

## Conditions d'utilisation des contenus du Conservatoire numérique

1- Le Conservatoire numérique communément appelé le Cnum constitue une base de données, produite par le Conservatoire national des arts et métiers et protégée au sens des articles L341-1 et suivants du code de la propriété intellectuelle. La conception graphique du présent site a été réalisée par Eclydre ([www.eclydre.fr](http://www.eclydre.fr)).

2- Les contenus accessibles sur le site du Cnum sont majoritairement des reproductions numériques d'œuvres tombées dans le domaine public, provenant des collections patrimoniales imprimées du Cnam.

Leur réutilisation s'inscrit dans le cadre de la loi n° 78-753 du 17 juillet 1978 :

- la réutilisation non commerciale de ces contenus est libre et gratuite dans le respect de la législation en vigueur ; la mention de source doit être maintenue ([Cnum - Conservatoire numérique des Arts et Métiers - https://cnum.cnam.fr](https://cnum.cnam.fr))
- la réutilisation commerciale de ces contenus doit faire l'objet d'une licence. Est entendue par réutilisation commerciale la revente de contenus sous forme de produits élaborés ou de fourniture de service.

3- Certains documents sont soumis à un régime de réutilisation particulier :

- les reproductions de documents protégés par le droit d'auteur, uniquement consultables dans l'enceinte de la bibliothèque centrale du Cnam. Ces reproductions ne peuvent être réutilisées, sauf dans le cadre de la copie privée, sans l'autorisation préalable du titulaire des droits.

4- Pour obtenir la reproduction numérique d'un document du Cnum en haute définition, contacter [cnum\(at\)cnam.fr](mailto:cnum(at)cnam.fr)

5- L'utilisateur s'engage à respecter les présentes conditions d'utilisation ainsi que la législation en vigueur. En cas de non respect de ces dispositions, il est notamment possible d'une amende prévue par la loi du 17 juillet 1978.

6- Les présentes conditions d'utilisation des contenus du Cnum sont régies par la loi française. En cas de réutilisation prévue dans un autre pays, il appartient à chaque utilisateur de vérifier la conformité de son projet avec le droit de ce pays.

## NOTICE BIBLIOGRAPHIQUE

NOTICE DE LA REVUE	
Auteur(s) ou collectivité(s)	Laboratoire d'essais mécaniques physiques chimiques et de machines du Conservatoire national des Arts et Métiers
Auteur(s)	Laboratoire d'essais mécaniques physiques chimiques et de machines du Conservatoire national des Arts et Métiers
Titre	Publication : Laboratoire d'essais
Adresse	Paris : Conservatoire national des arts et métiers, 193.-195.
Nombre de volumes	125
Cote	CNAM-BIB P 1329-B et P 1329-C
Sujet(s)	Conservatoire national des arts et métiers (France) Génie industriel -- 20e siècle
Note	La collection comporte des lacunes : n°24; n°58; n°63; n°67; n°76-n°77
Notice complète	<a href="https://www.sudoc.abes.fr/cbs//DB=2.1/SET=17/TTL=3/REL?PPN=261820893&amp;RELTYPE=NT">https://www.sudoc.abes.fr/cbs//DB=2.1/SET=17/TTL=3/REL ?PPN=261820893&amp;RELTYPE=NT</a>
Permalien	<a href="https://cnum.cnam.fr/redir?P1329-B_P1329-C">https://cnum.cnam.fr/redir?P1329-B_P1329-C</a>
LISTE DES VOLUMES	
	<a href="#">N°25 (1936)</a>
	<a href="#">N°26 (1937)</a>
	<a href="#">N°27 (1937)</a>
	<a href="#">N°28 (1937)</a>
VOLUME TÉLÉCHARGÉ	<a href="#">N°29 (1938)</a>
	<a href="#">N°30 (1939)</a>
	<a href="#">N°31 (1936)</a>
	<a href="#">N°32 (1938)</a>
	<a href="#">N°33 (1938)</a>
	<a href="#">N°34 (1938)</a>
	<a href="#">N°35 (1938)</a>
	<a href="#">N°36 (1938)</a>
	<a href="#">N°37 (1938)</a>
	<a href="#">N°38 ( 1938)</a>
	<a href="#">N°39 (1938)</a>
	<a href="#">N°40 (1939)</a>
	<a href="#">N°41 (1939)</a>
	<a href="#">N°42 (1939)</a>
	<a href="#">N°43 (1939)</a>
	<a href="#">N°44 (1939)</a>
	<a href="#">N°45 (1938)</a>
	<a href="#">N°46 (1940)</a>
	<a href="#">N°47 (1940)</a>
	<a href="#">N°48 (1940)</a>
	<a href="#">N°49 (1940)</a>
	<a href="#">N°50 (1940)</a>
	<a href="#">N°51 (1941)</a>
	<a href="#">N°52 (1941)</a>
	<a href="#">N°53 (1941)</a>
	<a href="#">N°54 (1941)</a>
	<a href="#">N°55 (1942)</a>
	<a href="#">N°56 (1942)</a>
	<a href="#">N°57 (1942)</a>
	<a href="#">N°59 (1942)</a>

	<a href="#">N°60 (1941)</a>
	<a href="#">N°61 (1942)</a>
	<a href="#">N°62 (1943)</a>
	<a href="#">N°64 (1943)</a>
	<a href="#">N°65 (1943)</a>
	<a href="#">N°66 (1943)</a>
	<a href="#">N°68 (1943)</a>
	<a href="#">N°69 (1943)</a>
	<a href="#">N°70 (1943)</a>
	<a href="#">N°71 (1943)</a>
	<a href="#">N°72 (1944)</a>
	<a href="#">N°73 (1943)</a>
	<a href="#">N°74 (1944)</a>
	<a href="#">N°75 (1944)</a>
	<a href="#">N°78 (1944)</a>
	<a href="#">N°79 (1944)</a>
	<a href="#">N°80 (1944)</a>
	<a href="#">N°81 (1944)</a>
	<a href="#">N°82 (1944)</a>
	<a href="#">N°83 (1944)</a>
	<a href="#">N°84 (1944)</a>
	<a href="#">N°85 (1944)</a>
	<a href="#">N°86 (1945)</a>
	<a href="#">N°87 (1945)</a>
	<a href="#">N°88 (1945)</a>
	<a href="#">N°89 (1945)</a>
	<a href="#">N°90 (1945)</a>
	<a href="#">N°91 (1945)</a>
	<a href="#">N°92 (1945)</a>
	<a href="#">N°93 (1945)</a>
	<a href="#">N°94 (1945)</a>
	<a href="#">N°95 (1946)</a>
	<a href="#">N°96 (1946)</a>
	<a href="#">N°97 (1946)</a>
	<a href="#">N°98 (1944)</a>
	<a href="#">N°99 (1945)</a>
	<a href="#">N°100 (1945)</a>
	<a href="#">N°101 (1946)</a>
	<a href="#">N°102 (1946)</a>
	<a href="#">N°103 (1946)</a>
	<a href="#">N°104 (1946)</a>
	<a href="#">N°105 (1946)</a>
	<a href="#">N°106 (1946)</a>
	<a href="#">N°107 (1947)</a>
	<a href="#">N°108 (1947)</a>
	<a href="#">N°109 (1947)</a>
	<a href="#">N°110 et 111 (1947)</a>
	<a href="#">N° 112 (1947)</a>
	<a href="#">N° 113 (1947)</a>
	<a href="#">N° 114 (1947)</a>
	<a href="#">N° 115 (1947)</a>
	<a href="#">N° 116 (1947)</a>
	<a href="#">N° 117 (1947)</a>
	<a href="#">N° 118 (1948)</a>
	<a href="#">N° 119 (1948)</a>
	<a href="#">N° 120 (1948)</a>
	<a href="#">N° 121 (1948)</a>
	<a href="#">N° 122 (1947)</a>

	<a href="#">N° 123 (1948)</a>
	<a href="#">N° 124 (1948)</a>
	<a href="#">N° 125 (1948)</a>
	<a href="#">N° 126 (1948)</a>
	<a href="#">N° 127 (1948)</a>
	<a href="#">N° 128 (1948)</a>
	<a href="#">N° 129 (1948)</a>
	<a href="#">N° 130 (1949)</a>
	<a href="#">N° 131 (1949)</a>
	<a href="#">N° 132 (1949)</a>
	<a href="#">N° 133 (1948)</a>
	<a href="#">N° 134 (1949)</a>
	<a href="#">N° 135 (1948)</a>
	<a href="#">N° 136 (1949)</a>
	<a href="#">N° 137 (1950)</a>
	<a href="#">N° 138 (1950)</a>
	<a href="#">N° 139 (1950)</a>
	<a href="#">N° 140 (1950)</a>
	<a href="#">N° 141 (1950)</a>
	<a href="#">N° 142 (1948)</a>
	<a href="#">N° 143 (1950)</a>
	<a href="#">N° 144 (1950)</a>
	<a href="#">N° 145 (1951)</a>
	<a href="#">N° 146 (1951)</a>
	<a href="#">N° 147 (1951)</a>
	<a href="#">N° 148 (1951)</a>
	<a href="#">N° 149 (1951)</a>
	<a href="#">N° 150 (1951)</a>
	<a href="#">N° 151 (1951)</a>
	<a href="#">N° 152 (1951)</a>
	<a href="#">N° 153 (1952)</a>
	<a href="#">N° 154 (1952)</a>
	<a href="#">N° 155 (1952)</a>

