L , deux images égales de la source qu'on amène à coïncider. Pour réaliser cette dernière condition on utilise, en lumière totale, les éléments du montage situés après le prisme C (D étant escamoté).

Pour les mesures spectrophotométriques, la lentille L_4 constitue, avec la fente E , le collimateur du spectroscope. La fente S' , dans le plan de laquelle se forme le spectre, permet limiter la largeur de la bande spectrale à utiliser.

E et S' sont munies de vis micrométriques.

Un plateau à spirale donne, par lecture directe, la longueur d'onde (1 division = 10 Å°).

SCHÉMA DU SPECTROPHOTOMÈTRE



Réglage. — On l'effectue en lumière totale, D étant escamoté.

1°) L'oculaire V, utilisé seul, est mis au point sur le carré de fils. On centre le diaphragme d'entrée E (trou remplacé ensuite par la fente d'entrée réglable) en agissant sur les boutons de commande de la douille qui le porte ;

2°) Agissant sur L, on amène les images de la source à se trouver au point en même temps que le diaphragme E et on les centre sur le carré de fils ;

3°) On réalise, de façon aussi parfaite que possible, l'accord des images en manœuvrant les boutons de réglage du cube photométrique ;

4°) Pour achever le réglage en vue des mesures spectrophotométriques on replace le prisme D et on centre sur la croisée des fils de S' l'image monochromatique de la fente réglable substituée, en E, au diaphragme à trou (la fente en E est éclairée en lumière monochromatique, flamme de sodium, par exemple). On agit sur les boutons de commande de D pour amener l'image de la fente dans la position convenable.

Expression des résultats. — Précision des mesures. — Les résultats s'expriment, pour une longueur d'onde et une épaisseur données, au moyen de la densité optique, définie comme le logarithme à base 10 de w , rapport du flux incident F_0 au flux transmis F :

$$D = \log_{10} w = \log_{10} \frac{F_0}{F}$$

La mesure préliminaire sur la cuve vide donne la valeur de la densité optique des glaces qui se retranche simplement de la mesure brute.

La précision dépend essentiellement du soin apporté au réglage d'optique géométrique. Si l'accord des images n'est pas réalisé, l'œil se déplaçant derrière l'oculaire observe des aspects différents du système de plages. Il peut alors, pour une certaine position estimer qu'il y a égalité, celle-ci ne persistant pas pour une autre position.

L'éclairement, très variable avec les circonstances d'observation, est aussi un facteur important dont dépend la précision. Pour les régions de forte absorption il faut élargir la fente S' ce qui augmente la largeur de la bande spectrale.

Le cube à contraste que nous avons utilisé fournit une précision un peu supérieure à celle du cube de Lummer. Pour des densités ne dépassant pas la valeur 2 les écarts entre les pointés varient de 4 à 5 minutes pour les longueurs d'onde moyennes et peuvent atteindre 10 minutes pour les longueurs d'onde extrêmes. Il en résulte, pour la valeur de la densité, des écarts affectant de 5 ou 6 unités la 3^e décimale.

CHAPITRE II

LOI DE VERDET

Pouvoir rotatoire magnétique des ions

L'application de la loi de Verdet aux solutions Pouvoir rotatoire magnétique des ions

Pour déterminer, à partir de la mesure de la rotation magnétique d'une solution saline, la rotation due, au sel seul on admet généralement que la loi d'additivité peut s'appliquer au mélange constitué par le solvant et le soluté. Le calcul se fait en retranchant de la rotation due à une épaisseur déterminée de solution celle relative à l'épaisseur équivalente de solvant. Cette dernière s'obtient en multipliant l'épaisseur

utilisée par le facteur $\frac{d}{d_0} (1 - \tau)$ où d_0 représente la densité absolue du solvant, d celle de la solution et τ son titre c'est-à-dire la masse de corps dissous contenue dans un gramme de solution. Si on considère, en effet, une colonne de liquide de section 1 cm^2 , de longueur $e \text{ } \mu\text{m}$, sa masse est $e \cdot d$ grammes. Elle contient donc $e \cdot d \cdot \tau$ grammes de soluté et $e \cdot d (1 - \tau)$ grammes de solvant. L'épaisseur de solvant équivalente à celle existant dans la solution est alors $e \cdot \frac{d}{d_0} (1 - \tau) \text{ } \mu\text{m}$, ce qui revient à dire que les

rotations mesurées pour le solvant seul doivent être multipliées par le facteur $\frac{d}{d_0} (1 - \tau)$. Cette correction est importante, surtout pour les solutions peu concentrées car le résultat final s'exprime par la différence de deux termes voisins, qu'il faut, par conséquent, déterminer avec une précision comparable.

On sait d'ailleurs que, dans certains cas, la loi de Verdet ne fournit que des résultats grossièrement approchés et on a cherché à expliquer les écarts observés par des polymérisations, des dissociations, des associations moléculaires, des contractions du mélange, etc... (Ex : solution de sulfate de lithium, de chlorure ferrique, d'acide chlorhydrique dans l'eau ou l'alcool, mélange d'eau et d'alcool...)

On admet généralement aujourd'hui que la dissociation en ions des sels dissous est complète même pour des concentrations assez élevées. Il semble alors naturel d'admettre que les ions libres dans la solution doivent se comporter comme les molécules entières au point de vue de la rotation magnétique et on peut rechercher avec quelle approximation la loi de Verdet peut s'appliquer aux ions. Dans ce but nous avons essayé, moyennant certaines hypothèses ou approximations indiquées plus loin, de mettre en évidence l'effet spécifique des divers ions existant dans des solutions de sels (de sodium, potassium, ammonium) et d'acides correspondants. Nous n'avons pas trouvé sur ce sujet de travaux plus récents que ceux de Jahn et Wachsmuth (1) qui datent de 1891.

Ces physiciens ont opéré sur de nombreuses solutions salines de concentrations variables. Leurs mesures n'ont été faites que pour la lumière jaune du sodium (flamme au bromure de sodium). Jahn produisait le champ magnétique au

(1) Jahn H. *Wiedemann's Annalen der Physik und Chemie* 43 (1891) p. 280 ;

Wachsmuth (R) *Wiedemann's Annalen der Physik und Chemie* 44 (1891) p. 377.

M. Ollivier a publié au *Bulletin de la Société de Physique* (1934 p. 145 S, 1935 p. 113 S, 1936 p. 148 S, 1937 p. 62 S) un travail dont plusieurs points se rattachent au présent sujet.

moyen d'une bobine de 6360 spires dans l'axe de laquelle se trouvait un tube de 80 centimètres de longueur contenant le liquide en expérience. Les champs magnétiques utilisés étaient de l'ordre de grandeur de 150 gauss. L'intensité du courant était mesurée, dans chaque cas, au moyen d'un voltamètre à azotate d'argent. Jahn utilisait un dispositif à pénombre de Laurent.

Nous avons opéré dans des conditions différentes. L'emploi du monochromateur décrit plus haut nous a permis, en utilisant des bandes spectrales d'une largeur d'environ 30 Angströms, d'étendre les mesures à tout le spectre visible et d'étudier ainsi la dispersion rotatoire. Le champ magnétique constant produit par l'électro-aimant est d'environ 22 kilogauss et l'épaisseur utile de la cuve placée dans l'entrefer de 5 millimètres.

Toutes nos solutions ont été faites à concentrations moléculaires équivalentes (1,486 molécule/litre pour les sels de monoacides, 0,743 molécule/litre pour les sels de diacides).

Dans ces conditions, pour un même volume de solution de deux sels différents d'un même acide, le nombre d'ions positifs est le même.

Le tableau I ci-après contient les résultats de nos mesures. (page 36)

Des résultats ci-dessus nous déduisons, pour chaque solution et chaque longueur d'onde, la rotation corrigée correspondante due à l'eau (application de la formule établie plus haut). Par différence nous obtenons la rotation due à chaque corps dissous pour la longueur d'onde considérée (dispersion rotatoire magnétique du corps). Les résultats sont indiqués au tableau II (page 37).

Compte tenu de la précision des mesures (discutée plus loin), la dispersion rotatoire magnétique des divers corps, qui ne possèdent pas de bandes d'absorption dans le spectre

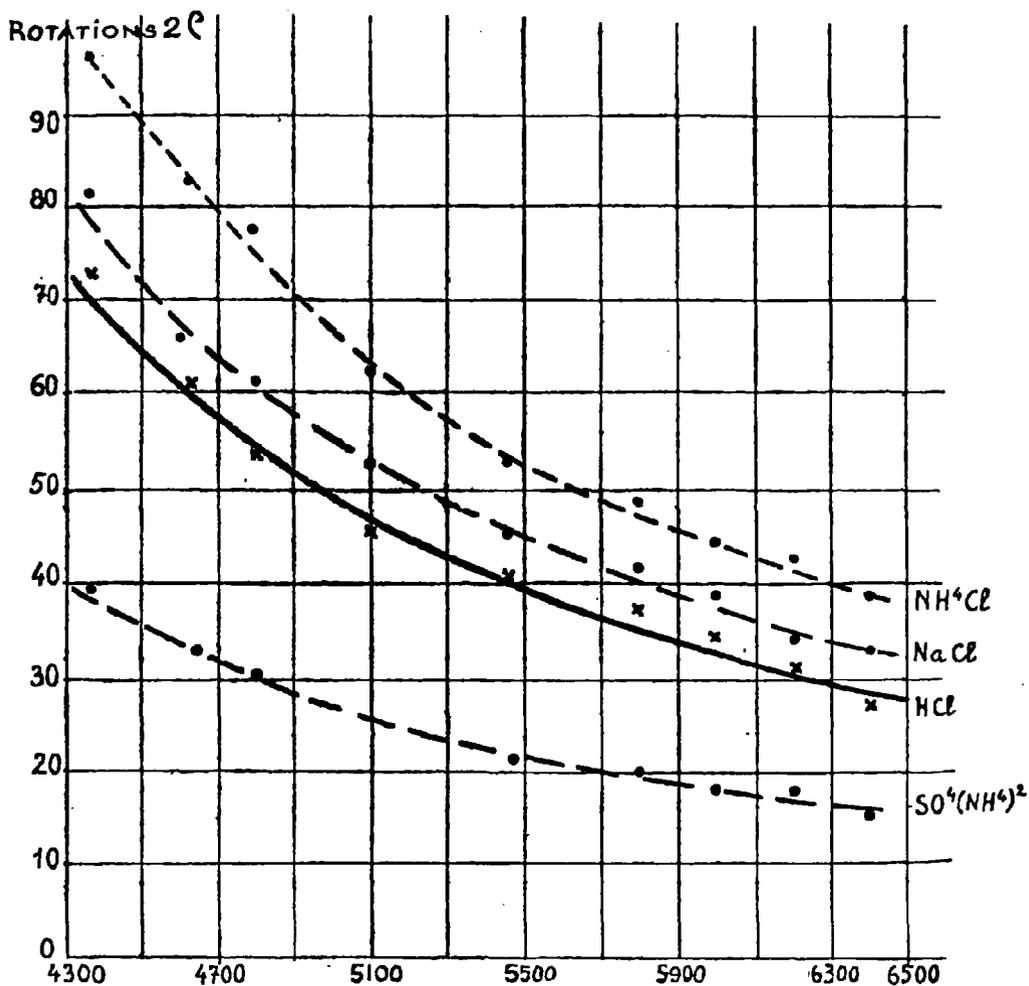
Tableau I. — ROTATIONS MESURÉES EN MINUTES (corrigées de la rotation due aux glaces).

Longueurs d'onde	Eau d = 1,00	NaCl 1,058	HCl 1,025	KCl 1,066	SO ⁴ H ² 1,045	SO ⁴ Na ² 1,089	NO ³ H 1,047	NO ³ Na 1,081	NO ³ K 1,089	NH ⁴ Cl 1,024	SO ⁴ (NH ⁴) ² 1,052	NO ³ NH ⁴ 1,047
6400	236,25	262,75	256,25	258,50	235,25	240,25	230,75	233,75	232,75	261,25	240,50	234,00
6200	251,50	279,00	275,50	278,50	250,00	255,50	247,00	250,50	249,00	280,25	257,75	250,00
6000	272,00	303,00	298,75	301,25	273,00	279,75	266,75	267,75	266,75	301,25	276,00	268,00
5790	291,25	324,75	320,50	322,50	290,25	299,00	285,50	288,75	286,00	323,00	297,50	288,25
Hg 5460	331,75	368,00	362,75	365,50	330,25	337,25	323,25	329,00	326,00	365,75	336,25	326,50
Hg 5100	379,75	421,75	413,75	418,25	380,25	385,75	379,25	376,00	376,25	420,00	386,75	374,25
4800	441,00	490,25	482,50	486,00	442,00	453,50	431,00	437,75	437,00	490,00	451,25	436,25
4635	465,00	518,00	513,00	516,25	465,00	478,50	456,25	464,50	460,00	522,00	476,00	460,00
4358	541,50	607,25	598,00	600,00	540,00	554,75	529,50	538,75	533,00	607,00	555,75	534,00
Facteur de correction d(1 - τ)	1	1-0,0289	1-0,0292	1-0,0447	1-0,0278	1-0,0165	1-0,0466	1-0,0453	1-0,0610	1-0,0655	1-0,0460	1-0,0719

Tableau II. — ROTATIONS CALCULÉES EN MINUTES POUR LES DIVERS CORPS.
(Différence entre les rotations du Tableau I et les rotations corrigées dues à l'eau).

λ	NaCl	HCl	KCl	SO ⁴ H ²	SO ⁴ Na ²	NO ³ H	NO ³ Na	NO ³ K	NH ⁴ Cl	SO ⁴ (NH ⁴) ²	NO ³ NH ⁴
6400	33,3	26,9	32,8	6,6	7,9	5,75	8,4	11,2	38,3	15,4	14,7
6200	34,8	31,3	38,2	6,5	8,2	7,2	10,4	12,8	42,7	17,9	16,8
6000	38,8	34,7	41,4	8,6	12,2	7,5	8,2 ?	11,4	44,4	16,6	15,6
5790	41,9	37,7	44,3	7,1	12,8	8,1	10,9	12,5	48,7	19,9	17,9
5460	45,8	40,7	48,6	7,8	13,6	7,7	12,0	14,5	53,1	20,5	18,4
5100	52,9	45,8	55,5	9,1	13,1	10,9	14,2	19,6	63,5	25,2	21,6
4800	62,0	54,4	64,7	13,2	19,8	10,6	16,8	22,9	77,9	30,5	27,0
4635	66,4	61,6	72,0	12,9	20,3	12,9	20,6	23,3	82,8	32,4	28,4
4338	81,4	72,3	82,7	13,5	22,2	13,2	22,3	24,5	96,0	39,2	31,4

visible, est analogue à celle de l'eau, comme on peut le constater à l'examen des courbes tracées pour un certain nombre d'entre eux (fig. ci-après)



DISPERSION ROTATION MAGNÉTIQUE DES DIFFÉRENTS CORPS

Calcul des rotations spécifiques des diverses substances en fonction de celle de l'eau prise comme unité. — Nous donnons un exemple de ce calcul pour la solution d'acide chlorhydrique et la longueur d'onde 6400 Å°.