<b>NOTICE DU VOLUME TÉLÉCHARGÉ</b>	
Auteur(s) volume	Laboratoire d'essais mécaniques physiques chimiques et de machines du Conservatoire national des Arts et Métiers
Titre	Publication : Laboratoire d'essais
Volume	<a href="#">N°29 (1938)</a>
Adresse	Paris : Hermann & cie, éditeurs, 1938
Collation	1 vol. (42 p.) : ill. ; 25 cm
Nombre de vues	52
Cote	CNAM-BIB P 1329-B (5)
Sujet(s)	Conservatoire national des arts et métiers (France) Génie industriel -- 20e siècle
Thématique(s)	Histoire du Cnam
Typologie	Revue
Langue	Anglais Français
Date de mise en ligne	10/04/2025
Date de génération du PDF	07/02/2026
Recherche plein texte	Disponible
Notice complète	<a href="https://www.sudoc.fr/039014541">https://www.sudoc.fr/039014541</a>
Permalien	<a href="https://cnum.cnam.fr/redir?P1329-B.5">https://cnum.cnam.fr/redir?P1329-B.5</a>

## **Note de présentation du ....**

---

...

no 29

8<sup>e</sup> Rue 107<sup>(6)</sup>



ACTUALITÉS SCIENTIFIQUES ET INDUSTRIELLES

627



PUBLICATIONS DU LABORATOIRE D'ESSAIS  
(CONSERVATOIRE NATIONAL DES ARTS ET MÉTIERS)

XXIX

LES

Q1329-B

# CRISTAUX MIXTES

ET

# LEUR STRUCTURE

PAR

PIERRE DUBOIS

Docteur ès Sciences

Assistant au Laboratoire d'Essais du Conservatoire  
des Arts et Métiers



PARIS

HERMANN ET C<sup>e</sup>, ÉDITEURS

6, Rue de la Sorbonne, 6

1938





# ACTUALITÉS SCIENTIFIQUES ET INDUSTRIELLES

PUBLIÉES SOUS LA DIRECTION DE MM.



René AUDUBERT

Directeur de Laboratoire à l'École  
des Hautes Études

## ÉLECTROCHIMIE THÉORIQUE

J.-P. BECQUEREL

Professeur au Muséum d'Histoire Naturelle

## OPTIQUE ET MAGNÉTISME AUX TRÈS BASSES TEMPÉRATURES

G. BERTRAND

Membre de l'Institut  
Professeur à l'Institut Pasteur

## CHIMIE BIOLOGIQUE

L. BLARINGHEM

Membre de l'Institut  
Professeur à la Sorbonne

## BIOLOGIE VÉGÉTALE

Georges BOHN

Professeur à la Faculté des Sciences

## ZOOLOGIE EXPÉRIMENTALE

J. BORDET

Prix Nobel  
Directeur de l'Institut Pasteur de Bruxelles

## MICROBIOLOGIE

J. BOSLER

Directeur de l'Observatoire de Marseille

## ASTROPHYSIQUE

Léon BRILLOUIN

Professeur au Collège de France

## THÉORIE DES QUANTA

Louis de BROGLIE

Membre de l'Institut  
Professeur à la Sorbonne  
Prix Nobel de Physique

## I. PHYSIQUE THÉORIQUE

## II. PHILOSOPHIE DES SCIENCES

Maurice de BROGLIE  
de l'Académie Française  
et de l'Académie des Sciences

## PHYSIQUE ATOMIQUE EXPÉRIMENTALE

D. CABRERA

Directeur de l'Institut de Physique et Chimie  
de Madrid

## EXPOSÉS SUR LA THÉORIE DE LA MATIÈRE

E. CARTAN

Membre de l'Institut  
Professeur à la Sorbonne

## GÉOMÉTRIE

M. CAULLERY

Membre de l'Institut  
Professeur à la Faculté des Sciences

## BIOLOGIE GÉNÉRALE

L. CAYEUX

Membre de l'Institut  
Professeur au Collège de France

## GÉOLOGIE

A. COTTON

Membre de l'Institut  
Professeur à la Sorbonne

## MAGNÉTO-OPTIQUE

Mme Pierre CURIE

Professeur à la Sorbonne  
Prix Nobel de Physique  
Prix Nobel de Chimie

## RADIOACTIVITÉ ET PHYSIQUE NUCLÉAIRE

Véra DANTCHAKOFF

Ancien professeur à l'Université Columbia  
(New-York)  
Organisateur de l'Institut  
de Morphogenèse Expérimentale  
(Moscou Ostantkino)

## LA CELLULE GERMINALE DANS L'ONTOGÉNÈSE ET L'ÉVOLUTION

E. DARMOIS

Professeur à la Sorbonne

## CHIMIE-PHYSIQUE

K. K. DARROW

Bell Telephone Laboratories

## CONDUCTIBILITÉ DANS LES GAZ

Arnaud DENJOY

Professeur à la Sorbonne

## THÉORIE DES FONCTIONS DE VARIABLE RÉELLE

J. DUESBERG

Recteur de l'Université de Liège

## BIOLOGIE GÉNÉRALE

## EN RAPPORT AVEC LA CYTOLOGIE

F. ENRIQUES

De l'Académie Del Lincei  
Professeur à l'Université de Rome

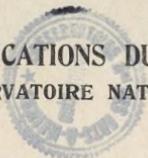
## PHILOSOPHIE ET HISTOIRE DE LA PENSÉE SCIENTIFIQUE

CATALOGUE SPÉCIAL SUR DEMANDE

ACTUALITÉS SCIENTIFIQUES ET INDUSTRIELLES

627

PUBLICATIONS DU LABORATOIRE D'ESSAIS  
(CONSERVATOIRE NATIONAL DES ARTS ET MÉTIERS)



XXIX

LES

CRISTAUX MIXTES  
ET  
LEUR STRUCTURE

PAR

PIERRE DUBOIS

Docteur ès Sciences

Assistant au Laboratoire d'Essais du Conservatoire  
des Arts et Métiers



PARIS

HERMANN ET C<sup>ie</sup>, ÉDITEURS

6, Rue de la Sorbonne, 6

—  
1938





# LES CRISTAUX MIXTES ET LEUR STRUCTURE

PAR

**Pierre DUBOIS**

Docteur ès Sciences

Assistant au Laboratoire d'Essais du Conservatoire  
des Arts et Métiers



l'ÉTUDE de l'isomorphisme et des cristaux mixtes a joué un rôle fondamental dans la définition de l'espèce chimique. Depuis l'utilisation des rayons X, des progrès considérables ont été faits dans les connaissances relatives à la structure de ces cristaux. Aussi, sans passer en revue tous les mémoires, on peut essayer, par quelques exemples, de montrer la portée considérable des travaux effectués. Pour plus de clarté, il semble qu'il n'est pas superflu de rappeler, tout d'abord, quelques notions classiques relatives à la structure cristalline.

Ces notions sont résumées dans le chapitre I. Parmi les différents caractères des réseaux cristallins, la nature des forces de cohésion peut servir à distinguer : des cristaux à réseau ionique, des cristaux à réseau atomique et des cristaux à réseau moléculaire. L'importance de la connaissance des rayons des éléments est considérable car, la valeur relative de ces rayons est le facteur dominant de la possibilité de formation des cristaux mixtes.

Dans le chapitre II, relatif aux généralités sur les cristaux mixtes, sont indiquées les méthodes d'obtention et le processus de forma-

tion. Du fait que les cristaux mixtes obtenus ont tantôt le même réseau que celui de l'un des constituants, tantôt, un réseau différent de ceux des constituants, on est amené à diviser leur étude en deux parties.

Les cristaux mixtes dont le réseau est le même que celui de l'un des constituants font l'objet du chapitre III. D'après leur processus de formation on distingue :

— En premier lieu, *les cristaux mixtes d'insertion* formés par l'introduction, d'un constituant suffisamment petit, dans les vides du réseau de l'autre constituant.

— En deuxième lieu, *les cristaux mixtes de substitution* formés par le remplacement des constituants d'un réseau cristallin par d'autres constituants, de dimensions voisines et de même nature ionique, atomique ou moléculaire.

Ces cristaux mixtes de substitution ont été l'objet de nombreux travaux à propos de l'isomorphisme.

Enfin, les cristaux mixtes ayant un réseau différent de celui des constituants sont étudiés dans le chapitre IV. Les règles de leur formation sont mal connues. L'intérêt des recherches de Hume Rothery relatives aux solutions solides et aux composés intermétalliques a été souligné.

Une bibliographie succincte termine cet exposé. On pourra utilement consulter en outre des traités généraux tels que :

*La structure des cristaux*, par Ch. Mauguin.

*The crystalline state*, par W. H. Bragg et W. L. Bragg.

*The metallic state*, par Hume Rothery.

*Study of crystal structure and its applications*, par Davey.

*Introduction à la chimie des alliages métalliques*, par A. Portevin.

*Traité de chimie minérale de Pascal*, tome XII.

---

## CHAPITRE PREMIER

### NOTIONS DE STRUCTURE CRISTALLINE

#### Nature et cohésion des constituants des nœuds cristallins.

*Cristal à réseau ionique.* — Dans un cristal de chlorure de sodium, par exemple, la matière présente une triple stratification qui est dans ce cas, parallèle aux faces d'un cube. Le cube élémentaire, dont la répétition constitue le réseau cristallin, a son centre, ses sommets, les centres des faces, occupés par les centres des ions  $\text{Cl}^-$  et des ions  $\text{Na}^+$ . Ces points sont les nœuds du réseau (fig. 1 et 2).

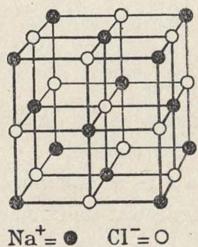


FIG. 1.

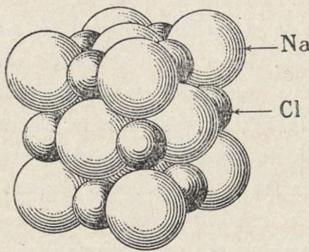


FIG. 2.

Aux nœuds d'un réseau peuvent, aussi, être placés des ions complexes comme dans le cas de  $(\text{SnCl}_6)^{4-}$   $\text{K}_2^{++}$  ou de  $\text{Cl}^- (\text{NH}_4)^+$ .

On a donné plusieurs explications de la cohésion pour le cristal à réseau ionique.

Selon *Lewis* et *Langmuir*, quand la somme des électrons périphériques, de tous les atomes d'une combinaison, est un multiple de 8, ces électrons forment des octets (groupe de 8 électrons disposés aux sommets d'un cube). Il en est ainsi pour  $\text{ClNa}$  ( $1 + 7$ ).

De cette façon, des atomes voisins, par cession d'électrons, réalisent souvent la disposition électronique externe du gaz rare le plus voisin, dans la classification de *Mendeléeff*. Cette disposition semble correspondre au maximum de stabilité comme le montre l'inertie chimique des gaz rares (néon, argon...) dont les atomes, à

l'exception de ceux de l'hélium, ont une couche externe à 8 électrons.

On peut avoir dans certains composés, tels que  $\text{CaCO}_3$  et  $\text{NaNO}_3$ <sup>(1)</sup> le même nombre d'atomes et la même configuration externe en électrons, disposés en octets.

C : 4	N : 5	}
$\text{O}_3$ : 18	$\text{O}_3$ : 18	
Ca : 2	Na : 1	
$\underline{24}$	$\underline{24}$	

Ces composés sont des *isostères*.

Les idées de *Lewis* et *Langmuir* ont l'inconvénient de ne donner qu'une représentation statique de l'atome. En utilisant le modèle dynamique de *Bohr*, *Kossel* explique l'existence des forces de cohésion par des actions électrostatiques réciproques entre les ions. Il faut donc qu'il existe une alternance de positions des ions de charges différentes. Mais, l'agitation thermique devrait, en écartant un ion de sa position d'équilibre, amener l'effondrement de l'édifice cristallin. Aussi, *Born* et *Landé* admettent l'existence d'une force répulsive, provenant de la polarisation des ions.

Ils la déterminent par le calcul quantique et les mesures de densité, de compressibilité et de paramètres cristallins.

Cette force, inversement proportionnelle à la 5<sup>e</sup> puissance de la distance, équilibre, à un certain moment, les forces de *Coulomb* qui sont inversement proportionnelles au carré de la distance. La force répulsive s'oppose à l'interpénétration des ions.

D'autre part, suivant *Born* et *Landé*, les électrons des ions du type des gaz nobles, peuvent décrire des orbites de symétrie cubique, ce qui amène à modifier le schéma de *Bohr* ou les orbites sont complémentaires. On retrouve ainsi, en partie, pour les ions du type des gaz

<sup>(1)</sup> Voici le détail de la configuration électronique des différents atomes formant ces composés.

CHARGE POSITIVE DU NOYAU OU NUMÉRO ATOMIQUE	COUCHES SUCCESSIONS ENTOURANT LE NOYAU			
	K	L	M	N
C	6	2	4	
O	8	2	6	
Ca	20	2	8	8
N	7	2	5	2
Na	11	2	8	1

nobles, le modèle de *Lewis* et *Langmuir*. Le schéma de *Born* et *Landé* a reçu de de belles confirmations expérimentales : en particulier, dans les études sur l'énergie réticulaire, la chaleur de dissolution, la plasticité des cristaux (1).

Il est enfin assez naturel de penser qu'un ion donné, aura un diamètre un peu variable sous l'influence des ions voisins.

*Goldschmidt* (2) signale que lorsque le nombre des ions formant l'entourage passe de 12 à 8 il y a contraction du diamètre de l'ion central d'environ 3,4 %. Dans le passage de 12 à 6 ions, la contraction atteint 4,1 %. Enfin de 12 à 4 la contraction s'élève à 11,5 %.

*Cristal à réseau atomique*. — Les nœuds du réseau sont occupés par des atomes unis entre eux par des forces mal connues. On attribue ces forces aux électrons de valence, c'est-à-dire aux électrons de la couche périphérique de l'atome. On admet encore, par analogie avec les gaz rares, que la configuration externe de la couche à 8 électrons, formant un octet, est particulièrement stable.

Ainsi, deux atomes voisins mettent en commun des électrons, de façon à former des couches externes d'octets. S'il faut plus de 2 atomes voisins pour réaliser des octets, les électrons évoluent entre plusieurs atomes et ont alors une mobilité particulière (électrons libres des métaux) qui caractérisent l'état métallique (1). On a en général, pour chaque atome, un entourage formé d'un grand nombre d'autres atomes (12 ou 8 par exemple) donnant des structures compactes (cubes à faces centrées, système hexagonal compact, page 17). Cet état métallique est caractérisé par une haute conductibilité, la malléabilité, la ténacité, etc.

*Cristal à réseau moléculaire*. — Le réseau est constitué par des molécules (2) c'est ce qui a lieu pour les composés homopolaires tels que le gaz carbonique, les corps organiques.

(1) Ces liaisons métalliques sont du type de covalence mais avec un caractère particulier. Les électrons libres ne sont plus astreints à rester associés à deux atomes, mais peuvent évoluer entre plusieurs atomes.

(2) Comme on le verra plus loin p. 15, la notion de molécule est souvent très confuse dans les corps solides. Il n'y a que le rapport des masses des constituants qui correspond à une notion précise. Aussi, il existe une part d'arbitraire dans la classification en composés moléculaires, ioniques et atomiques. On est amené, dans certains cas, à préciser les conditions dans lesquelles on considère un corps donné. Ainsi le quartz est un composé moléculaire, à la température ordinaire, si on se base sur ses propriétés isolantes. Au contraire, au voisinage du point de fusion, le quartz est un composé ionique, étant donnée sa conductibilité appréciable.

Si la molécule est électriquement neutre, les charges des constituants de la molécule sont inégalement réparties et peuvent exercer des actions extérieures, d'où l'existence de champs moléculaires qui assurent la cohésion cristalline.

Cette cohésion est plus faible que dans les réseaux ioniques ou atomiques. Les molécules organiques peuvent se séparer facilement, comme le montre le point de fusion, en général assez bas.

**Autres caractères d'un cristal.**

Un réseau (ionique, atomique ou moléculaire) est caractérisé par le système cristallin (cubique, tétragonal, etc.), son groupe de

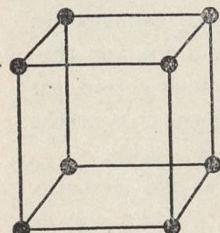


FIG. 3.

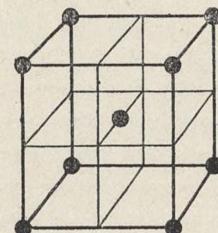


FIG. 4.

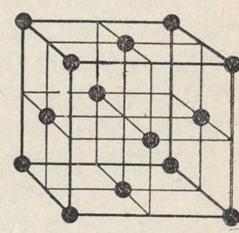
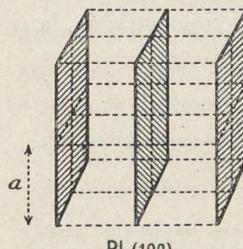


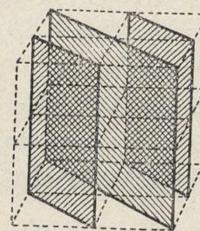
FIG. 5.

symétrie, les dimensions de la maille qui contient l'élément ou motif cristallin (constitué par un ou plusieurs : ion, atome ou molécule) dont la répétition forme le réseau.



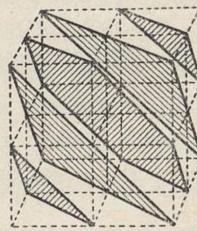
Pl. (100)

FIG. 6.



Pl. (110)

FIG. 7.



Pl. (111)

FIG. 8.

Considérons le cas le plus simple de système cristallin ; le système cubique. Il existe : *le réseau cubique simple* où les nœuds du réseau sont aux sommets du cube, fig. 3, *le réseau cubique centré* où il y a en plus, un nœud au centre du cube, fig. 4, *le réseau cubique à faces*

centrées où les noeuds du réseau sont aux sommets et aux centres des faces du cube, fig. 5.

On distingue dans les réseaux des familles de plans réticulaires, parallèles entre eux. [Pl. (100) ; Pl. (110) ; Pl. (111) ; fig. 6, fig. 7, fig. 8 relatives au réseau cubique simple].

Ces plans réticulaires sont séparés respectivement par les intervalles donnés au tableau ci-après :

	CUBES SIMPLES	CUBES CENTRÉS	CUBES A FACES CENTRÉES
Plans 100 . . . .	—	—	—
Plans 110 . . . .	$a$	$\frac{a}{2}$	$\frac{a}{2}$
Plans 111 . . . .	$\frac{a}{\sqrt{2}}$	$\frac{a}{\sqrt{2}}$	$\frac{a}{2\sqrt{2}}$
	$\frac{a}{\sqrt{3}}$	$\frac{a}{2\sqrt{3}}$	$\frac{a}{\sqrt{3}}$

On a donc des valeurs différentes pour les rapports des distances ( $d_{100}$ ,  $d_{110}$ ,  $d_{111}$ ) des différents plans réticulaires.

#### Détermination d'une structure cristalline.

L'utilisation des rayons X permet de déterminer la structure des cristaux et d'en donner une représentation géométrique. Voici très brièvement rappelés les principes des méthodes utilisées.

Si un faisceau cylindrique de rayons X, de longueur d'onde  $\lambda$ , tombe sur une famille de plans réticulaires étagés en profondeur, les effets des rayons réfléchis s'ajoutent lorsque les différences de marche sont égales à un multiple entier de la longueur d'onde  $\lambda$ .