La densité de la solution est $d = 1,025$. Il y a donc $1,025$ g. de solution par centimètre de longueur pour une section de 1 cm^2 . Par litre il y a $1,486$ molécules d'acide soit $1,486 \times 36,5 = 54,239$ g. ou $0,0542$ g. par cm^3 . La masse d'eau correspondante est $1,025 - 0,0542$ soit : $0,9708$ g.

Pour l'unité de longueur (1 cm) la rotation due à l'eau est $236,25 \times 0,9708 \times 2$ soit $229,35 \times 2$ minutes, celle due à l'acide est $(256,25 - 229,35) \times 2 = 26,9 \times 2$ (double du nombre du tableau II). Cette dernière se rapporte à une masse de $0,0542$ g. ; par gramme ce sera donc : $(28,9 : 0,0542) \times 2$ ou $533,3 \times 2$.

La rotation spécifique relative de l'acide est alors : $533,3 : 236,25 = 2,256$.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau III (*Voir page suivante*).

Remarque. — Chaque mesure résulte de quatre pointés (faits pour un sens déterminé du champ). Pour les longueurs d'onde moyennes du spectre les lectures en général ne diffèrent pas de plus d'une minute. Pour les parties extrêmes les écarts atteignent 2 ou 3 minutes. On peut donc avoir, sur les rotations des divers corps une erreur de l'ordre de 2 minutes pour les longueurs d'onde moyennes du spectre et supérieure à cette valeur pour les longueurs d'onde extrêmes. Il faut remarquer, d'ailleurs, que les erreurs absolues sont du même ordre de grandeur pour les divers corps tandis que les erreurs relatives varient dans de larges limites (maximum 0,2 environ). Nous n'indiquons donc les résultats ci-dessous qu'avec deux décimales.

On constate que, pour les divers corps étudiés, les valeurs des rotations spécifiques rapportées à celle de l'eau sont à peu près indépendantes de la longueur d'onde. Les écarts relatifs les plus importants s'observent naturellement pour les corps dont les solutions donnent des rotations voisines de celles de l'eau ($\text{SO}^4 \text{H}^2$, $\text{NO}^3 \text{H}$ et leurs sels) pour lesquels les erreurs d'expérience prennent le plus d'importance.

Tableau III. — ROTATIONS SPÉCIFIQUES RELATIVES DES DIVERSES SUBSTANCES.
(celle de l'eau étant 1.)

λ	6400	6200	6000	5790	5460	5100	4800	4635	4358	Moyenne arith- métique
NaCl	1,62	1,59	1,64	1,65	1,59	1,61	1,62	1,64	1,73	1,632
HCl	2,26	2,30	2,35	2,39	2,26	2,23	2,28	2,44	2,46	2,330
KCl	1,27	1,37	1,37	1,37	1,32	1,32	1,33	1,40	1,38	1,347
SO ⁴ H ²	0,38	0,36	0,43	0,33	0,32	0,33	0,41	0,38	0,34	0,364
SO ⁴ Na ²	0,32	0,31	0,43	0,42	0,34	0,33	0,42	0,41	0,39	0,377
NO ³ H	0,26	0,31	0,25	0,30	0,25	0,31	0,26	0,31	0,26	0,278
NO ³ Na	0,28	0,33	0,24	0,30	0,29	0,30	0,29	0,35	0,33	0,301
NO ³ K	0,41	0,45	0,36	0,37	0,38	0,36	0,35	0,33	0,31	0,368
NH ⁴ Cl	2,04	2,14	2,05	2,08	2,01	2,10	2,22	2,24	2,23	2,123
SO ⁴	0,66	0,72	0,62	0,70	0,63	0,68	0,71	0,71	0,74	0,685
NO ³ NH ⁴	0,53	0,56	0,48	0,52	0,47	0,48	0,51	0,51	0,49	0,505

Influence du champ et de la concentration

a) *Champ.* — Nous avons réduit le champ magnétique à une valeur moitié de celle utilisée précédemment.

Pour la lumière verte de l'arc au mercure ($\lambda = 0\ \mu\ 546$) les rotations spécifiques calculées pour quelques-unes des solutions sont en bon accord avec les nombres du tableau III. Le champ magnétique a donc peu d'influence sur leurs valeurs.

(Les rotations, mesurées en minutes, sont indiquées entre parenthèses, les rotations spécifiques au-dessous).

Eau (173)	NaCl (192)	NO ³ Na (170)	NH ⁴ Cl (191)
1	1,60	0,22	2,01
SO ⁴ (NH ⁴) ² (176)	HCl(190)	(SO ⁴ H ² (173)	
0,64	2,34	0,38	

b) *Concentration.* — Pour la même lumière, le champ magnétique est ramené à sa valeur primitive.

Les solutions utilisées contiennent respectivement :

4,358 moléc./litre pour NaCl, HCl, NO³Na ;

2,179 moléc./litre pour SO⁴H².

Le rapport des concentrations de ces solutions et de celles des premières est donc égal à 2,97. Les densités (à 18°5) sont :

NaCl : 1,166 NO³Na : 1,228 HCl : 1,076 SO⁴H² : 1,136

et les facteurs de correction $d(1 - \tau)$ correspondants :

1 — 0,089 1 — 0,142 1 — 0,083 1 — 0,078

Les résultats sont les suivants :

	Rot. mesurées	Rot. eau	Rot. corps	Rot. spécif.	Produit par 2,97 des nom- bres du Tabl. II ($\lambda = 0\ \mu\ 546$)
NaCl	441'0	304'3	136'7	1,61	136,0
NO ³ Na	321'0	286'6	34'4	0,28	35,6
HCl	429'5	306'3	123'2	2,33	120,9
SO ⁴ H ²	331'0	307'9	23'1	0,32	23,2

On constate, d'une part, que la proportionnalité des

rotations magnétiques aux concentrations subsiste, même pour ces fortes variations, d'autre part que l'influence de ces variations sur les valeurs des rotations spécifiques est très peu accusée.

Rotations moléculaires. — Le produit de chacun des nombres du tableau III par le rapport des masses moléculaires du corps considéré et de l'eau fournit la rotation moléculaire rapportée à celle de l'eau prise pour unité. Les résultats du calcul sont rassemblés dans le tableau IV (page 43).

Les erreurs relatives sur les nombres du tableau précédent sont naturellement les mêmes que pour les rotations spécifiques. On peut, pour chaque longueur d'onde, former les différences des rotations moléculaires de deux corps possédant le même cation.

Dans l'hypothèse, habituellement admise aujourd'hui, d'une dissociation complète, même aux concentrations élevées (on remarquera d'ailleurs qu'il s'agit ici d'acides forts et de leurs sels), ces différences peuvent être considérées comme celles des rotations molaires des anions correspondants.

Nous donnons page 44 les résultats du calcul effectué pour quelques longueurs d'onde. Les nombres obtenus par Jahn et Wachsmuth se rapportent à la lumière jaune du sodium.

On constate que, dans chaque série les écarts par rapport à la valeur moyenne restent de l'ordre de grandeur des erreurs expérimentales. Jahn avait fait remarquer que les valeurs des rotations moléculaires des sulfates des différents métaux s'écartent beaucoup l'une de l'autre alors qu'elles sont assez voisines pour les chlorures, bromures, nitrates, carbonates.

Quant aux différences des rotations moléculaires de deux corps possédant le même anion mais des cations différents, elles semblent présenter des écarts moins importants que ceux qu'indiquait Wachsmuth. Nous avons calculé ces différences

Tableau IV. — ROTATIONS MOLÉCULAIRES (rapportées à celle de l'eau = 1)

	6400	6200	6000	5790	5460	5100	4800	4635	4358	Moyenne
NaCl	5,26	5,17	5,33	5,36	5,17	5,23	5,26	5,33	5,62	5,30
HCl	4,58	4,66	4,76	4,84	4,58	4,52	4,62	4,94	4,99	4,72
KCl	5,26	5,67	5,67	5,67	5,46	5,46	5,50	5,79	5,71	5,58
SO ⁴ H ²	2,07	1,96	2,34	1,80	1,74	1,80	2,23	2,07	1,85	1,98
SO ⁴ Na ²	2,52	2,45	3,39	3,31	2,68	2,60	3,31	3,23	3,08	2,95
NO ³ H	0,91	1,09	0,88	1,05	0,88	1,09	0,91	1,09	0,91	0,98
NO ³ Na	1,32	1,56	1,13	1,42	1,37	1,42	1,37	1,65	1,56	1,42
NO ³ K	2,30	2,52	2,02	2,08	2,13	2,02	1,96	1,85	1,74	2,07
NH ⁴ Cl	6,06	6,36	6,09	6,18	5,97	6,24	6,60	6,66	6,63	6,31
SO ⁴ (NH ⁴) ²	4,84	5,28	4,55	5,13	4,62	4,99	5,21	5,21	5,43	5,03
NO ³ NH ⁴	2,36	2,49	2,13	2,31	2,09	2,13	2,27	2,27	2,18	2,25

	HCl - NO ² H	NaCl - NO ² Na	KCl - NO ² K	NH ⁴ Cl - NO ² NH ⁴
6200	3,57	3,61	3,15	3,87
5460	3,70	3,80	3,33	3,88
4800	3,71	3,89	3,54	4,33
	2,79	3,99 (Jahn)	4,31 (Jahn)	
	(Wachsmuth)			

	HCl - $\frac{1}{2}$ SO ⁴ H ²	NaCl - $\frac{1}{2}$ SO ⁴ Na ²	NH ⁴ Cl - $\frac{1}{2}$ SO ⁴ (NH ⁴) ²
6200	3,68	3,94	3,72
5460	3,71	3,83	3,66
4800	3,51	3,61	3,99
	2,67 (Wachsmuth)	3,59 (Jahn)	

	$\frac{1}{2}$ SO ⁴ H ² - NO ² H	$\frac{1}{2}$ SO ⁴ Na ² - NO ² Na	$\frac{1}{2}$ SO ⁴ (NH ⁴) ² - NO ² NH ⁴
6200	- 0,11	- 0,33	+ 0,15
5460	- 0,01	- 0,03	+ 0,22
4800	+ 0,20	+ 0,23	+ 0,34
	+ 0,120 (Wachsmuth)		

en prenant, pour chaque corps, la moyenne des rotations moléculaires (dernière colonne du tableau).

$$\begin{array}{l}
 \text{NH}^4 - \text{H} \left\{ \begin{array}{l} \text{NH}^4\text{Cl} - \text{HCl} = 1,59 \\ \text{NO}^3\text{NH}^4 - \text{NO}^3\text{H} = 1,27 \\ \frac{1}{2}[\text{SO}^4(\text{NH}^4)^2 - \text{SO}^4\text{H}^2] = 1,52 \end{array} \right. \quad \text{Na} - \text{H} \left\{ \begin{array}{l} \text{NaCl} - \text{HCl} = 0,58 \\ \frac{1}{2}[\text{SO}^4\text{Na}^2 - \text{SO}^4\text{H}^2] = 0,49 \\ \text{NO}^3\text{Na} - \text{NO}^3\text{H} = 0,44 \end{array} \right. \\
 \\
 \text{K} - \text{Na} \left\{ \begin{array}{l} \text{NO}^3\text{K} - \text{NO}^3\text{Na} = 0,65 \\ \text{KCl} - \text{NaCl} = 0,28 \end{array} \right. \quad \text{K} - \text{H} \left\{ \begin{array}{l} \text{KCl} - \text{HCl} = 0,86 \\ \text{NO}^3\text{K} - \text{NO}^3\text{H} = 1,09 \end{array} \right.
 \end{array}$$

Enfin, pour une longueur d'onde déterminée, les différences des rotations calculées pour deux corps possédant le même cation mais des anions différents présentent des écarts qui ne sont guère supérieurs aux erreurs d'expérience.

Ci-après quelques exemples (se reporter au tableau II) ;

	6400	5460	4800	} en minutes
NaCl — NO ³ Na	24,9	33,8	45,2	
KCl — NO ³ K	21,6	34,1	41,8	
HCl — NO ³ H	21,2	33,0	43,8	
NH ⁴ Cl — NO ³ NH ⁴	23,6	34,7	50,9 ?	} en minutes
HCl — SO ⁴ H ²	20,3	32,9	41,2	
NaCl — SO ⁴ Na ²	25,4	32,2	42,2	
NH ⁴ Cl — SO ⁴ (NH ⁴) ²	22,9	32,6	47,4	

En somme, si l'on tient compte de l'accumulation possible des erreurs dans la suite des calculs conduisant à l'expression numérique des rotations moléculaires, on peut dire que l'ensemble des résultats précédents autorise à concevoir l'indépendance des effets des divers ions au point de vue du pouvoir rotatoire magnétique et qu'en conséquence la loi de Verdet peut leur être appliquée.

Pour rechercher les pouvoirs rotatoires magnétiques des divers ions rencontrés jusqu'ici nous admettons qu'on peut en première approximation, négliger l'effet de l'ion hydrogène des solutions acides. Pour justifier cette hypothèse on peut invoquer la petitesse de cet ion qui ne possède pas d'électrons. Dans un même ordre d'idées on n'attribue pas de réfraction moléculaire à l'ion hydrogène. Toutefois, dans le

cas des solutions aqueuses, cet ion possède une réfraction moléculaire, petite et négative, attribuée à la couche d'eau dont il s'entoure et qu'il peut libérer, au moins partiellement, quand il se forme des molécules non dissociées. Il est possible qu'un petit effet analogue se manifeste dans le cas de la rotation magnétique.

Le tableau ci-après indique les rotations magnétiques dues aux divers ions dans les conditions de nos précédentes mesures. Leur calcul est fait de la manière suivante :

Les rotations dues aux ions Cl^- , $\frac{1}{2} \text{SO}_4^{2-}$, NO_3^- — sont prises égales à celles des acides correspondants (en vertu de l'hypothèse faite pour l'ion hydrogène). Pour chacun des ions Na^+ , K^+ et NH_4^+ nous adoptons la moyenne des résultats obtenus à partir des différents sels dont ils proviennent.

Pour éviter de faire réapparaître tous les écarts individuels nous prenons les valeurs moyennes données dans la dernière colonne du tableau III (ce qui se justifie par la remarque faite de l'indépendance des rotations spécifiques relatives et des longueurs d'onde). Nous en déduisons la rotation spécifique moyenne de chaque ion par rapport à l'eau et le produit de cette dernière par la rotation de l'eau fournit, pour chaque longueur d'onde, la rotation en minutes.

Rotations magnétiques (doublées), en minutes, dans les conditions de mesure et dans l'hypothèse d'une rotation nulle pour l'ion H^+ (Épaisseur 0,5 % - Inversion du Champ).