Ces interférences ont donc lieu quand la relation :  $n\lambda = 2d \sin \theta$  (formule de Bragg) est satisfaite ; comme le montre la fig. 9 où  $2\delta = 2d \sin \theta$ .

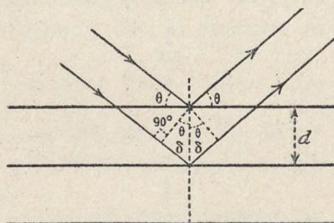


FIG. 9

Les interférences dues aux réflexions de 1<sup>er</sup> ordre, 2<sup>e</sup> ordre..... se feront donc, respectivement, quand les relations

$$\sin \theta = \frac{\lambda}{2d}, \quad \sin \theta = \frac{2\lambda}{2d} \dots$$

seront vérifiées.

*Méthode du cristal tournant.* — On obtient des variations de l'angle d'incidence  $\theta$  par une rotation uniforme du cristal monté sur la

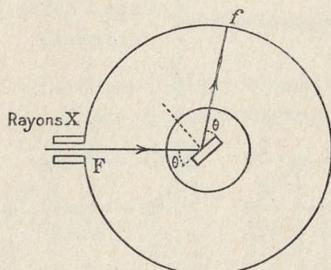


FIG. 10.

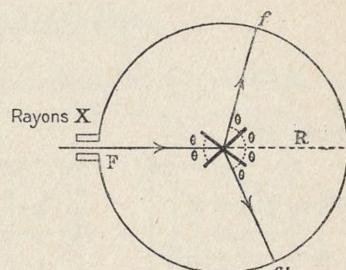


FIG. 11.

plate-forme tournante d'un spectromètre à rayons X. L'image de la fente fine F parallèle à l'axe de rotation impressionne en f la pellicule photographique enroulée sur

022

le cylindre quand  $\sin \theta = \frac{n\lambda}{2d}$ ,

(fig. 10). Pour 2 positions symétriques du cristal, par rapport à la direction du rayonnement X, on a 2 raies f

020

et f' (fig. 11) telles que  $ff' = 4R\theta$ . L'interprétation du diagramme est plus facile quand l'axe de rotation est

022

parallèle à un axe du cristal. La fig. 12 est la reproduction schématique d'une moitié du diagramme d'un cristal de

FIG. 12.

ClNa tournant autour de l'arête du cube.

*Spectromètre à chambre d'ionisation* (fig. 13). — Le rayonnement X, de longueur d'onde  $\lambda$ , réfléchi par le cristal, ionise un gaz placé dans

une chambre métallique, fermée en avant par une plaque d'aluminium peu absorbante pour les rayons X. Une tige isolée, portée à un potentiel d'environ 300 volts au-dessus de celui de la chambre, est placée à l'intérieur de celle-ci. Un courant d'ionisation, mesuré par un électromètre, prend des valeurs importantes chaque fois que la rotation de la chambre donne, à l'angle que fait le rayonnement X avec le cristal, une valeur satisfaisant à la relation de Bragg.

Les valeurs maxima de ce courant d'ionisation (fig. 14) permettent la mesure de l'intensité du rayonnement X réfléchi dans les différentes positions intéressantes du cristal. Ces positions sont repérées sur un cercle gradué et servent au calcul des distances réticulaires.

*Méthode des poudres.* — Lorsque la substance ne se présente pas sous la forme de beaux cristaux, la méthode *Debye-Scherrer*, dite « méthode des poudres », permet encore la détermination des dimensions de la maille.

Le faisceau de rayons X, de longueur d'onde  $\lambda$ , est dirigé normalement à l'aide d'un collimateur, sur un bâtonnet de la substance où les cristaux présentent toutes les orientations possibles. Les plans réticulaires les plus écartés faisant l'angle  $\theta_1$ , avec la direction du

rayonnement X, tel que  $\sin \theta_1 = \frac{\lambda}{2d}$ , donnent dans l'espace, des

réflexions suivant un cône de demi-ouverture  $2\theta_1$  (fig. 15). Il y a sur ces plans, des réflexions d'ordres plus élevés correspondant aux

relations :  $\sin \theta_2 = \frac{2\lambda}{2d}$ ,  $\sin \theta_3 = \frac{3\lambda}{2d}$ . Ces réflexions donnent les

cônes de demi-ouverture :  $2\theta_2$ ,  $2\theta_3$  ... (fig. 16). Pareillement, d'autres cônes sont formés par des réflexions sur des plans réticulaires moins espacés.

Une pellicule photographique, enroulée sur un cylindre, dont

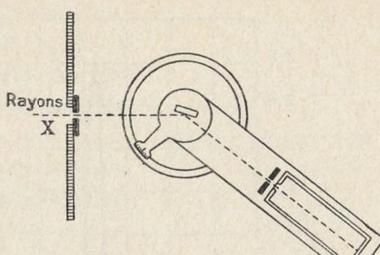


FIG. 13.

l'axe coïncide avec le bâtonnet de poudre cristalline, est donc

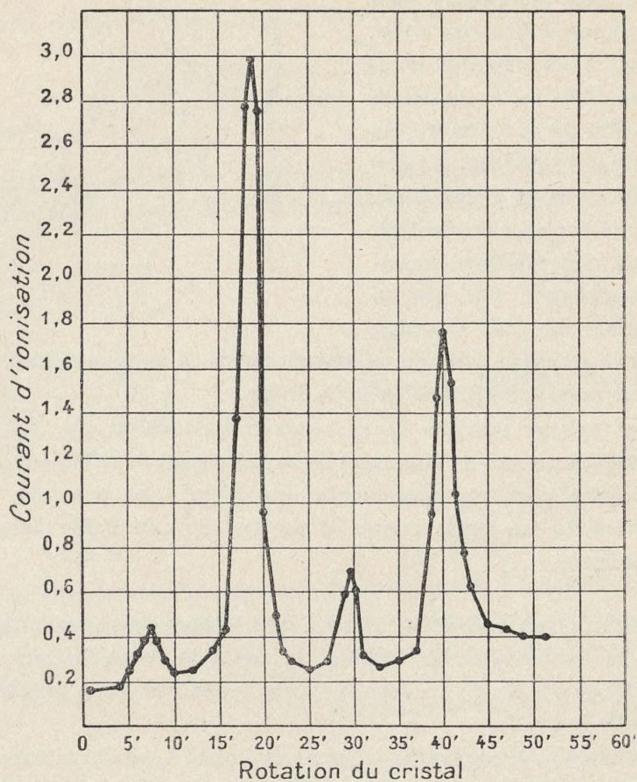


FIG. 14.

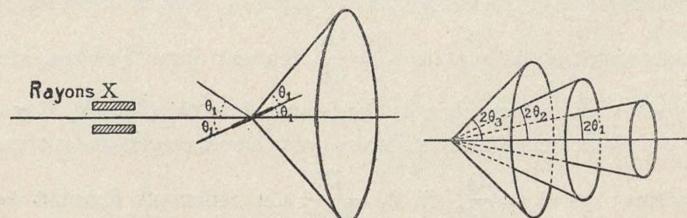


FIG. 15.

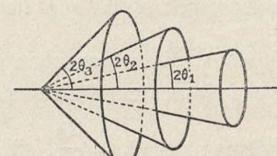


FIG. 16.

impressionnée suivant des courbes (fig. 17) telles que 2 raies symétriques par rapport au faisceau incident se trouvent à la distance  $D = 4R\theta$  (fig. 18). Les différentes valeurs de  $D$  donnent les angles  $\theta$

permettant de calculer les différentes distances réticulaires, en

appliquant la relation de Bragg. Les rapports des valeurs de ces distances ne permettent pas toujours de remonter au réseau. On y parvient facilement pour les différents

systèmes cubiques (p. 8) et, avec une série de tâtonnements, pour certains autres systèmes : quadratique, hexagonal, rhomboédrique, par exemple.

*Méthode de Laue.* — On utilise un faisceau de rayons X contenant des radiations de longueurs d'onde variées, qui traversent un mince cristal. Il y a impression, sur une plaque photographique, chaque fois que la relation de Bragg est satisfaite (fig. 19). Le diagramme obtenu est intéressant pour l'étude de la symétrie du cristal.

En résumé, la détermination d'une structure se fait d'après :

- la connaissance de la formule chimique du corps cristallisé ;
- la détermination de sa densité ;
- la détermination du système cristallin ;
- la mesure des distances réticulaires ;
- le calcul du nombre d'ions, d'atomes, ou de molécules contenus dans la maille ;
- la position des constituants du réseau, d'après les mesures des intensités réfléchies par les plans réticulaires. Cette construction géométrique est faite en tenant compte des dimensions connues des rayons ioniques ou atomiques (fig. 20).

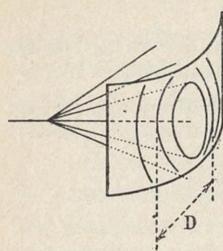


FIG. 17.

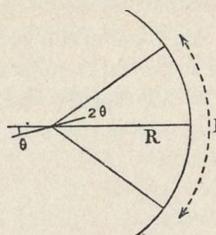


FIG. 18.

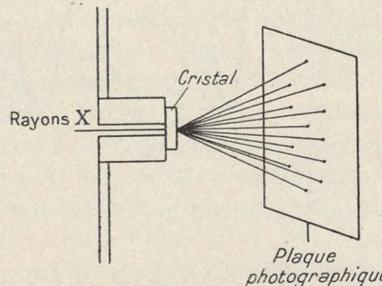


FIG. 19.

On arrive, finalement, à des empilements de sphères formant des distributions régulières dans l'espace.

Ainsi, par exemple, les schémas des fig. 1 et 2, relatifs au chlorure de sodium sont justifiés par les considérations suivantes :

— les rapports des distances réticulaires montrent que le système cubique est à faces centrées ;

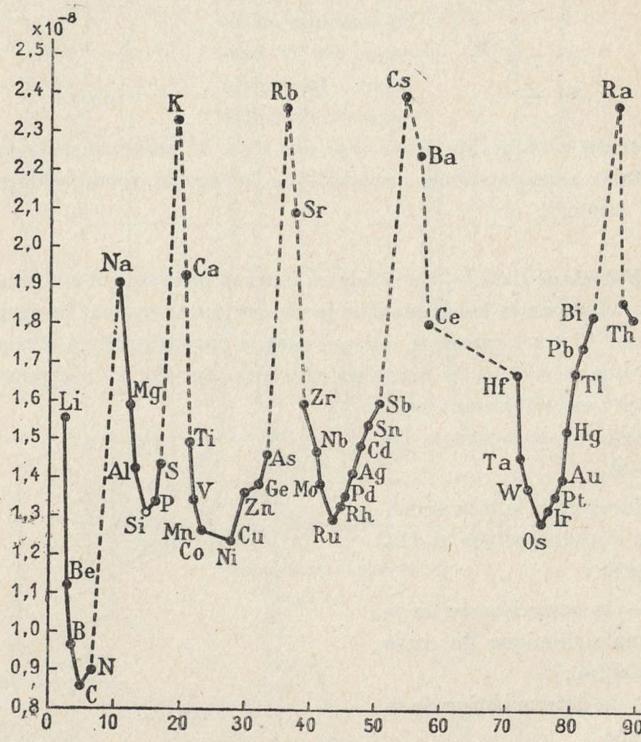


FIG. 20.

— la masse de la matière contenue dans une maille est égale au volume du cube élémentaire, de côté  $a = 5.628 \times 10^{-8}$  cm, multiplié par la densité 2,164 du solide ; soit

$$(5.628 \times 10^{-8})^3 \times 2,164 \text{ g.}$$

La masse d'une molécule réelle de chlorure de sodium ( $\text{ClNa} = 58,5$ ) est égale à  $\frac{58,5}{0,606 \times 10^{24}}$ .

Le rapport de ces deux masses indique qu'il y a 4 molécules dans la maille. Les fig. 1 et 2 montrent qu'un ion  $\text{Cl}^-$  seulement, se trouve à l'intérieur du cube élémentaire, les autres, comme les ions  $\text{Na}^+$ , appartiennent en partie, aux cubes voisins. Mais, les quantités de sodium et de chlore situées à l'intérieur du cube forment une masse totale équivalente à celle de 4  $\text{ClNa}$  (1).

— Enfin, les plans parallèles 1.1.1 forment des alternances de plans occupés par des centres d'ions  $\text{Na}^+$  et de plans occupés par des centres d'ions  $\text{Cl}^-$ . Comme les plans d'ions  $\text{Cl}^-$  contiennent plus d'électrons que les plans d'ions  $\text{Na}^+$ , ils doivent donner des intensités réfléchies plus fortes. C'est ce que l'expérience a vérifié.

#### Rayons des éléments.

Les rayons ioniques ou atomiques ont été déterminés par des mesures comparatives de distances réticulaires pour des composés ayant en commun un élément.

Il existe une relation entre le rayon atomique et le système périodique des éléments comme le montre la fig. 20.

Mais d'autre part, comme il a été dit plus haut, les rayons ioniques sont influencés par la polarisation. Ainsi *Fajans* a montré que, la distance réticulaire de  $\text{F Ag}$  étant supérieure à celle de  $\text{F Na}$  et celle de  $\text{I Ag}$  plus petite que celle de  $\text{I Na}$ , l'ion  $\text{Ag}^+$  polarise fortement l'ion  $\text{I}^-$ . Bien que la détermination des rayons ioniques ou atomiques présente des difficultés, elle a été faite de façon satisfaisante. Elle a une importance fondamentale dans la recherche des structures cristallines.

Si on admet, avec *Bragg*, que les ions sont des sphères impénétrables, la structure probable pour un assemblage d'ions, est celle où chaque ion est entouré du plus grand nombre de charges opposées donnant la structure de plus haute symétrie : ce qui assure le maximum de cohésion. Ainsi, on détermine que le nombre de sphères, de rayon  $a$ , tangentes à des sphères de rayon  $b$ , est :

$$3, \text{ si } \frac{b}{a} = 0,15$$

$$4, \text{ si } \frac{b}{a} = 0,22$$

(fig. 21.)

(1) Les molécules dans ces assemblages ioniques perdent d'ailleurs toute individualité.

Pour un cristal ayant la structure de la cassitérite,  $\text{SnO}_2$ , il faut que  $\frac{b}{a} = 0,41$ . C'est ce que l'expérience vérifie.

Un cas plus particulier est celui dans lequel le solide est formé

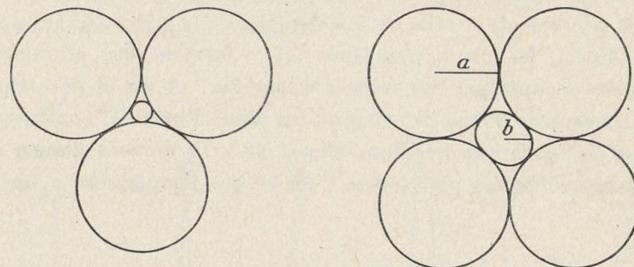


FIG. 21.

d'atomes identiques qui constituent les réseaux des éléments. Ces atomes sont assimilés à des sphères et parfois aussi à des ellipsoïdes, quasi sphériques, accolés les uns aux autres.

Dans le diamant, chaque atome de carbone occupe le centre d'un tétraèdre régulier, ses 4 voisins étant placés aux sommets de ce tétraèdre.

Le réseau cubique à faces centrées (fig. 22 et 23) est celui qu'on

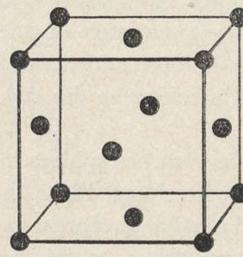


FIG. 22.

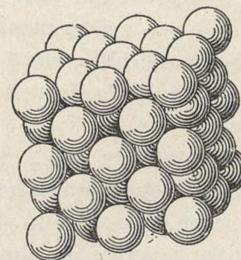


FIG. 23.

rencontre le plus fréquemment dans les métaux (Al, Ca, Fe, Ni, Cu, Ag, Pt, Au...). Chaque atome touche 12 autres atomes.

Il en est de même dans le système hexagonal compact (Zn, Mg, Co, Cd...), fig. 24 et 25, où les vides sont encore aussi peu nombreux que possible.

Dans cet assemblage, les centres des sphères de la deuxième couche

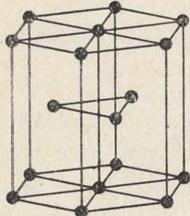


FIG. 24.

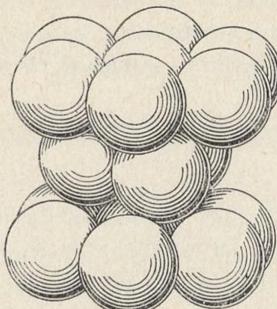


FIG. 25.

se projettent au milieu des lacunes 1, 2, 3 de la première couche (fig. 26), les centres des sphères de la troisième couche aux centres des sphères de la première, etc.

La condition de contact donne au rapport des axes du prisme hexagonal la valeur  $\frac{c}{a} = 1.632$ .

Dans les systèmes de cubes centrés (Na, K, Cr, Fe<sub>2</sub> et Fe<sub>3</sub>...) (fig. 27 et 28) l'assemblage est moins compact que les précédents. Chaque atome n'est plus en contact qu'avec 8 autres.

La condition de contact impose à l'arête du cube une valeur dont le rapport du diamètre des sphères est égal à  $\frac{2}{\sqrt{3}}$ .

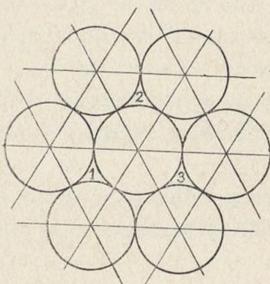


FIG. 26.

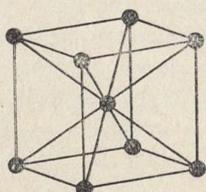


FIG. 27.

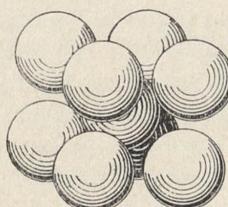


FIG. 28.

En définitive, comme le fait remarquer Goldschmidt, les facteurs déterminants d'une structure cristalline sont : les rapports des rayons des constituants, les rapports des quantités de ces constituants et enfin les influences électriques réciproques de ces constituants.

---

## CHAPITRE II

### GÉNÉRALITÉS SUR LES CRYSTaux MIXTES

On sait que si on peut extraire du produit de la réaction de plusieurs corps purs, un solide homogène différent des corps réagissants, ce solide homogène est un composé défini ou une solution solide.

#### Méthodes d'obtention des cristaux mixtes.

La mise en contact des corps qui réagissent s'opère de bien des façons. Elle a lieu parfois sous des états physiques différents comme dans le cas de la nitro cellulose et de l'acétone. Dans les réactions entre solides, la diffusion est, évidemment, facilitée par la chaleur. La température à laquelle se fait cette diffusion joue, d'après *Tammann* (3), un rôle important.

Le broyage simultané de composés solides peut suffire, parfois, à la formation de cristaux mixtes ; c'est ce qui arrive avec ClK et BrK.