	$\frac{1}{2}\text{SO}_4$	NO_3	Cl	Na	K	NH_4
6400	6,2	6,1	27,7	3,3	6,3	9,2
6200	6,6	6,5	31,6	3,5	6,7	9,8
6000	7,2	7,0	34,3	3,8	7,3	10,6
5790	7,7	8,4	36,7	4,1	7,8	11,3
5460	8,8	8,6	41,8	4,6	8,9	12,9
5100	10,0	9,8	47,9	5,3	10,2	14,8
4800	11,6	11,4	55,6	6,2	11,8	17,2
4635	12,3	12,0	58,6	6,5	12,5	18,1
4358	14,3	14,0	68,1	7,6	14,5	21,1

Le mode de calcul adopté entraîne, pour les ions Na^+ , K^+ , NH_4^+ la possibilité d'addition des erreurs commises dans

les mesures sur l'acide et le sel correspondant. Néanmoins la comparaison des résultats ci-dessus avec ceux fournis par le calcul en utilisant les nombres indiqués par de Mallemann (1) révèle un accord assez satisfaisant, les écarts restant de l'ordre de grandeur des erreurs expérimentales.

Rotations en minutes pour la longueur d'onde 578 m μ

	SO ⁴	NO ³	Cl	Na	K	NH ⁴
calculées (nombres de de Mallemann)	6,7	6,3	34,6	6,1	8,8	13,1
(résultant de nos mesures pour 579 m μ)	7,7	8,4	36,7	4,1	7,8	11,3

Les éléments servant au calcul des nombres de la première ligne sont les suivants :

Champ magnétique utilisé : 22,500 gauss \pm qqs centaines de gauss, lectures faites pour les deux sens du champ (rotations doublées).

Epaisseur utile : 0,5 cm.

Il est naturellement tenu compte pour le calcul des rotations spécifiques des ions Cl, NO³ et SO⁴, de leur concentration dans l'acide.

Etude particulière de l'ion Cobalt. — Il nous a paru intéressant de rechercher, dans le cas des solutions de sels de ce métal, qui présentent une dispersion anormale, avec quelle approximation on peut des courbes de dispersion rotatoire magnétique des sels déduire la courbe de l'ion cobalt lui-même.

La figure I reproduit les courbes de dispersion des trois sels (chlorure, sulfate et nitrate) obtenues, comme il a été indiqué ci-dessus, à partir de solutions à concentrations moléculaires équivalentes. (Les courbes expérimentales relatives aux solutions sont données page 53).

(1) *Bull de la Soc. française de Physique* - 3 février 1939 - p. 31 S.

Fig. I. — COURBES DE DISPERSION ROTATOIRE MAGNÉTIQUE
DES SELS DE COBALT

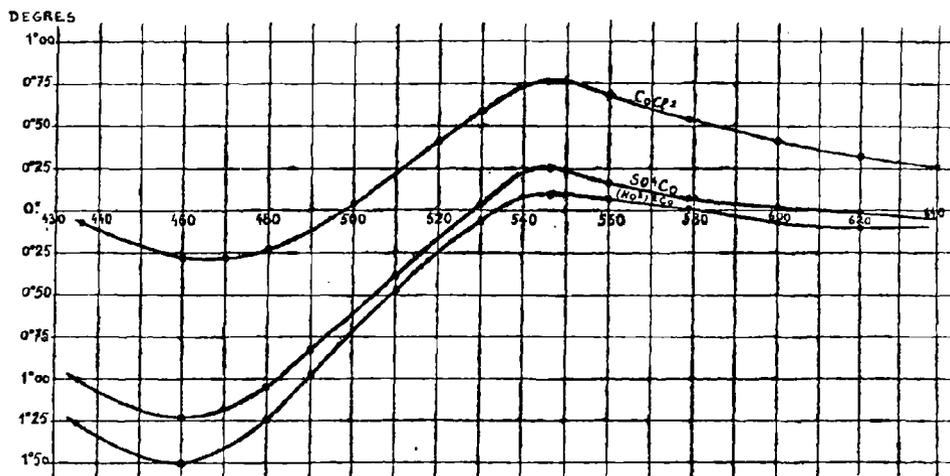
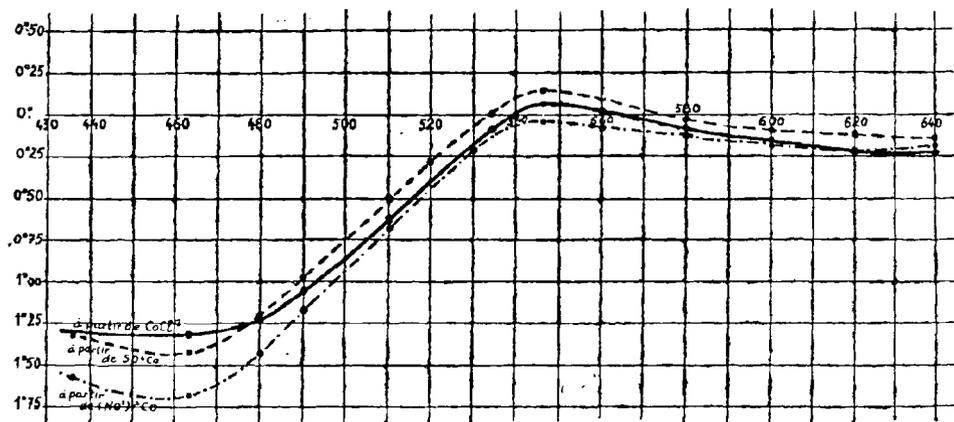


Fig. II. — COURBES DE DISPERSION ROTATOIRE MAGNÉTIQUE
DE L'ION COBALT DÉDUITES DES COURBES RELATIVES AUX DIFFÉRENTS SELS



Les valeurs respectives du facteur de correction $d(1 - \tau)$ pour ces solutions sont les suivantes :

Chlorure : $1 - 0,014$; sulfate : $1 - 0,005$; nitrate : $1 - 0,023$.

On a reproduit (fig. II) les divers tracés de la courbe de dispersion rotatoire de l'ion cobalt déduits immédiatement

par différence entre les valeurs des ordonnées des courbes I et celles correspondantes relatives aux anions.

L'examen de ces courbes conduit aux remarques suivantes :

a) Les trois courbes relatives à l'ion cobalt sont assez voisines. Pour les longueurs d'onde supérieures à 4800 Å environ les écarts maxima entre les ordonnées correspondant à une même abscisse ne dépassent guère 10 minutes.

Pour la région des courtes longueurs d'onde ils sont plus importants (20 minutes environ). Le décalage des trois courbes l'une par rapport à l'autre paraît systématique.

b) Les points d'inflexion des trois courbes se placent tous nettement au voisinage de la longueur d'onde 5.100 Å qui est celle du maximum de la courbe de dichroïsme. (voir fig. II, page 48). Schérer a signalé qu'une solution alcoolique de chlorure de cobalt présente un maximum de dichroïsme pour la longueur d'onde 5380 Å. Le maximum correspond-il à la longueur d'onde du point d'inflexion de la courbe de dispersion de l'ion plutôt qu'à celle du point d'inflexion de la courbe du sel ?

c) L'ion cobalt, paramagnétique, paraît se comporter comme négatif dans presque toute l'étendue du spectre visible, alors que le métal est positif.

On verra plus loin, dans l'étude détaillée des différents sels, qu'il y a lieu de considérer comme probable que l'ion cobalt n'est pas simple. L'ion complexe, formé par l'atome de Cobalt, peut présenter des variations du moment magnétique, étudiées par de nombreux physiciens, et qui, très probablement, influent sur la rotation magnétique.

CHAPITRE III

Solutions contenant un atome paramagnétique ou un groupement constitué à partir d'un atome paramagnétique

Solutions contenant un atome paramagnétique

L'étude de ces solutions, pour la plupart colorées, présente un intérêt particulier. L'existence dans leur spectre visible de bandes d'absorption permet d'étudier, par des mesures visuelles, les modifications subies par la lumière polarisée au voisinage de ces bandes ou même dans leur intérieur. La comparaison des courbes de dispersion rotatoire, d'absorption et de dichroïsme et les modifications qu'elles subissent avec les variations de la concentration peuvent souvent fournir des renseignements sur la nature probable de l'ion actif.

Solutions de sels de cobalt. — Ces solutions présentent l'avantage de posséder dans leur spectre une bande large s'étendant de 4200 à 5800 Å environ. Les deux extrémités de cette bande sont accessibles à l'observation visuelle. Ceci explique les nombreux travaux dont elles ont fait l'objet avant la publication des résultats obtenus par Schérer (1) qui

(1) M. Schérer C. R. 195 - 1932 p. 950

donna la courbe complète de dispersion et celle du dichroïsme d'une solution de chlorure de cobalt.

A la suite de cette publication nous avons repris, au laboratoire des Recherches de Bellevue, en collaboration avec le même auteur, l'étude d'une solution de sulfate de cobalt contenant 0,743 moléc. par litre soit 0,0438 g. de cobalt au cm^3 . Nous avons obtenu, en utilisant le dispositif précédemment décrit, les courbes de dispersion et de dichroïsme données ci-après. Compte tenu des valeurs du champ magnétique et de l'épaisseur de liquide utilisés dans les deux séries d'expériences, l'accord s'est révélé satisfaisant.

La figure comporte, en outre, les courbes relatives à des solutions équimoléculaires de chlorure et de nitrate (titre : 0,0438 g./ cm^3) La concentration en cobalt est déterminée après dissolution, la méthode de déshydratation se révélant peu fidèle : le sel de cobalt est précipité par la potasse en présence d'un oxydant (eau de chlore) nécessaire pour obtenir la précipitation complète de l'hydrate $\text{Co}(\text{OH})^2$. Le précipité est séché, calciné et réduit par l'hydrogène. Le cobalt est pesé à l'état métallique.

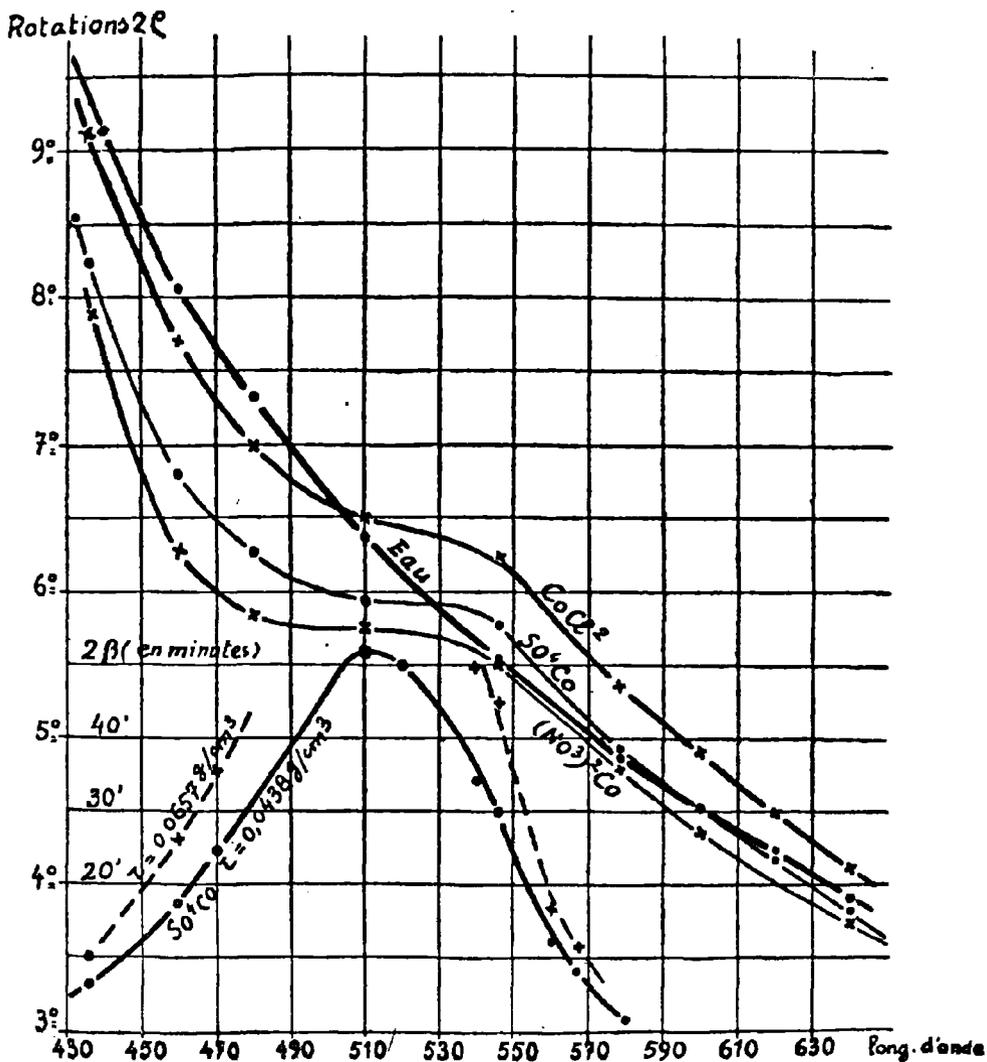
C'est à partir des courbes ci-dessus que nous avons obtenu les courbes de dispersion rotatoire magnétique des sels eux-mêmes et les courbes de dispersion de l'ion cobalt données au chapitre précédent.

Nous indiquons, en traits interrompus, la courbe de dichroïsme d'une autre solution aqueuse du sulfate, de concentration égale à 1,5 fois la précédente. On voit qu'il y a proportionnalité entre les dichroïsmes et les concentrations.

Courbe d'absorption des solutions aqueuses de sels de cobalt. — Nous n'avons pu retrouver l'anomalie signalée par Barchewitz sur la courbe d'absorption relative à la solution de sulfate (1)

Bien que nous n'ayions pas atteint le maximum, le graphique permet, par interpolation, d'évaluer approximativement la valeur de la densité maxima, 3,2 environ, corres-

(1) Thèse M. Schérer p. 79 (loc. cit.)