On procède, assez souvent, par précipitation simultanée de composés insolubles tels que OCa et OCd (4).

Un cas assez particulier est celui de la préparation des métaux et alliages par électrolyse (page 22).

Généralement, les cristaux mixtes sont préparés par solidification d'un mélange liquide (formé par fusion ou dissolution) des composés. La phase cristalline unique, ainsi obtenue, a été appelée *solution solide* par *Vant'Hoff*. Suivant les conditions de formation, elle contient des quantités variables des constituants. Les plus beaux cristaux apparaissent quand on opère par fusion, suivie d'un refroidissement très lent, pouvant durer plusieurs semaines (5). Fait assez naturel, il y a correspondance entre l'état ionique ou moléculaire, de la solution et du cristal. D'ailleurs, *Urbain* et *Cor nec* (6), ont montré que les sels doubles existaient en solution, avant leur formation à l'état solide.

**Processus de formation.**

On peut distinguer deux cas :

**I. LES SOLUTIONS SOLIDES AYANT LA STRUCTURE  
DE L'UN DES CONSTITUANTS.**

Ces solutions solides sont formées de cristaux mixtes d'insertion ou de cristaux mixtes de substitution.

*Cristaux mixtes d'insertion.* — Ils résultent de l'introduction d'un constituant étranger dans les vides d'un réseau cristallin dont les noeuds sont occupés par des ions, des atomes ou des molécules. Il faut donc que les espaces vides de ce réseau soient de dimensions voisines de celles du constituant d'insertion.

*Cristaux mixtes de substitution.* — Ils sont formés par le remplacement d'un constituant, aux noeuds du réseau où il se trouve, par un autre constituant qui doit avoir des dimensions assez voisines du premier.

**II. LES SOLUTIONS SOLIDES AYANT UNE STRUCTURE DIFFÉRENTE  
DE CELLES DES CONSTITUANTS.**

Les noeuds du réseau sont occupés par l'un ou l'autre des constituants. La répartition se fait en général, comme dans le cas des cristaux mixtes de substitution, suivant les lois du hasard. Il est cependant des cas, comme on le verra dans les alliages, où l'arrangement des constituants est régulier sans que l'on ait un composé défini.

**Moyens d'étude.**

La micrographie, l'étude des diagrammes d'équilibre pour les métaux, l'analyse thermique différentielle, la dilatométrie, l'analyse thermomagnétique, les mesures de résistivité, etc., ont donné des résultats remarquables.

Toutefois les résultats fournis par l'emploi des rayons X semblent être les plus intéressants.

## CHAPITRE III

### CRISTAUX MIXTES AYANT LA STRUCTURE DE L'UN DES CONSTITUANTS

#### Cristaux mixtes d'insertion.

##### I. RÉSEAUX MOLÉCULAIRES.

L'étude de la cellulose et de ses dérivés semble particulièrement intéressante. La cellulose a un réseau monoclinique dont l'élément cristallin est un reste de glucose. La chaîne moléculaire est engendrée par des translations de deux groupes résiduels de glucose orientés comme l'indique la fig. 29.

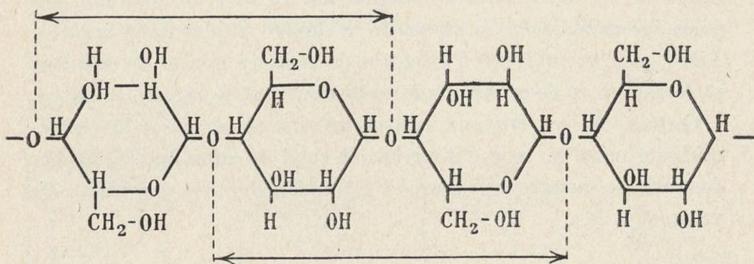


FIG. 29.

On a donc des chaînes filiformes qui, d'après *Meyer* et *Mark* (7) seraient de longueurs différentes. Leurs juxtapositions se feraient avec alignement des groupes résiduels de glucose et les extrémités des chaînes n'auraient aucun rôle particulier. Les cristallites, ainsi obtenus, s'associeraient, suivant un processus analogue, pour former des fibres.

En admettant ces hypothèses, comme l'entassement latéral des chaînes moléculaires est très lâche, il existe entre deux oxyhydriles voisins, un espace suffisant pour l'insertion des molécules d'eau. Ainsi s'expliqueraient les phénomènes suivants observés par *Champetier* (8) : l'eau se fixe chimiquement à raison de 1 molécule

par groupe  $C_{12}$  dans la cellulose native et 1 molécule par groupe  $C_6$  dans la cellulose Mercerisée. Mais, on ne trouve pas de tension fixe de dissociation relative à chaque hydrate. On peut admettre qu'il existe des cristaux mixtes de cellulose anhydre et de cellulose hydratée. Dans l'hydratation des nitro-celluloses, l'eau se fixe sur les oxyhydryles OH non éthérifiés. A aucun moment, on n'obtient le mélange : nitro-cellulose, hydrate de nitro-cellulose, mais on a des cristaux mixtes de ces deux composés. Le glissement de l'eau dans les intervalles assure toujours l'homogénéité de l'ensemble.

Pareillement, d'après *M. Mathieu* (9), l'acétone s'insinue dans le réseau cristallin de la nitro-cellulose en provoquant une dilatation jusqu'à ce qu'il y ait, en moyenne, 1 molécule d'acétone par groupe  $C_6$ . *M. Mathieu* a aussi montré que la nitration de la cellulose amène un écartement des plans, des anneaux des restes de glucose, juste assez grand pour que, de chaque côté des chaînes, on ait la place permettant la substitution des groupes  $NO_2$  à l'hydrogène. Les variations du taux d'azote des nitro-celluloses sont parfaitement continues en fonction de la composition du bain de nitration. On passe insensiblement du réseau de la dinitro à celui de la trinitro. Ainsi, on peut envisager l'existence de cristaux mixtes de cellulose et de dinitro, et de cristaux mixtes de dinitro et de trinitro-cellulose.

Certains de ces cristaux mixtes présentent un caractère intermédiaire entre le type d'insertion et celui de substitution. On en donnera de nouveaux exemples à propos de l'isomorphisme de valence (p. 31).

## II. RÉSEAUX ATOMIQUES.

Les structures des cristaux mixtes d'insertion sont, en général, assez mal connues. Les vides du réseau du solvant sont en effet occupés par des atomes de petit rayon (H. N. C.) ayant un faible pouvoir de diffusion pour les rayons X. L'élément d'insertion donne un accroissement de la dureté (cas de l'hydrogène dans les métaux électrolytiques : Fe, Cr, etc.).

Un exemple typique de cristaux mixtes d'insertion est celui de l'austénite qui est une solution solide de carbone dans le fer  $\gamma$ . La courbe supérieure et la courbe inférieure (fig. 30) ont été établies à partir de la densité et de la dimension de la maille du réseau du

fer  $\gamma$ . On a supposé, pour la première courbe, le remplacement d'atomes de fer par des atomes de carbone et pour la deuxième, l'insertion d'atomes de carbone dans les vides du réseau du fer. C'est cette dernière hypothèse, de l'existence de cristaux mixtes d'insertion, que vérifie l'expérience.

Cette insertion, qui provoque une distorsion du réseau produit, dans certains cas, une transformation plus importante. Il en est ainsi, dans la trempe de l'acier qui est le passage de l'austénite (solution de carbone dans le fer  $\gamma$ , de réseau cubique à faces centrées) à la martensite (solution de C dans le fer  $\alpha$ , de réseau cubique centré). Le phénomène a été étudié par différents auteurs. L'interprétation la plus simple est due à Bain et se résume dans le schéma suivant (fig. 31).

Les atomes de carbone, dans l'austénite, sont situés aux centres

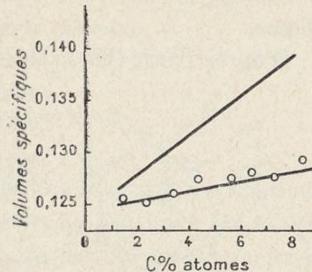


FIG. 30.

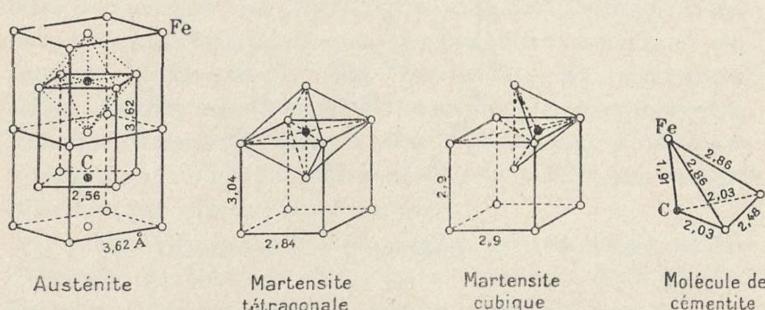


FIG. 31.

des cubes, donc aux centres des faces supérieure et inférieure d'une maille tétragonale formée par les atomes de fer  $\gamma$ , qui sont placés aux centre des faces latérales de 2 mailles  $\gamma$  superposées.

Lors de la trempe, une contraction suivant l'axe  $c$  et une expansion suivant l'axe  $a$  amèneraient une distorsion du réseau donnant la martensite tétragonale, puis la martensite cubique dont la maille est voisine de celle du fer  $\alpha$ . La diminution de l'espace laissé au car-

bone provoquerait la haute dureté. Le revenu permettrait le glissement du carbone donnant la cémentite et la formation de fer  $\alpha$ .

Citons aussi les derniers travaux effectués sur les oxydes graphitiques.

D'après *Thiele* (10) la formule  $C_6O_3H_3$  ou  $C_6(OH)_3$  est celle d'un acide dont la structure s'accorde avec le schéma suivant (fig. 32). Chaque hexagone graphitique porte 3 oxyhydriles OH.

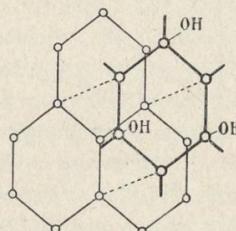
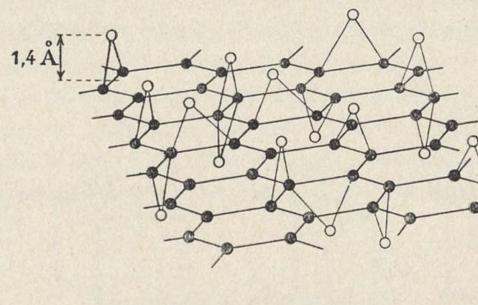


FIG. 32.

Au contraire d'après *U. Hofmann, A. Frenzel et Czalan* (11), sous l'action d'un mélange oxydant, des atomes d'oxygène s'interposent, de place en place, entre les plans (002) du graphite (fig. 33). Chaque oxygène est lié à deux carbones voisins pour former un groupement oxyde d'éthylène. L'espacement  $d$  (002) peut passer de 3,37 à 6,15 Å.

De l'eau peut aussi s'adsorber entre les plans (002), ce qui augmente



O atome O      ● atome C

FIG. 33.

considérablement la distance de ces plans réticulaires, (jusqu'à 11,3 Å par exemple). Ainsi, d'après ces derniers auteurs, les oxydes graphitiques ne correspondent pas à une formule stoechiométrique invariable et ne sont pas des composés définis.

On peut enfin rapprocher des solutions solides d'insertion les hydrures, borures, nitrures et carbures métalliques. D'après *G. Hägg* tant que le rapport du rayon atomique  $R_d$  du métalloïde dissous au rayon atomique du métal  $R_m$  est inférieur à 0,59, on a une solution solide d'insertion, avec une distorsion du réseau ne dépassant pas

4 %. Si le rapport  $\frac{R_d}{R_m} > 0,59$ , il apparaît des structures plus compliquées qui donnent naissance aux composés définis précités, composés qui sont caractérisés par une grande dureté.

### III. RÉSEAUX IONIQUES.

Il existe un certain nombre d'éléments dont les oxydes ont parfois des diagrammes X identiques. C'est ce qui a lieu pour  $Mn_2O_3$  et  $Mn_3O_4$  (12), pour  $Fe_2O_3$  et  $Fe_3O_4$  (13). Cette identité des diagrammes peut s'expliquer, d'après *Hägg*, par l'existence d'une superstructure lâche, permettant l'introduction ou le départ de l'oxygène, sans altération profonde du réseau.

Les pyrrhotines sont des solutions solides de soufre dans le sulfure ferreux. Ces produits naturels ont des propriétés qu'il est intéressant de comparer à celles des solutions solides que donne le sulfure ferreux avec d'autres éléments.

Ces pyrrhotines doivent leur ferromagnétisme accusé, à l'excès de soufre qu'elles contiennent par rapport à  $FeS$ . Leur aimantation cesse brusquement vers  $320^\circ$  (14) à la suite d'une véritable transformation allotropique, marquée par un effet thermique et une anomalie dilatométrique (15). Cependant, les diagrammes *Debye Sherrer*, effectués avant et après la transformation, n'accusent aucune modification structurale. D'après *A. Michel* et *G. Chaudron* (16) la variété stable au-dessus de  $320^\circ$  peut prendre la trempe, par refroidissement brusque.

Le sulfure ferreux artificiel peut former, avec un certain nombre d'éléments, des solutions solides qui se classent en deux groupes. Les unes, analogues au sulfure ferreux, sont faiblement ferromagnétiques et présentent, vers  $600^\circ$ , un point de Curie. Les autres sont fortement ferromagnétiques et donnent, comme les pyrrhotines, une transformation réversible vers  $300^\circ$ . Par la trempe, elles gardent, à la température ordinaire, l'état paramagnétique stable à chaud.

Avec l'argent, élément monovalent, la solution solide limite a une composition en accord avec la formule  $3FeS + Ag$ . La solution solide limite, donnée par les éléments divalents, est du type  $6FeS + X$  [X désignant l'un des éléments suivants : S, Se, Te, W, Ti,

Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb]. Avec les éléments trivalents, on a le type  $18\text{FeS} + \text{X}$  [X désignant As, Sb ou Bi] (17).

Les atomes des métalloïdes, à grand rayon atomique, font apparaître, à basse température, dans le sulfure de fer, les caractères fortement ferromagnétiques des pyrrhotines. Au contraire, les atomes métalliques, à faible rayon atomique, ne font qu'exaspérer le ferromagnétisme faible, du sulfure ferreux.

En considérant l'arrangement lâche du réseau cristallin du sulfure ferreux, *Hägg* (18) admet que les solutions solides précitées prennent naissance par insertion d'atomes dans les vides du réseau du sulfure. Ce phénomène, d'après *A. Michel* (17), n'apporte que de petites variations dans les paramètres cristallins, comme dans l'aspect et l'intensité de certaines raies du diagramme unique de poudre donné par les solutions solides. On doit donc admettre que les atomes de l'élément d'insertion se placent dans les plans déjà existants.

Toutes les réactions précédentes, qui se passent sans modification sensible du schéma général de structure, sont appelées réactions topochimiques (1). Nous en trouverons de nouveaux exemples en étudiant les cristaux mixtes de substitution.

#### Cristaux mixtes de substitution.

##### I. CONDITIONS DE FORMATION.

D'un point de vue très général, il faut que les constituants d'un cristal mixte soient *homéomères*. Suivant le sens étymologique du mot, proposé par *Urbain* (19), des corps homéomères ont des propriétés semblables. En particulier, ils ont des coefficients énergétiques moléculaires égaux 2 à 2, (égalité de volumes moléculaires, égalité de coefficients de dilatation et de compressibilité, égalité de chaleurs spécifiques). On obtiendra d'autant plus facilement des cristaux mixtes que l'*homéomérie* sera plus marquée. Cette homéomérie a pour conséquence générale l'*isomorphisme* qui se manifeste par 3 caractères principaux, le plus souvent coexistants :

(1) Consulter dans la collection des Actualités scientifiques et industrielles, Hermann éditeur, Paris, les volumes 315, 316 et 317, écrits par Marcel MATHIEU et relatifs aux Réactions topochimiques.

1<sup>o</sup> L'homéomorphisme : les types cristallins et leurs paramètres sont voisins.

2<sup>o</sup> La syncristallisation.

3<sup>o</sup> L'analogie chimique qui entraîne la parenté des formules.

*Grimm* (20) pense que cette analogie chimique n'est pas indispensable pour la formation de cristaux mixtes. Il suffit, dit-il, qu'il y ait les mêmes systèmes cristallins, les mêmes distances réticulaires, les mêmes configurations atomiques.

## II. FACTEURS DE L'ISOMORPHISME ET SES DIFFÉRENTS TYPES.

I. *Réseaux ioniques*. — Nous envisagerons, seulement, les cas d'homéomérie pour lesquels on a quelques données numériques.

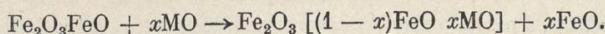
D'après *Havighurst, Mack et Blake* (21) deux composés ioniques ayant un ion commun peuvent former des cristaux mixtes, s'il existe entre les distances réticulaires  $d_1$  et  $d_2$  relatives aux deux composés, la relation :

$$\frac{d_1 - d_2}{\frac{1}{2}(d_1 + d_2)} < 0,05$$

Les facteurs déterminants des distances réticulaires, les rayons ioniques, ont fait l'objet de recherches intéressantes au sujet de leur influence sur la formation des cristaux mixtes.

On a montré que, pour les oxydes cubiques des métaux bivalents : Ni, Mg, Co, Fe, Mn, etc., il y avait formation de cristaux mixtes en toutes proportions, si le rayon du cation le plus large ne dépasse pas celui de l'autre de plus de 13 %. Jusqu'à 30 %, environ, il y aurait solubilité partielle ; au-delà de 30 % aucune solubilité. Des relations semblables existent pour les oxydes rhomboédriques des métaux trivalents : Al, Fe, Cr et les oxydes cubiques des métaux suivants (22) : Th, Ce, Ct, Zr.

Dans un travail récent, en utilisant les rayons X et l'analyse thermomagnétique, *Bernard et Chaudron* (23) ont étudié des ferrites préparés en substituant certains ions aux ions ferreux de la magnétite suivant le schéma :



Le déplacement du fer, de rayon ionique  $0,91 \text{ \AA}$ , s'effectue par les métaux suivants : Co, Ni, Mg, Mn (de rayons ioniques  $0,82$  ;  $0,78$  ;  $0,78$  ;  $0,91 \text{ \AA}$ ) que l'on fait réagir sous forme d'oxydes. Cette substitution amène une légère variation des paramètres cristallins de la magnétite qui tendent vers ceux des ferrites correspondants.

Pour les métaux alcalino-terreux, de rayons ioniques variant entre  $1,06$  et  $1,43 \text{ \AA}$ , il n'y a pas de substitution avec le fer.

Si l'homéométrie est assez lointaine, on peut avoir, parfois, des phénomènes d'orientation.