SOLUTION DE $CoCl_2$, $d_{19}^{\circ} = 1,083$; 0,743 mol./litre

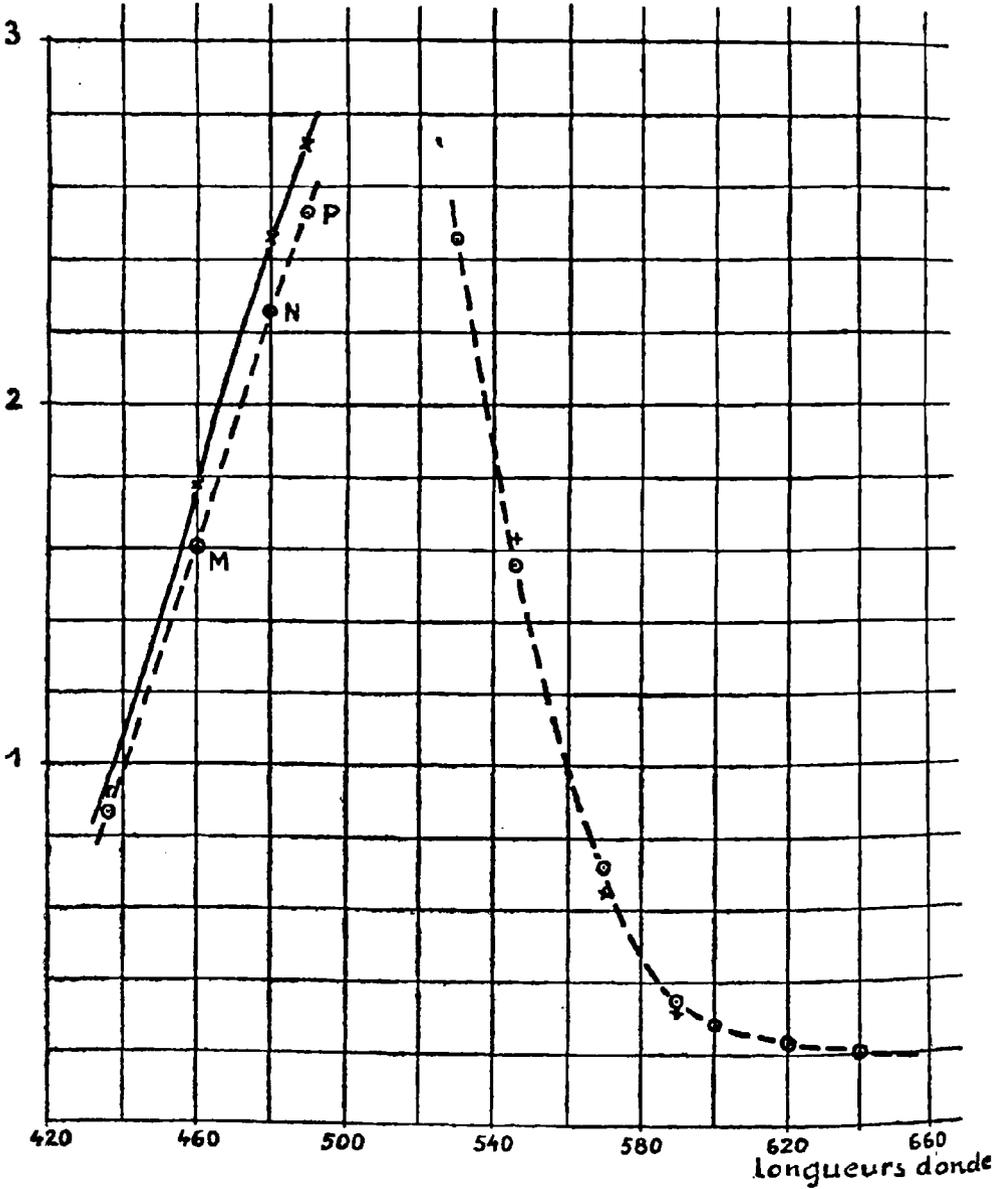
“ So^4Co , $d_{21}^{\circ} = 1,110$ “

“ $(No^3)_2Co$ $d_{21}^{\circ} = 1,112$ “

FACTEUR DE CORRECTION DE CONCENTRATION POUR L'EAU :

$CoCl_2$ -1-0,014 ; So^4Co : 1-0,005 ; $(No^3)_2Co$: 1-0,023

Densités



DENSITÉS OPTIQUES DES SOLUTIONS AQUEUSES de $CoCl_2$ (trait interrompu) et $(NO_3)_2Co$ (trait plein) — 0,743 mol./litre

pondant à une valeur du coefficient d'absorption $K = 3,2 \times 2,3 = 7,36$ en bon accord avec le maximum 7,5 de la courbe donnée par l'auteur précédent. Ce maximum correspond à celui de la courbe de dichroïsme.

La courbe relative au chlorure coïncide, à peu près, avec celle du sulfate. Pour la clarté de la figure nous ne l'avons pas reproduite. Celle du nitrate présente, vers les courtes longueurs d'onde, des ordonnées un peu supérieures à celles des deux autres.

La nature de l'anion influe, en somme, très peu sur l'absorption.

Solution méthylique de CoCl_2

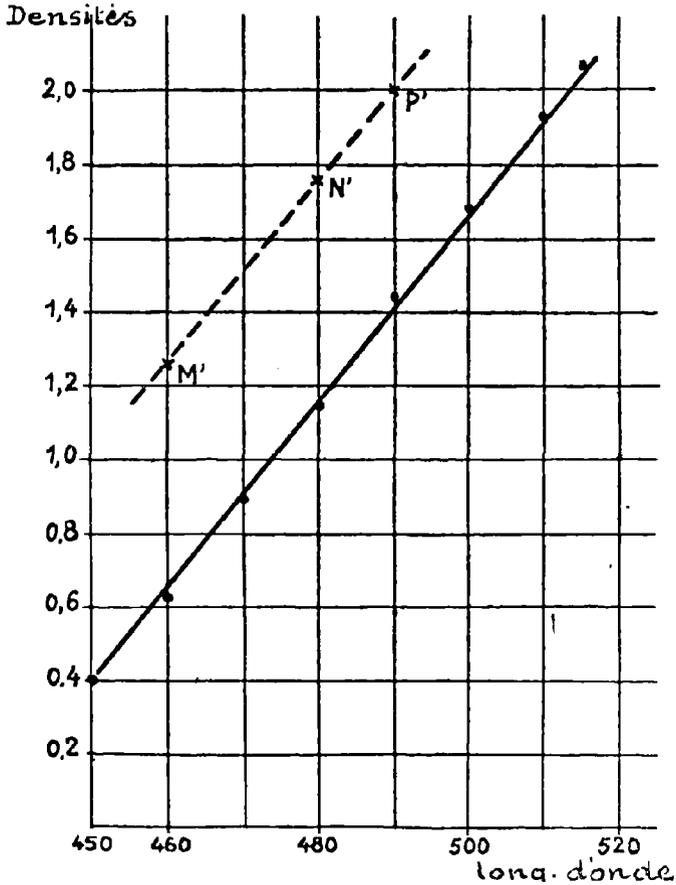
Nous reproduisons la courbe de dispersion rotatoire magnétique d'une solution contenant 0,585 molécule/litre (titre en cobalt 0,037), de densité 0,866 à 18°. Facteur de correction de concentration : 1 — 0,002. Comme précédemment nous traçons la courbe de dispersion du soluté et celle de l'ion cobalt en nous aidant des résultats de la 1^{re} partie relatifs à l'ion chlore et en admettant, comme au chapitre II, qu'il y a dissociation totale (page 56).

Les trois courbes présentent, toutes, un point d'inflexion au voisinage de 5400 Å°, résultat en accord avec ceux de Schérer ; ce dernier a tracé la courbe de dichroïsme dont le maximum correspond bien à la longueur d'onde ci-dessus.

Entre 4500 et 5150 Å° la courbe de densité optique est très sensiblement une droite, comme la partie correspondante de celle de la solution aqueuse (page 57).

Pour ces deux solutions le rapport des concentrations est $0,743 : 0,585 = 1,27$. Si ce rapport intervient seul, le calcul montre que, négligeant les réflexions intérieures dans la cuve, on obtient, pour chaque longueur d'onde, la valeur de la densité de la solution méthylique en divisant par 1,27 l'ordonnée correspondante de la courbe de la solution aqueuse.

COURBES DE DENSITÉS - (épaisseur 0,5 c/m)
SOLUTION MÉTHYLIQUE DE CoCl_2 : 0,585 mol./litre (trait plein)
COURBE THÉORIQUE DÉDUITE DE CELLE DE LA SOLUTION AQUEUSE
(trait interrompu)



Cette opération, effectuée pour les longueurs d'onde 4600, 4800 et 4900 Å° montre que la courbe de la solution alcoolique a subi, par rapport à la courbe théorique, une translation correspondant à 240 Å° environ. Or, le déplace-

ment subi par le maximum de la courbe de dichroïsme quand on passe du solvant eau au solvant alcool, calculé d'après les résultats de Schérer, est de 5380 — 5120 soit 260 Å°.

Les mesures d'absorption n'ont pu être faites dans la partie rouge du spectre. Toutefois il faut remarquer que la couleur bleue-violacée de la solution méthylique (la solution aqueuse est rouge) laisse supposer, pour la partie rouge de la courbe de densité optique, une translation analogue à celle signalée ci-dessus.

Les modifications ci-dessus s'expliqueraient peut-être par la formation d'un complexe analogue à ceux formés par l'eau, dont il sera question ci-après : Ellis Llyod a indiqué la formation probable de composés de formules : $[\text{CoCl}^2, 2\text{CH}^4\text{O}]$ et $[\text{CoCl}^2, 3 \text{CH}^4\text{O}]$. (1).

Interprétation des résultats relatifs aux sels de cobalt. — On sait depuis longtemps que la couleur des solutions des sels cobalteux, en particulier du chlorure, change, d'une part, pour un même solvant, avec la concentration, d'autre part, avec la nature du solvant. L'explication de ces faits par la coexistence, au sein des solutions, de molécules hydratées ou non, en proportions variables, ne s'est guère montrée satisfaisante ainsi qu'en témoignent les nombreux travaux chimiques entrepris sur ce sujet.

Les recherches d'ordre physico-chimique, particulièrement sur le paramagnétisme des solutions, sans avoir complètement élucidé la question, ont étayé, de façon assez remarquable, l'hypothèse de l'existence dans ces solutions de divers ions complexes, en proportions d'ailleurs variables, que l'ion CO^{\pm} peut facilement former. Nous allons montrer que nos résultats sont en accord avec l'hypothèse précédente et avec les résultats relatifs à d'autres propriétés, magnétiques ou optiques, étudiées par divers auteurs.

(1) Ellis Llyod. *Journ. Chem. Soc.* 1928 p. 658.

Hill et Howell (1) étendent aux solutions liquides leur théorie basée sur la structure cristalline des pigments solides révélée par les spectres de rayons X, ce qu'ils justifient par l'analogie des spectres d'absorption. D'après eux, le cobalt est uni à quatre atomes ou groupements dans ses composés bleus (solides ou en solution) et à 6 atomes ou groupements dans les composés rouges. Les solutions aqueuses contiendraient des complexes de la forme $(Co, 6H^2O)$ répondant à un indice de coordination 6 ; or ce fait semble confirmé par l'étude aux rayons X, faite par Amaldi (2), qui révèle une ordination spatiale répondant à cette symétrie.

Les variations de l'état d'ionisation s'accompagnent de variations des propriétés magnétiques étudiées de façon assez complète par divers auteurs.

Dans les conclusions de son travail sur le paramagnétisme de l'ion cobalt dans les solutions très diluées, R. Mercier (3) indique entr'autres, que le moment magnétique du sel variera non seulement avec la température mais aussi avec la nature du solvant.

A. Lallemand (4) montre qu'un même ion peut posséder un moment magnétique de grandeur variable, dépendant du mode d'obtention de la solution et de sa concentration. En solution obtenue à la température ordinaire le sulfate de cobalt a un moment magnétique 24,5 magnétons indépendant de la concentration. Il n'en est plus de même pour une solution obtenue à la température d'ébullition. S. Bhathnagar, A. N. Kapur et P. L. Kapur (5) corroborent les résultats de leurs mesures de rotation magnétique de solutions de chlorure cobalteux dans divers solvants avec ceux concernant le nombre de magnétons de Weiss trouvés

(1) Hill et Howell — *Philos. Mag.* 48 - 839 - 1934. Howel — *J. Chem. Soc. London* 130 - 158 - 2039 et 2843 - 1927.

(2) Amaldi — *Phys. Zeitschrift* (1931) p. 914.

(3) *Ann. de Physique*. Mars 1935-3- p. 201.

(4) Influence de l'état physique sur les propriétés de quelques sels de la famille de fer. *Ann. de Physique*. Fév. 1935 - p. 97.

(5) A magnetic Study of colour changes in Cobaltchloride. *J. of the Indian Chemical Society* : 1936 - 13 - p. 489.

pour les sels de cobalt en solution aqueuse, méthylique, éthylique ou chlorhydrique.

D'après ces auteurs, le facteur prédominant dans les changements de coloration et des propriétés magnétooptiques du chlorure de cobalt serait la formation d'ions (CoCl^3) — et (CoCl^4) = Si le changement de couleur était seulement imputable à la production de chlorure de cobalt anhydre la valeur de la rotation magnétique moléculaire serait la même. Or, elle varie dans de larges limites avec la concentration.

Barkworth et Sugden (1) trouvent une différence entre les moments magnétiques moléculaires des formes violette et bleue de chlorure hispyridicobalteux et indiquent la relation entre ces moments et la symétrie de la matière cristalline entourant l'atome magnétique. Des effets du même genre peuvent intervenir dans les solutions contenant des groupements complexes par modification de ces derniers provenant de la variation du nombre ou de la nature des molécules entrant dans le complexe. Ceci s'accompagnera, en général, d'une variation de la rotation négative.

Beaucoup d'auteurs, sans exclure l'influence possible de la formation ou de la disparition d'hydrates, attribuent donc aux ions complexes un effet prépondérant et il paraît assez indiqué de rechercher les variations des propriétés magnétiques et optiques dans les modifications que peut subir l'ion efficace.

On remarquera que nos mesures sur les divers sels ordinaires de cobalt en solution aqueuse nous ont donné, pour la rotation magnétique et le dichroïsme de l'ion magnétique, des résultats qui sont à peu près indépendants de l'anion en présence. De plus, le fait qu'on observe, au moins dans certaines limites de concentration, une bonne proportionnalité des effets à la concentration, permet de supposer que l'on a toujours affaire, dans ces conditions, au même type de cation, probablement $\text{Co}, 6\text{H}^2\text{O}$.

(1) Nature — 139, 374-375, 1937.

Solutions de chlorure ferrique

Des solutions aqueuse et méthylique de chlorure ferrique de même concentration moléculaire (0,64 molécule/litre dans nos expériences) n'ont pas une couleur identique : la solution aqueuse est jaune-clair, la solution méthylique plus foncée. Cette différence peut provenir, d'une part, de la formation par hydrolyse partielle d'un sol de Fe^2O^3 , d'autre part de l'existence d'une combinaison du chlorure ferrique avec l'alcool méthylique. On sait, en effet, que la dissolution de $Fe Cl^3$ dans l'alcool s'accompagne d'une élévation très notable de la température indice d'une réaction chimique entre solvant et soluté. A l'observation ultramicroscopique chacune des solutions révèle la présence de particules animées du mouvement brownien et présentant, en outre, le phénomène de scintillation. Cette dernière propriété résulte probablement de la constitution cristalline des particules. A l'appui de cette hypothèse on peut citer les observations de Majorana (1) sur des sols de Fe^2O^3 et celles de Freundlich et Diesselhorst (2) sur des sols de Fe^2O^3 et V^2O^5 : sous l'influence d'une cause produisant l'orientation d'ensemble des particules cristallines (en particulier sous l'action d'un champ magnétique) le milieu devient biréfringent.

Si l'on tient compte, d'autre part, de l'état colloïdal de ces milieux on conçoit qu'un grand nombre de facteurs peuvent influencer sur les propriétés optiques : l'acidité du milieu, sa viscosité en rapport avec la température, la présence, même en très faible quantité, d'un corps provoquant la floculation etc...

Obtention des solutions. — Chacune des solutions (aqueuse ou méthylique) a été obtenue par dilution, au moyen du solvant correspondant de solutions de chlorure

(1) A. Majorana — *Rend. Acad. Lincei* (1902) 11 - 536.

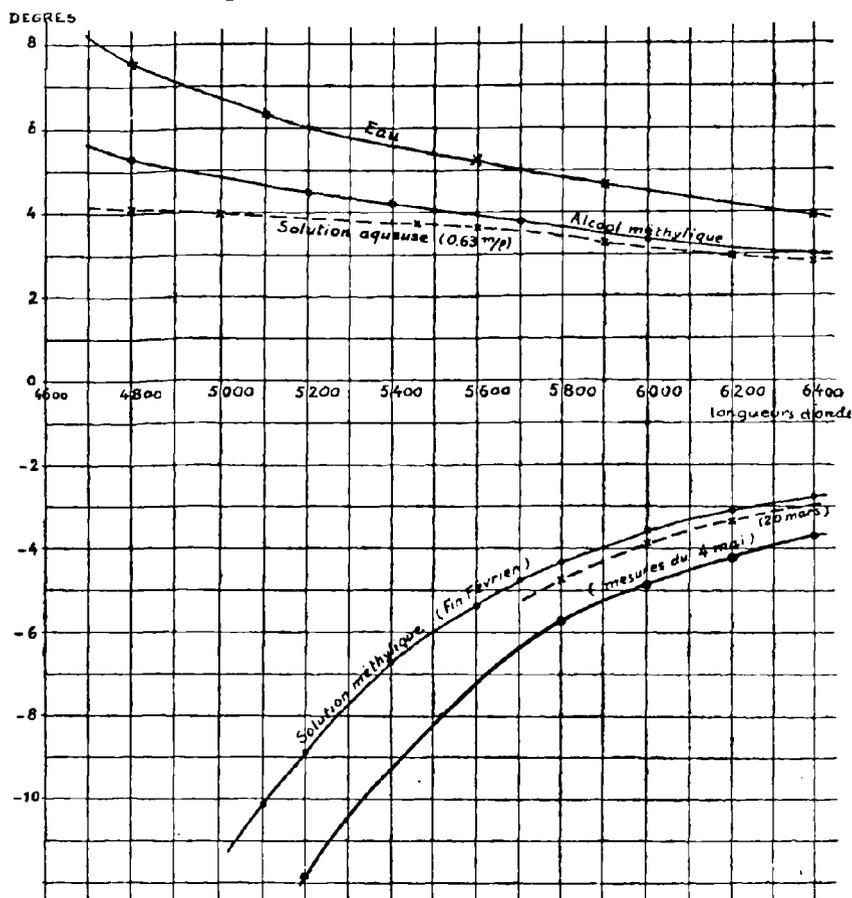
(2) Diesselhorst, Freundlich — *Physik Z.* (1916) 16, 419 ; 17, 117.

ferrique pur (provenance Kahlbaum) titrées après dissolution du sel. La solution aqueuse a pour densité, à 19°, 1,071 et le facteur de correction pour l'eau est : 1 — 0,033.

Pour la solution méthylque : densité à 17° : 0,892 ; facteur de correction pour l'alcool : 1 — 0,002.

Résultats des mesures. — Rotations. — Les courbes de dispersion rotatoire sont reproduites ci-après.

Bien que les concentrations en corps actif soient égales, on constate que les ordonnées de la courbe relative à la



DISPERSION ROTATOIRE MAGNÉTIQUE DES SOLUTIONS AQUEUSE ET MÉTHYLIQUE DE FeCl_3

solution méthylique sont beaucoup plus fortes (en valeur absolue). Il semble que ce fait soit à rapprocher de la formation probable d'une combinaison de l'alcool méthylique et du chlorure ferrique.

Dans les deux cas le soluté se comporte bien comme négatif mais l'application pure et simple de la loi de Verdet, compte tenu de la correction de concentration pour le solvant, conduit à des résultats fort différents quant au pouvoir rotatoire magnétique du soluté.

La rotation magnétique du chlorure ferrique est, d'après Roberts (1) en rapport avec sa dissociation électrolytique. Nos résultats confirment cette interprétation des faits. La dissociation dépend, en particulier, de la concentration et de la nature du solvant. Le pouvoir ionisant de l'alcool est plus faible que celui de l'eau ; à égalité de concentration la solution aqueuse doit contenir un plus grand nombre d'ions chlore libres et l'effet positif dû à ceux-ci compense l'effet négatif de l'ion fer plus efficacement que dans le cas de la solution méthylique.

L'expérience confirme aussi les prévisions en ce qui concerne l'effet de la concentration. Le tableau ci-dessous rassemble les résultats relatifs à une solution aqueuse de concentration 3,0 moléc./litre (sensiblement 4,7 fois celle de la précédente), de densité 1,407 à 17° (facteur de correction pour l'eau : 1 — 0,083).

	Rotations (corrigées de celle des glaces)		Rotations de l'eau (sans correction de conc ^{on})	Rotations dûes au soluté calculées	
	Sol. c = 0,64 m/l	Sol. c = 3,0 m/l		Sol. 0,64 m/l	Sol. 3,0 m/l
6200	+ 3°9'	— 15°30'	+ 4°15'	— 0°58'	— 19°24'
5900	+ 3°21'	— 17°29'	+ 4°42'	— 1°12'	— 21°48'
5460	+ 3°43'	— 25°39'	+ 5°34'	— 1°40'	— 28°45'

On voit que le rapport des rotations calculées pour le soluté à partir de celles des solutions est égal à 20,0 pour 6200, 18,1 pour 5900 et 17,2 pour 5460. Ces valeurs sont

(1) Richards C. E. et Roberts R. W — *Philos Mag* (1927) p 770.

très supérieures à celles du rapport des concentrations soit : 4,7. L'augmentation de concentration qui, d'après la théorie, s'accompagne d'une diminution du nombre d'ions chlore libres entraîne bien une augmentation de l'effet négatif global.

Il est probable que le phénomène d'hydrolyse auquel les solutions aqueuses de FeCl^3 doivent leur forte acidité doit contribuer aussi à réduire l'effet négatif global de FeCl^3 . Il serait intéressant d'étudier les rapports entre la rotation magnétique et le potentiel hydrogène (PH) de la solution. Nous avons cherché à utiliser, dans ce but, la méthode électrique de l'électrode au calomel de Sørensen. Les résultats obtenus nous paraissant beaucoup trop forts nous ne les avons pas retenus. La méthode colorimétrique semble, d'autre part, assez peu indiquée en raison de la forte coloration des solutions.

Influence de la température. — Par élévation de la température vers 80° la solution aqueuse prend une teinte plus foncée se rapprochant de celle de la solution méthylique. Après refroidissement on retrouve la teinte initiale. Pour étudier les variations des propriétés optiques qui peuvent accompagner ce changement de coloration il faudrait réaliser un dispositif à thermostat maintenant la cuve à une température bien définie. La difficulté est assez grande à cause de la proximité immédiate de la cuve et des pièces polaires dont la capacité calorifique est considérable.

Dichroïsme. — Pour la solution méthylique le dichroïsme est positif. Il est égal à 7 minutes pour 5300 \AA° , 13 minutes pour 5200 \AA° et 14 minutes pour 5100 \AA° . Il augmente donc assez rapidement. Il est proportionnel à la concentration : une mesure faite pour 5200 \AA° sur une solution de concentration 1,28 moléc./litre a fourni la valeur 28 minutes (sensiblement double de celle obtenue pour la 1^{re} solution).

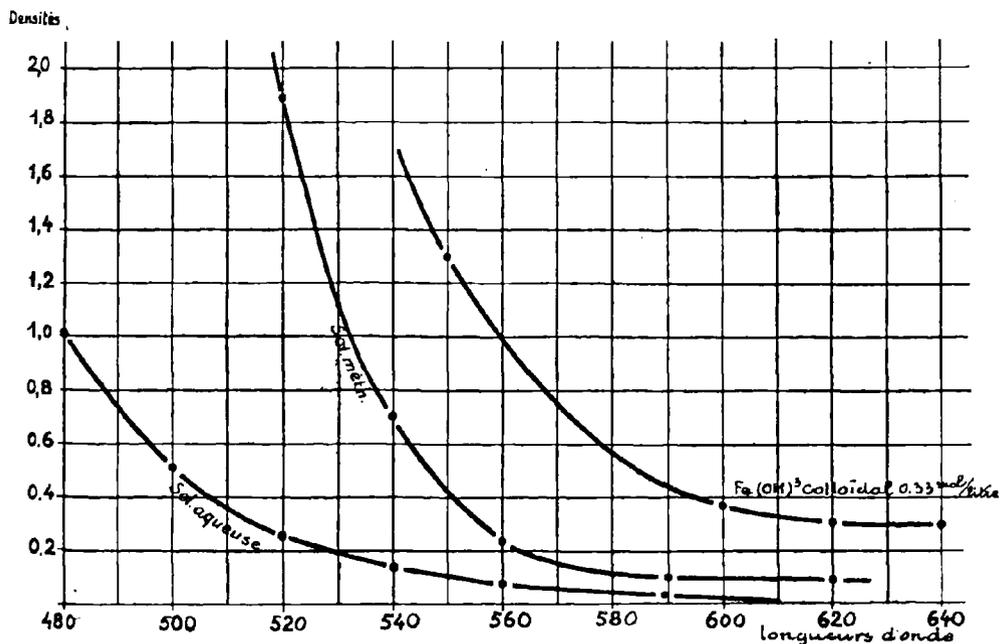
Quant à la solution aqueuse nous n'avons pu y déceler de dichroïsme (mesures essayées pour 5790 , 5100 et 4800 \AA°).

Remarque. — La solution méthylique évolue lentement. Nous reproduisons les courbes relatives aux mesures de dispersion faites soit immédiatement après l'obtention de la solution, soit 20 ou 60 jours plus tard (page 62).

Absorption. — Les courbes d'absorption, des solutions aqueuse et méthylique ont même forme mais la seconde est décalée vers les grandes longueurs d'onde. On remarque la ressemblance de ces courbes avec celle d'une solution colloïdale de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, de concentration 0,33 molécule/litre dont il est question ci-après.

Solutions d'hydrate ferrique colloïdal (0,33 moléc/litre).

Pour les longueurs d'onde 5200 et 5300 Å situées dans une région de forte absorption nous n'avons pu déceler aucun dichroïsme. Il semble donc qu'on doive écarter comme



COURBES DE DENSITÉS OPTIQUES DES SOLUTIONS AQUEUSE ET MÉTHYLIQUE DE FeCl_3 (0,64 mol./litre) sous 0,5 cm

cause possible du dichroïsme de la solution méthylique étudiée précédemment la présence des particules colloïdales qu'y révèle l'observation à l'ultramicroscope.

En résumé, les résultats obtenus jusqu'à présent pour les combinaisons ferriques soulignent l'importance du rôle que joue le solvant.

Pour les solutions aqueuses, le phénomène d'hydrolyse, dont dépend l'acidité du milieu, influe considérablement sur la rotation magnétique ; la très forte augmentation, avec la concentration, du pouvoir rotatoire magnétique calculé de l'ion fer pourrait s'expliquer, suivant les idées de de Malle-mann (1) par une modification du paramagnétique atomique se traduisant par une diminution du champ intérieur provoqué par les ions (champ qui est dirigé en sens contraire du champ agissant extérieur). Cabrera et Moles ont effectivement montré les variations du moment atomique du fer, dans la solution de chlorure ferrique, en fonction de la concentration et de l'acidité. Aux faibles concentrations, quand l'hydrolyse est complète, le nombre de magnétons tend vers 27 tandis qu'il s'approche de 29 pour les fortes concentrations. Pour les concentrations intermédiaires on rencontre les deux types en proportion variable.

Pour les solutions méthyliques, l'existence du dichroïsme, non rencontré dans les solutions aqueuses, suggère la présence de groupements actifs différents, probablement de groupements complexes que formerait l'ion fer par adjonction de molécules d'alcool ; le dégagement de chaleur important accompagnant la dissolution du chlorure dans l'alcool indique, en effet la formation d'une combinaison entre solvant et soluté.

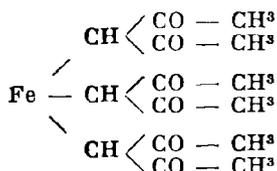
Acétylacétonates et benzoylacétonates. — L'acétylacé-tone, dicétone de formule $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{CH}_3$ qui possède un groupement $= \text{CH}_2$ voisin de deux groupements électronégatifs a des propriétés acides. Elle donne effectivement avec certains hydrates métalliques en suspension

(1) Théorie moléculaire de la polarisation rotatoire magnétique. Calcul de la constante de Verdet. *J. de Phys.* Octobre 1926, p. 314.

dans l'eau des acétylacétonates. On a préparé un certain nombre de ces dérivés parmi lesquels les acétylacétonates de fer et de cobalt, corps parfaitement cristallisés, qui, avec les solvants organiques, donnent des solutions fortement colorées.

Acétylacétonate de fer. — Nous l'obtenons par la méthode indiquée par Urbain et Debiere (1) : le précipité d'hydrate ferrique provoqué par l'addition d'un excès de soude à la solution d'un sel de fer (chlorure) est lavé abondamment puis mis en suspension dans l'eau. En ajoutant de l'acétylacétone en léger excès on recueille, au bout de quelques heures un précipité rouge d'acétylacétonate. La réaction est quantitative. On décante et sèche le résidu qu'on redissout dans l'alcool méthylique. Par évaporation lente de ce dernier solvant on obtient, par deux cristallisations successives, de très beaux cristaux rouge vif.

Le poids moléculaire (353), déterminé par cryoscopie, correspond à la formule :

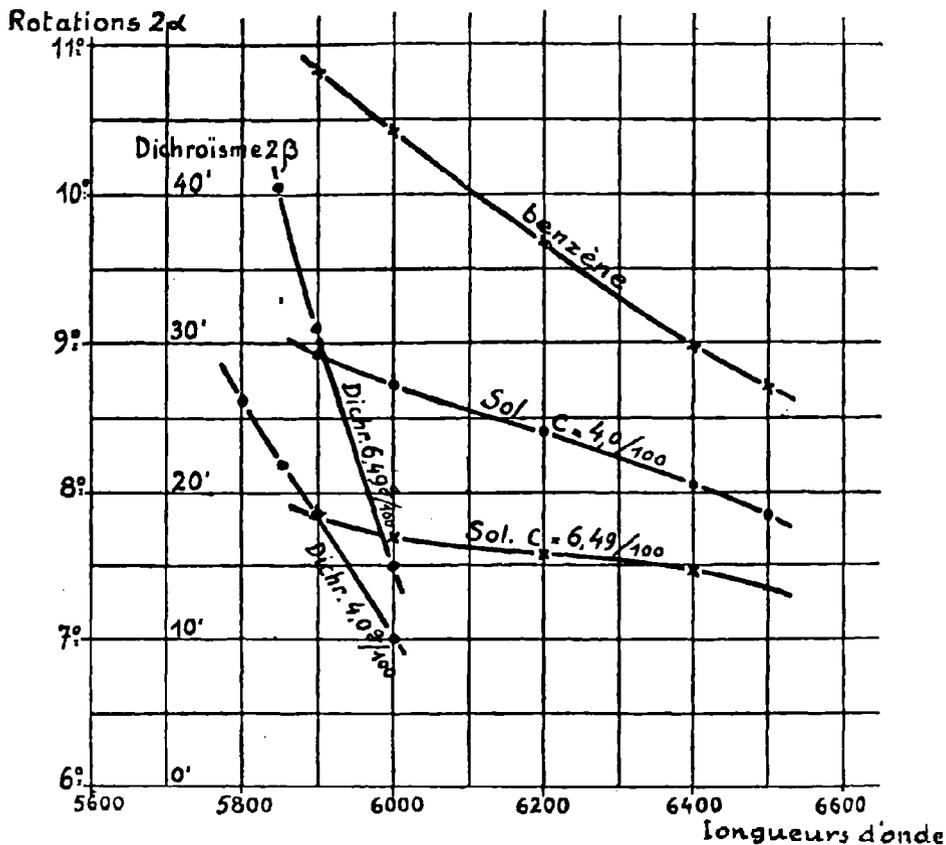


Le fer s'y comporte donc comme trivalent.

Ce corps est soluble dans la plupart des solvants organiques (chloroforme, benzène, alcools, acétone etc...) Les solutions dans le benzène ou l'alcool méthylique sont d'un rouge intense. Elles absorbent toutes les radiations visibles du jaune au violet. Sous une épaisseur de 0,5 mm et pour des concentrations ne dépassant pas 6,4 gr du corps pour 100 gr. de solvant nous avons pu l'étudier jusqu'au voisinage de la longueur d'onde 5800 Å (fig.)

Nous reproduisons ci-après les courbes d'absorption de deux solutions, benzénique et méthylique de concentration 4 gr. | 100 gr. solvant.

(1) C. R. Acad. des Sc. 129-302.



DISPERSION ROTATOIRE ET DICHIROISME CIRCULAIRE MAGNÉTIQUES
DE SOLUTIONS BENZÉNIQUES D'ACÉTYLACONATE DE FER.
FACTEUR DE CORRECTION POUR LE BENZÈNE : 1-0,049

Densités à 19° : Solution : 0,890.
benzène : 0,878.

Nous donnons également les courbes de dispersion rotatoire magnétique et de dichroïsme de deux solutions benzéniques de concentrations respectives 6,49 gr. et 4,0 gr. pour 100 gr. de solvant.

Le tableau ci-après montre que le rapport des rotations du soluté, calculées à partir de chacune des deux courbes,

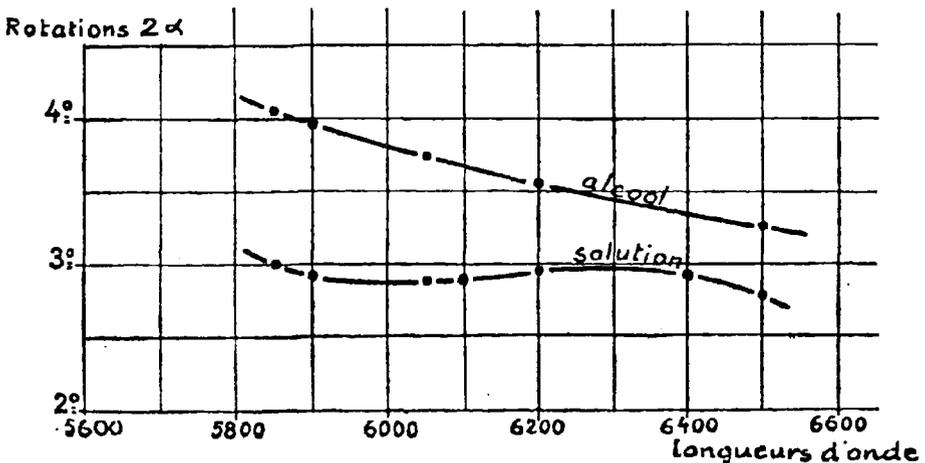
reste sensiblement égal au rapport des concentrations (1,62) pour les diverses longueurs d'onde.

	Solution benz. : 4,0/100	Solution benz. : 6,49/100	Rapport des rotations calculées
6400 A°	38'	63'	1,65
6200 A°	59'	98'	1,66
6000 A°	81'	128'	1,58
5900 A°	93'	145'	1,56

L'écart moyen reste de l'ordre de 4 %.

Par contre, le même calcul effectué pour une solution méthylique d'acétylacétate de fer à 4,06 g. pour 100 fournit, pour le soluté, des valeurs nettement inférieures à celles obtenues avec la solution benzénique d'égale concentration :

30' pour 6200 A° 56' pour 5900 A°



DISPERSION ROTATOIRE MAGNÉTIQUE D'UNE SOLUTION MÉTHYLIQUE
D'ACÉTYLACÉTATE DE FER ($c = 4,06$ g. pour 100 g. d'alcoool)
FACTEUR DE CORRECTION POUR L'ALCOOL : 1-0,029

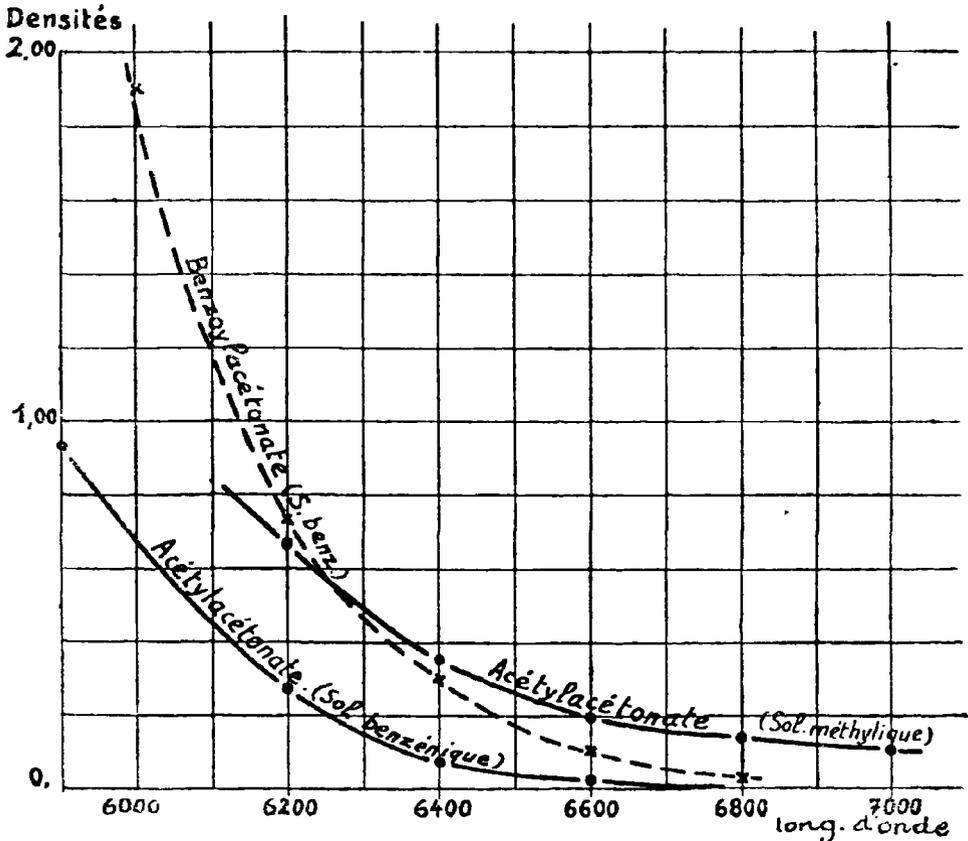
Densités à 19° : Solution : 0,799
Alcoool : 0,791

On peut chercher à interpréter comme suit ces écarts provenant de la nature du solvant :

En milieu benzénique (non ionisant) les molécules du soluté ne sont pas dissociées ; d'où l'observation d'effets proportionnels aux concentrations.

En milieu méthylique (ionisant) une partie des molécules peut passer à l'état d'ions ; or, l'ion actif, ici le fer, peut posséder, suivant l'état de liaison chimique dans lequel il se trouve, un moment magnétique de grandeur variable dont dépend la rotation magnétique.

La courbe d'absorption de la solution méthylique est

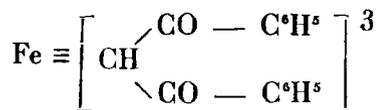


DENSITÉS OPTIQUES DES SOLUTIONS D'ACÉTYLACÉTONATE
ET DE BENZOYLACÉTONATE DE FER. ($c = 4,0$ g./100 g. solvant)

déplacée vers les grandes longueurs d'onde par rapport à la courbe de la solution benzénique, elle se rapproche de la courbe d'absorption de la solution d'hydrate ferrique colloïdal étudiée précédemment, fait analogue à celui déjà observé pour les solutions aqueuse ou méthylique de FeCl_3 .

Pour les deux solutions benzéniques le dichroïsme est sensiblement proportionnel à la concentration. Il croît très rapidement quand la longueur d'onde diminue.

Solution benzénique de benzoylacétonate de fer



Nous n'avons pu réaliser la concentration de 6,11 g. pour 100 g. de benzène qui donnerait une concentration en fer égale à celle de la solution d'acétylacétonate à 4 g./100 g. benzène (la solution laissait un résidu).

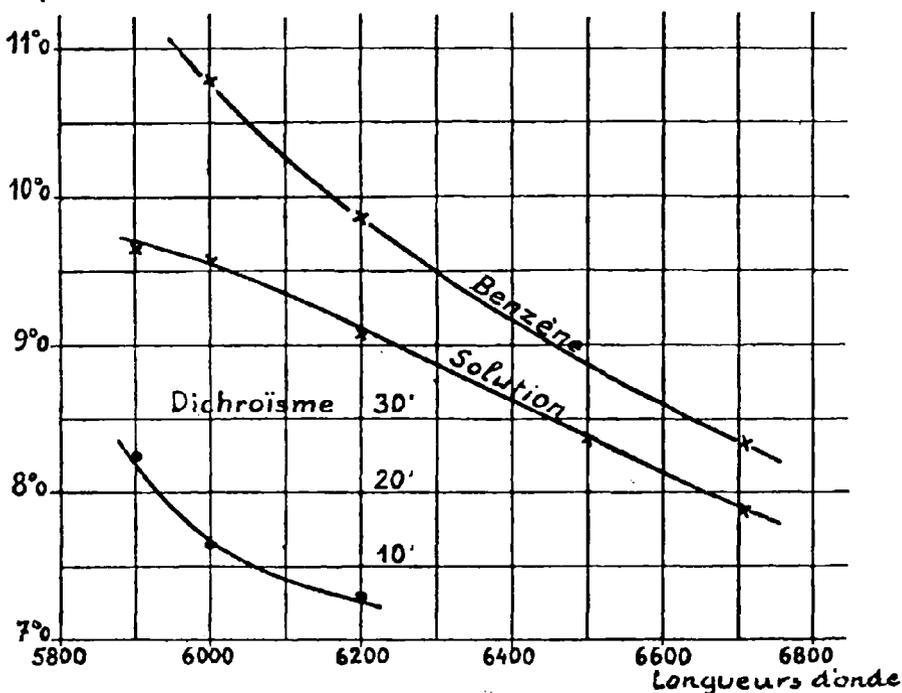
Les mesures ci-après se rapportent à une solution à 4 g./100 g. En raison de l'absorption qui croît beaucoup plus rapidement que pour la solution d'acétylacétonate nous n'avons pu faire de pointés au delà de 5900 Å. (voir la courbe d'absorption p. 70).

	Rotat. solution	Rotat. benz.	Dichroïsme
6710 Å°	7°52'	8°21'	0'
6500 Å°	8°21'	"	"
6200 Å°	9°4'	9°52'	6'
6000 Å°	9°34'	10°46'	13'
5900 Å°	9°37'	11°0'	25'

L'allure de la courbe de dispersion est la même que celle de la solution benzénique d'acétylacétonate de fer.

Le dichroïsme augmente rapidement quand on pénètre dans la zone d'absorption.

Rotations
2 ρ



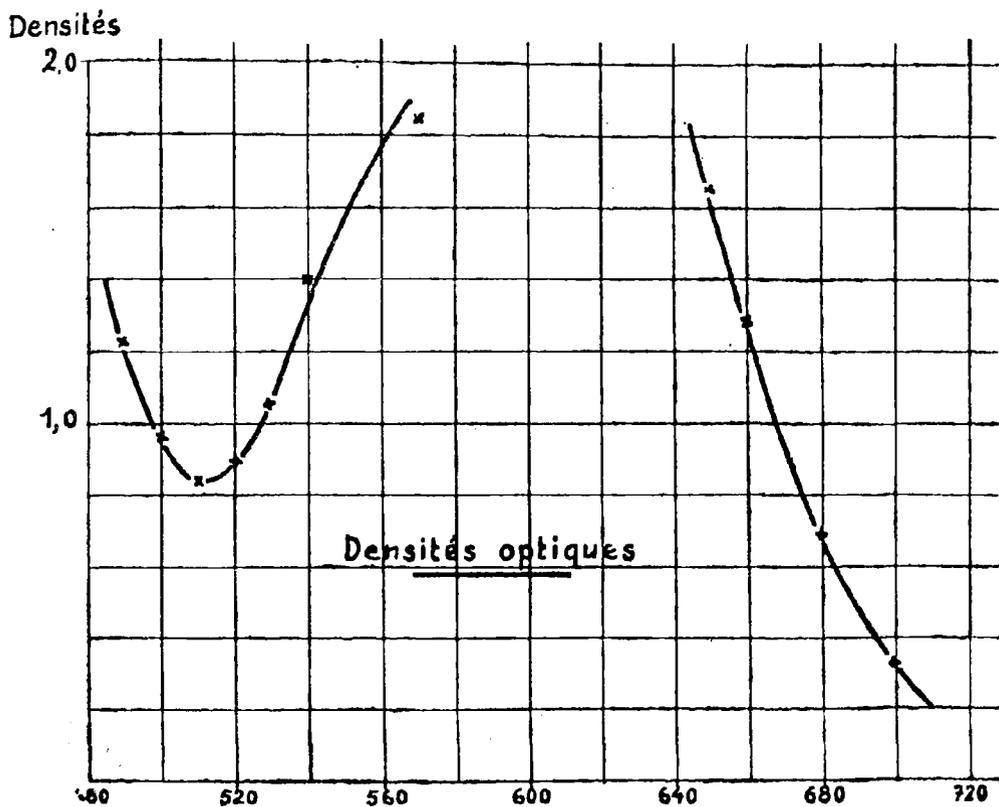
DISPERSION ROTATOIRE MAGNÉTIQUE D'UNE SOLUTION BENZÉNIQUE DE
BENZOYLACÉTONATE DE FER ($c = 4,0$ g./100 g. benzène)

Solution benzénique d'acétylacétonate de cobalt

Nous n'avons pu étudier cette solution que pour une concentration assez faible, de 1,0 g. pour 100 g. de benzène.

Elle présente une couleur vert-foncé et la courbe de densité optique montre l'existence d'un minimum au voisinage de 5100 Å. Les rotations du soluté sont négatives.

Nous n'avons pu déceler de dichroïsme pour les longueurs d'onde voisines du minimum.



DENSITÉS OPTIQUES D'UNE SOLUTION BENZÉNIQUE D'ACÉTYLACÉTONATE DE COBALT ($c = 1 \text{ g./100 cm}^3$ benzéine) $d_{1,0} = 0,878$)

Solution de sulfate de nickel ammoniacal

L'anomalie de la courbe de dispersion rotatoire magnétique d'une solution de nitrate de nickel ammoniacal signalée par Schérer (1) se retrouve pour une solution de sulfate. Cette dernière est obtenue en ajoutant 15 cm³ d'ammoniaque à 22° Baumé à 10 cm³ d'une solution contenant 2,0 g. de nickel. La couleur est bleue violacée. La courbe des densités

(1) Thèse Schérer p. 84.

optiques indique une large bande d'absorption dont le maximum se trouve vers 5900 \AA (page 75).

La courbe de dispersion rotatoire magnétique que nous avons relevée possède un point d'inflexion au voisinage de cette même longueur d'onde. Pour la solution de chlorure, dont l'auteur précédent n'indique pas la concentration en nickel, le point d'inflexion se trouve vers 5300 \AA .

Nous n'avons pas repris l'étude du dichroïsme pour cette solution. Pour la solution indiquée ci-dessus Schérer trouve un dichroïsme $2 \beta = 0^{\circ} 17$ pour $\lambda = 578 \text{ m } \mu$.

Solutions de bichromate et de permanganate de potassium

Ces corps appartiennent à une série de combinaisons oxygénées d'éléments paramagnétiques présentant un paramagnétisme constant. Weiss et Collet ont montré (1) que, pour l'intervalle de température de 12° à 90° , l'ion Cr^{2+} garde, à l'état solide ou en solution, un paramagnétisme constant.

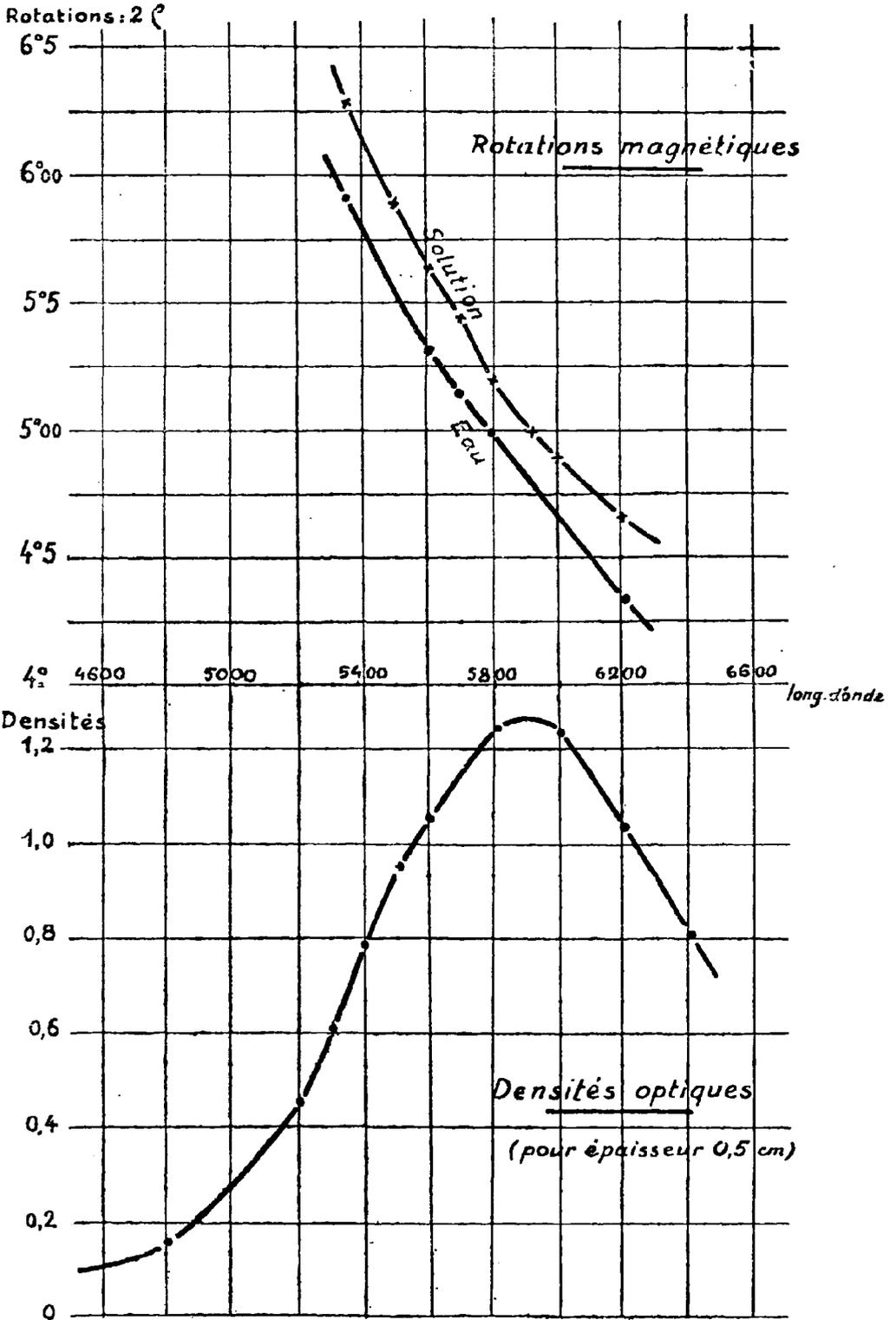
H. Ollivier (2) a établi que, pour le bichromate de potassium, la constante de Verdet, rapportée à l'unité de masse, ne peut varier, dans d'assez larges limites de température, que de quantités inférieures aux erreurs d'expérience.

Nous avons relevé les courbes de dispersion de deux solutions contenant respectivement 8,0 et 10,0 g. pour 100 cm^3 de solution (les densités sont indiquées sur le graphique).

Le calcul de la rotation dûe au soluté, compte tenu naturellement dans chaque cas de la correction de concentration pour l'eau ne fournit pas une bonne proportionnalité des rotations aux concentrations. Cependant la grande stabilité de l'ion Cr^{2+} , auquel les solutions doivent leur

(1) Weiss et Collet C. R. 178 - 2146 - 1924.

(2) Ollivier C. R. 186 (1928) p. 1001.

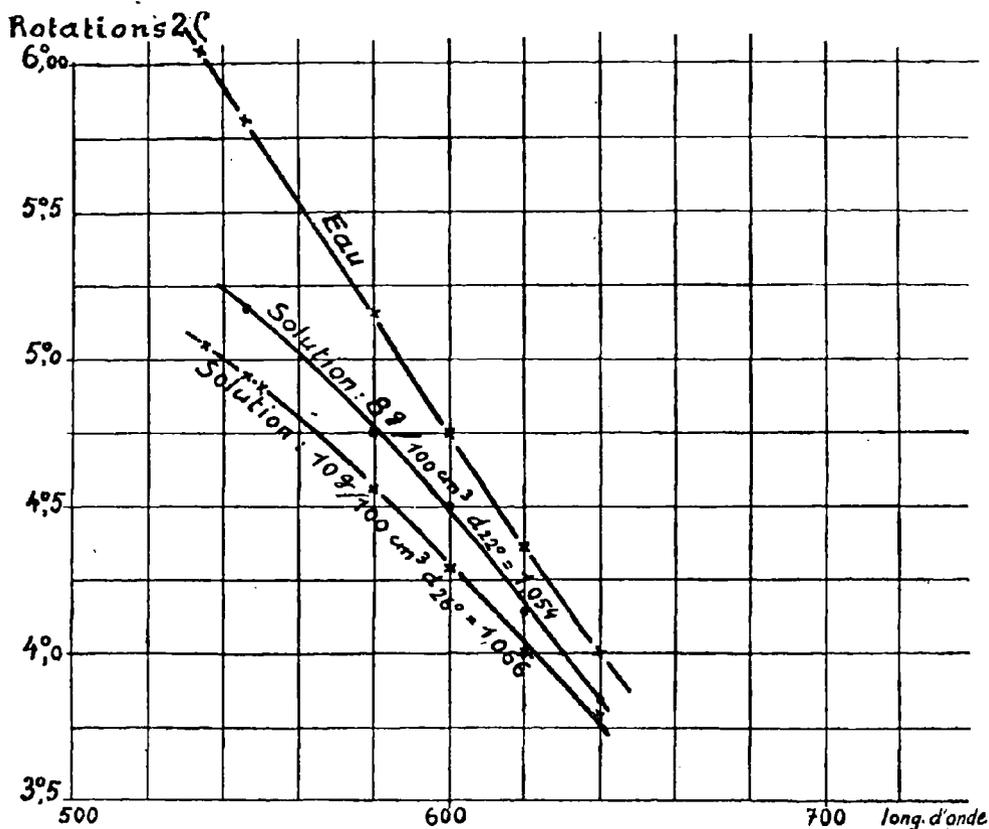


SOLUTION AQUEUSE DE SULFATE DE NICKEL AMMONIACAL

couleur, ainsi que les propriétés magnétiques rappelées ci-dessus laissaient présumer d'une proportionnalité des effets aux concentrations.

Pour les longueurs d'onde 5350 Å et 5300 Å, situées assez loin dans la région d'absorption, aucun dichroïsme ne s'est révélé.

En raison de l'absorption la solution de permanganate n'a pu être utilisée qu'à la concentration faible de 5 g. par litre. Nous avons pu néanmoins faire des mesures de part et d'autre de la large bande d'absorption s'étendant de

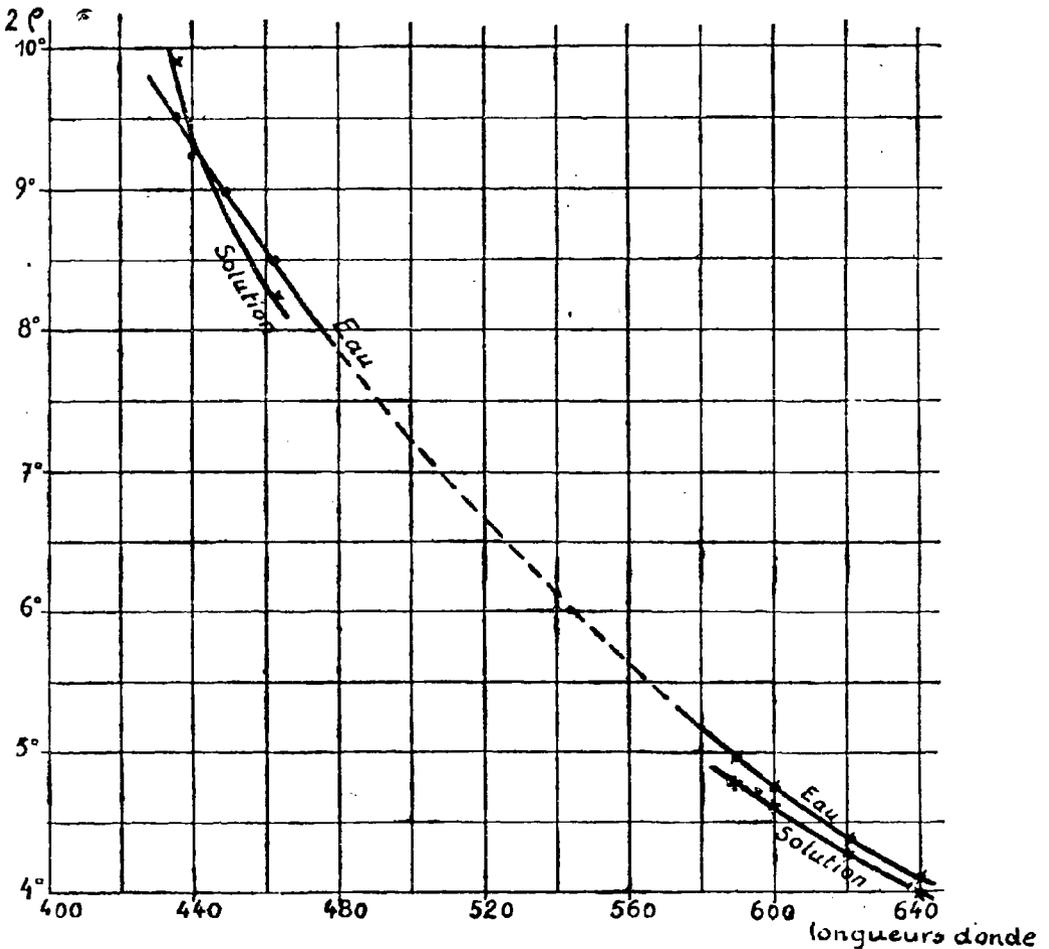


DISPERSION ROTATOIRE MAGNÉTIQUE DE SOLUTIONS AQUEUSES
DE BICHROMATE DE POTASSIUM.

5800 Å à 4600 Å environ. Dans la région des courtes longueurs d'onde la courbe de dispersion coupe celle de l'eau au voisinage de 4.400 Å.

Solutions d'hydrate cupriammoniacal et de sels correspondants (nitrate et sulfate)

Avec l'ammoniaque et, de façon générale, avec les bases azotées les sels de cuivre bivalent donnent de nombreux



DISPERSION ROTATOIRE MAGNÉTIQUE D'UNE SOLUTION AQUEUSE DE PERMANGANATE DE POTASSIUM.

complexes. Les solutions sont caractérisées par la couleur bleue intense que présente la liqueur de Schweitzer.

Avec l'ammoniaque les cations complexes sont de la forme :



n pouvant atteindre jusqu'à la valeur 18.

Néanmoins on a démontré que les indices de coordination supérieurs à 6 sont rares.

Bensdorff (1) dans son étude sur les conductibilités de solutions d'hydroxydes cupriammoniacaux, montre que le complexe qui se forme, en présence d'un excès d'ammoniaque est l'hydroxyde $\text{Cu} (\text{NH}_3)^4 (\text{OH})^2$ et ce fait est confirmé par les déterminations optiques de Hantzsch et Robertson (2).

De façon générale il est admis que les sels hexaminés du cuivre sont moins stables que les tétraminés.

Nous admettons donc que les solutions étudiées ci-après contiennent toutes l'ion complexe $[\text{Cu}, 4\text{NH}_3]^\ddagger$ et l'on verra que les résultats des mesures sont en bon accord avec cette hypothèse.

Nos solutions sont obtenues comme suit :

Solution A. — A 30 cm³ d'une solution de nitrate de cuivre ($c = 1,013$ moléc./litre, déterminée après dissolution) nous ajoutons de l'ammoniaque jusqu'à disparition du précipité primitivement formé. La liqueur obtenue est étendue à 100 cm³. La concentration en cuivre est : $c = 0,0193$ g./cm³.

Densité de la solution à 24° : 1,0398.

Solution A : 2. — La solution précédente étendue de son volume d'eau distillée.

Solution B. — A partir d'une solution de SO_4Cu , $5\text{H}_2\text{O}$ contenant 249,5 g. de sel par litre soit $M : 1000$ moléc. par cm³.

(1) *Z. anorg. Chem.* 41 - 184 - 1904.

(2) *Ber. der. deutschen chemischen Gesellschaft* 41-4332-1908.

A 30,3g cm³ de cette solution nous ajoutons de l'ammoniaque jusqu'à disparition du précipité d'abord formé. La liqueur est étendue à 100 cm³. Dans ces conditions la concentration en cuivre est la même que pour la solution A.

Densité à 24° : 1,0403.

Solution B : 2. — La précédente étendue de son volume d'eau distillée.

Solution C. — On traite l'oxyde de cuivre Cu O par l'ammoniaque. La liqueur primitive contenait 0,154 g. de cuivre par litre. Nous l'avons étendue d'eau afin d'obtenir la même concentration en cuivre que pour A : 2 et B : 2.

Bien que les concentrations soient faibles (ce qu'impose la forte absorption des différents liquides) nous avons pu mettre en évidence l'existence du dichroïsme.

Les résultats sont rassemblés ci-dessous :

ROTATIONS : 2 ρ (en degrés et centièmes)

	Eau	A	A : 2	B	B : 2	C
4815 A°	7°61	7°48	7°56	7°50	7°55	7°78
4875	7°41	7°19	7°30	7°21	7°29	7°50
4950	7°18	6°95	7°05	6°93	7°05	7°26
5015	6°99	6°93	6°91	6°88	6°93	7°08
5125	6°60	abs.	6°50	abs.	6°51	6°66

La présence d'ammoniaque en excès permet d'expliquer les écarts observés pour les rotations de C. cet excès n'a d'ailleurs pas d'influence sur le dichroïsme comme on peut s'en rendre compte ci-après :

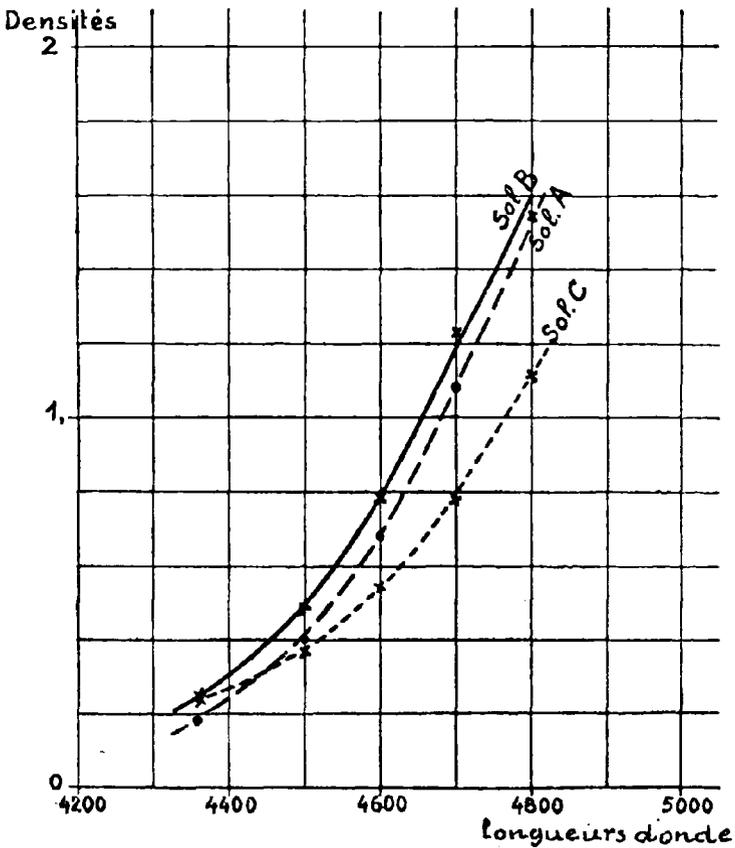
DICHOÏSME : 2 β (positif) en minutes

	A	A : 2	B	B : 2	C
4815 A°	11'	5' +	12'	4' +	5' +
4875	14'	7' +	16'	8'	9'
4950	20'	10'	19'	10'—	10'
5015	26'—	11' +	25'	12'	13'
5125	abs.	15'	abs.	15'	13' +
5200	„	19'	„	„	18'

On voit que le dichroïsme est proportionnel aux concentrations moléculaires.

Courbes d'absorption des solutions précédentes

Les courbes des solutions A et B, très voisines, sont parallèles. Pour l'égalité de concentration en cuivre réalisée on a donc très probablement la même concentration en ions complexes et la proportionnalité des effets aux concentrations laisse à supposer qu'on n'a affaire qu'à un seul type d'ion complexe.



DENSITÉS OPTIQUES DE SOLUTIONS D'HYDRATE CUPRIAMMONIACAL
ET DE SELS CORRESPONDANTS.

CHAPITRE IV

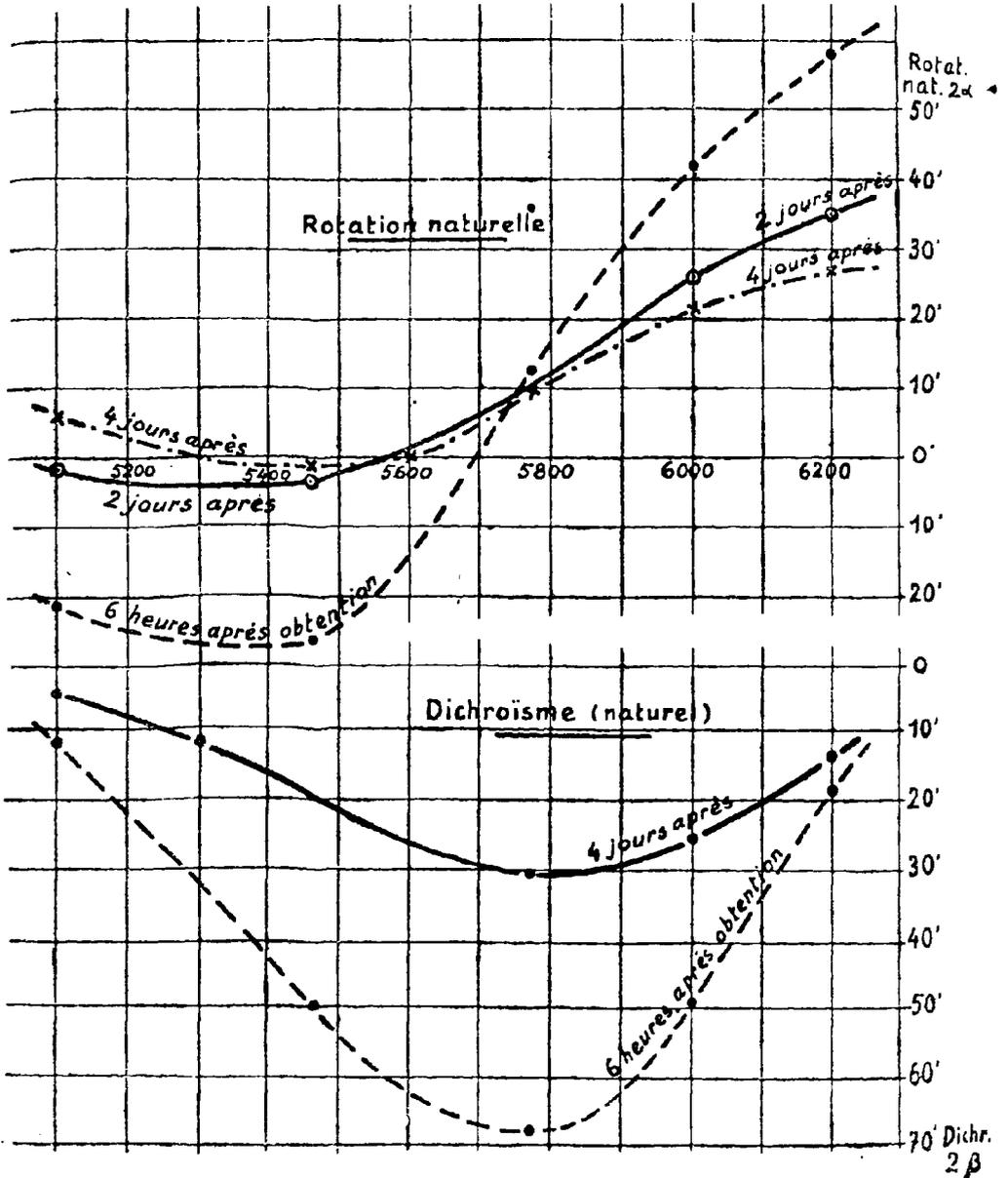
Comparaison entre la rotation naturelle et la rotation magnétique

Nous avons repris, pour cette étude, des solutions déjà étudiées par Cotton (1). Nous ne reproduisons que les graphiques relatifs à la solution obtenue en mélangeant une solution saturée de tartrate de potassium et une solution également saturée d'alun de chrome (à 50 cm³ de solution de tartrate de potassium nous ajoutons 15 cm³ de la solution d'alun de chrome. La liqueur utilisée résulte de l'addition à la précédente de 3 fois son volume d'eau distillée). Cette solution évolue. Les rotations *naturelles* mesurées au cours des six heures après l'obtention, puis deux et quatre jours plus tard nous ont fourni les courbes de dispersion rotatoire naturelle données ci-après (page 82).

Le dichroïsme naturel, constamment négatif, diminue fortement avec le temps, L'ellipticité maxima correspond au point d'inflexion des courbes de dispersion et au maximum d'absorption de la bande s'étendant de 5550 à 6150 Å environ.

Les mesures de rotation magnétique effectuées sur des

(1) *Ann. de Chimie et de Physique* (1896) - 7^e série - Tome VIII p. 347.



DISPERSION ROTATOIRE NATURELLE ET DICHROÏSME NATUREL D'UNE SOLUTION OBTENUE PAR MÉLANGE D'UNE SOLUTION SATURÉE DE TARTRATE DE POTASSIUM ET D'UNE SOLUTION SATURÉE D'ALUN DE CHROME.

longueurs d'onde allant de 4800 à 6200 Å° montrent la simple additivité des effets de rotation naturelle et de rotation magnétique.

On remarquera d'ailleurs, dans le tableau ci-après, la variation régulière de la dispersion rotatoire magnétique :
Valeurs de la rotation magnétique (toutes corrections faites)

6200	+	3°19'	}	6 heures	+	»	}	4 jours
5769	+	4°51'	}	après	+	4°47'	}	après
5460	+	5°57'	}	obtentio	+	5°42'	}	obtentio
4800	+	7°37'	}		+	7°24'	}	

Les valeurs de la rotation magnétique pour les longueurs d'onde 5769, 5460 et 4800 Å° diminuent légèrement avec le temps.

Des résultats analogues ont été obtenus en partant d'une solution provenant du mélange de 10 cm³ de solution saturée d'alun de chrome et de 50 cm³ de solution saturée de tartrate de sodium. La solution obtenue est étendue de 200 cm³ d'eau.

Dans l'un ou l'autre cas nous n'avons pu déceler aucun dichroïsme circulaire magnétique.



Résumé et Conclusions

Nous avons entrepris l'étude méthodique de la dispersion rotatoire et du dichroïsme circulaire magnétique de solutions de différents sels colorés.

L'interprétation des résultats relatifs à l'ion coloré exigeait la connaissance des effets à attribuer aux autres ions l'accompagnant. Ceci nous a conduit à faire une série de mesures sur des solutions non colorées dans les mêmes conditions d'expérience et de concentration que pour les solutions colorées. De ce travail préliminaire nous avons pu conclure, en accord avec de Malleman, à la légitimité de l'application aux ions de la loi d'additivité et de la définition d'un pouvoir rotatoire magnétique ionique.

Nous donnons, dans le cas particulier des divers sels de cobalt, une preuve à l'appui de ces conclusions.

En ce qui concerne les solutions colorées (sels de fer, de cobalt, de cuivre), nous montrons que la propriété du dichroïsme circulaire magnétique est, dans la plupart des cas, corrélative de l'existence d'un ion complexe, responsable du phénomène.

Il nous semble utile de souligner, sans conclure au général, que les cas où cette propriété ne s'est pas révélée sont précisément ceux où l'existence d'un ion complexe est improbable (solution aqueuse de chlorure ferrique, solution benzénique d'acétylacétonate de cobalt). Nous montrons, pour plusieurs cas et en particulier pour les sels de cobalt, que nos conclusions s'accordent avec celles que

d'autres auteurs ont tirées de l'étude des variations, sous diverses causes, des propriétés magnétiques de l'ion ou de celle de la structure des noyaux révélée par les spectres X.

De l'ensemble des résultats sur les sels des divers métaux, il ressort que le dichroïsme circulaire magnétique présente l'intérêt de n'être pas affecté, dans sa mesure, par la superposition d'un phénomène dû aux molécules du solvant et apparaît ainsi comme une propriété spécifique de l'ion.

L'étude de l'absorption, menée parallèlement à la précédente, montre, dans quelques cas, que le déplacement du maximum d'absorption d'une bande entraîne le même déplacement pour le maximum de la courbe de dichroïsme.

SECONDE THESE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Les Progrès récents en cryométrie
Applications à l'étude des électrolytes.

Vu et permis d'imprimer,

Lille, le 1^{er} Juin 1939

Le Recteur de l'Académie

de LILLE,

G. HARDY

Lille, le 1^{er} Juin 1939

Vu et Approuvé,

Le Doyen,

A. MAIGE .