Par exemple, *Grimm*, en évaporant, lentement, une solution de BrNa, sur de la galène SPb, a observé, au microscope, l'orientation de BrNa parallèlement aux plans de SPb. Pareillement, NaNO<sub>3</sub> s'oriente sur la calcite CaCO<sub>3</sub>. A ce point de vue, on peut signaler un phénomène curieux : le mica, monoclinique est constitué par des plans d'ions K<sup>+</sup> alternant avec des plans d'ions négatifs. Ces ions K<sup>+</sup> sont disposés aux sommets de triangles équilatéraux d'arête  $a$ . Dans IK, 3 ions K<sup>+</sup> se trouvent aussi aux sommets d'un triangle équilatéral, de côté  $a$ , formé par le plan diagonal d'un cube. Cette analogie peut expliquer l'orientation de IK par le mica. Enfin, tous les sels suivants, de même système cristallin et de distances réticulaires comprises entre  $5,16 \text{ \AA}$  pour ClLi et  $6,55 \text{ \AA}$  pour CyK : FK, BrLi, ClAg, BrAg, SPb, BrNa, ILi, ClK, INa, s'orientent sur ClNa pour lequel  $d = 5,63 \text{ \AA}$ . Il y a une tolérance de 8 % en moins et 16 % en plus pour les distances réticulaires.

On doit signaler, aussi, qu'avant que la différence des distances réticulaires ne soit trop grande, il y a tendance à la formation de composés définis. C'est ce qu'arrive pour CaCO<sub>3</sub> et MgCO<sub>3</sub> qui donnent la dolomie.

Mais des facteurs autres que les rayons ioniques, peuvent intervenir dans la formation de cristaux mixtes entre espèces chimiques de mêmes systèmes cristallins. Leur influence est souvent moins bien précisée.

A. — *L'homéométrie peut porter sur les analogies de structure électronique externe, de dimensions ioniques, de charges, ou sur des effets de compensation de ces différents facteurs.*

D'après *U. Fajans et Herzfeld* (24), dans un réseau ionique du type ClNa, comme aussi, sans doute, pour des réseaux d'autres types cristallins, il existe, entre les rayons ioniques  $a_1$  et  $a_2$  et les distances

réticulaires  $d$ , des relations de la forme  $d = k_1 a_1 + k_2 a_2$ ,  $k_1$  et  $k_2$  sont des constantes dépendant du système cristallin, de la structure électronique, des charges ioniques.

a) Cristaux mixtes à 1 ion commun.

Si les 2 ions non communs ont même structure électronique externe et même charge ils doivent avoir des rayons voisins. Par exemple : ClK et BrK forment des cristaux mixtes.

$$\text{Cl} = 17 = \begin{array}{|c|c|c|} \hline \text{K} & \text{L} & \text{M} \\ \hline 2 & 8 & 7 \\ \hline \end{array} \text{ et } \text{Br} = 35 = \begin{array}{|c|c|c|} \hline \text{K} & \text{L} & \text{M} \\ \hline 2 & 8 & 18 \\ \hline \end{array} \begin{array}{|c|} \hline \text{N} \\ \hline 7 \\ \hline \end{array}$$

Il faut que  $a_{\text{Cl}}$  (1,81 Å) soit voisin de  $a_{\text{Br}}$  (1,96 Å) puisque  $d_{\text{KCl}} = 6,26$  est voisin de  $d_{\text{KBr}} = 6,59$ .

On trouve ici, une explication de ce que l'on a appelé l'*isomorphisme de masse*.

D'après *Duval* (25) la formule des aluns de K et Na, isomorphes, est du type suivant (1)  $\left[ \frac{(\text{SO}_4)_2 \text{Al}}{(\text{H}_2\text{O})_2} \right] \text{K}^+ 10 \text{H}_2\text{O}$  ; les ions  $\text{K}^+$  et  $\text{Na}^+$  ont même structure électronique externe

$$\left( \text{K} = 19 = \begin{array}{|c|c|c|c|} \hline \text{K} & \text{L} & \text{M} & \text{N} \\ \hline 2 & 8 & 8 & 1 \\ \hline \end{array} \text{ Na} = 11 = \begin{array}{|c|c|c|} \hline \text{K} & \text{L} & \text{M} \\ \hline 2 & 8 & 1 \\ \hline \end{array} \right)$$

mais des rayons ioniques différents. On peut penser, étant donnée

la masse de l'ion,  $\left[ \frac{(\text{SO}_4)_2 \text{AL}}{(\text{H}_2\text{O})_2} \right]$ , que, dans la formule de *Fajans* et

*Herzfeld* le terme qui lui correspond l'emporte de beaucoup sur le terme de l'ion  $\text{K}^+$  ou  $\text{Na}^+$ .

Si les 2 ions non communs n'ont pas la même structure électronique, les différences des rayons doivent compenser les différences des structures.

Par exemple pour  $\text{ClAg}$  et  $\text{ClNa}$  :

$$\left( \text{Ag} = 47 = \begin{array}{|c|c|c|c|c|} \hline \text{K} & \text{L} & \text{M} & \text{N} & \text{O} \\ \hline 2 & 8 & 18 & 18 & 1 \\ \hline \end{array} \text{ Na} = 11 = \begin{array}{|c|c|c|} \hline \text{K} & \text{L} & \text{M} \\ \hline 2 & 8 & 1 \\ \hline \end{array} \right. \\ \left. d_{\text{AgCl}} = 5,56 = k_1 \times 1,20 + \text{terme de } \text{Cl}^- \right) \\ \left. d_{\text{NaCl}} = 5,63 = k_2 \times 0,98 + \text{terme de } \text{Cl}^- \right)$$

On doit avoir  $k_1 \times 1,20 \sim k_2 \times 0,98$  ( $\sim$  assez voisin).

(1) On peut envisager des formules du même type pour les différents aluns et pour les sulfates doubles de la série magnésienne.

b) Cristaux mixtes à 2 ions différents :

1<sup>o</sup> Les ions positifs ont la même couche électronique externe et la même charge. Il en est de même pour les ions négatifs

$$k_1a_1 + k_2a_2 \sim k_1a'_1 + k_2a'_2.$$

Les différences des rayons ioniques se compensent mutuellement. C'est ce que l'on vérifie par le calcul, fait en utilisant les rayons ioniques, avec  $\text{INa}$  et  $\text{ClRb}$  qui syncristallisent alors que  $\text{ClNa}$  et  $\text{IRb}$ , de distances réticulaires différentes, ne donnent pas de cristaux mixtes.

2<sup>o</sup> Les ions ont des couches externes semblables et des charges différentes. Par exemple, dans le cas de  $\text{BaSO}_4$  et  $\text{KMnO}_4$  qui formeraient des cristaux mixtes (26) (ce qui est contesté par certains auteurs) il faudrait que les différences des rayons compensent les différences des charges

$$k_1a_1 + k_2a_2 \sim k'_1a'_1 + k'_2a'_2.$$

3<sup>o</sup> On a la même relation si les ions ont des couches externes, des charges et des rayons différents. Il y a compensation dans l'influence de ces 3 facteurs, ex. :  $\text{PbSO}_4$  et  $\text{NaMnO}_4$ .

B. — *L'homéométrie peut porter, en plus des analogies précitées, sur l'identité des charges des constituants des ions, de même signe, entrant dans la formation d'un cristal mixte.*

Des exemples intéressants sont donnés par les silicates. Les structures connues montrent que chaque ion  $\text{Si}^{++++}$ , de volume petit, est équidistant de quatre ions  $\text{O}^{--}$  au contact.

Les différents types de silicates diffèrent les uns des autres, par la façon dont s'enchaînent les groupes tétraédriques  $\text{SiO}_4$ .

Ils peuvent être isolés dans les orthosilicates. Ils peuvent, aussi, s'associer pour former des groupes suivant : une, deux ou trois directions de l'espace.

Dans les différentes variétés de silice, les valences des ions  $\text{Si}^{++++}$  et  $\text{O}^{--}$  s'équilibrent.

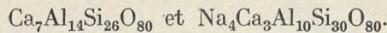
Dans le cas des feldspaths, des ions  $\text{Al}^{+++}$  peuvent occuper la place des ions  $\text{Si}^{++++}$ . Chaque ion  $\text{O}^{--}$  étant commun à 2 tétraèdres qui coïncident par un sommet, la formule générale serait  $(\text{Si}, \text{Al})_x \text{O}_{2x}$ .

Mais des ions positifs doivent intervenir pour maintenir l'équilibre électrique. On trouve des cations  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{++}$ , etc., entre les tétraèdres. On constate, ainsi, des remplacements de groupes, tels

que  $\text{Si}^{++++}$   $\text{Na}^+$  par des groupes tels que  $\text{Al}^{+++}\text{Ca}^{++}$ . Ces remplacements sont possibles, quand les substitutions se font entre des ions de dimensions voisines, l'équilibre des valences étant maintenu. C'est ce que *Machatschki* appelle l'*isomorphisme de valence* (26).

L'albite,  $\text{Si}_3\text{AlNaO}_8$ , et l'anorthite,  $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{CaO}_8$ , donnent des cristaux mixtes.  $\text{Na}^+$  est remplacé dans des proportions variables par  $\text{Ca}^{++}$  pendant qu'en même temps  $\text{Al}^{+++}$  se substitue à  $\text{Si}^{++++}$ .

Les zéolithes, de formule générale  $x\text{SiO}_2$ ,  $y [\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Ca}, \text{Na}_2)\text{O}]$ ,  $z\text{H}_2\text{O}$  ont des propriétés extrêmement curieuses, quant à la mobilité exceptionnelle de l'eau et des métaux Ca et Na. En particulier, les chabasies forment une série isomorphe dont les constituants extrêmes ont les compositions (exception faite de l'eau)



D'après *Wyart* (27), la structure s'interprète par les remplacements isomorphiques  $\text{AlNa}_3 \rightarrow \text{SiCa}$ ,  $\text{AlNa}_7 \rightarrow \text{SiCa}_3$ ,  $\text{SiNa} \rightarrow \text{AlCa}$ ,

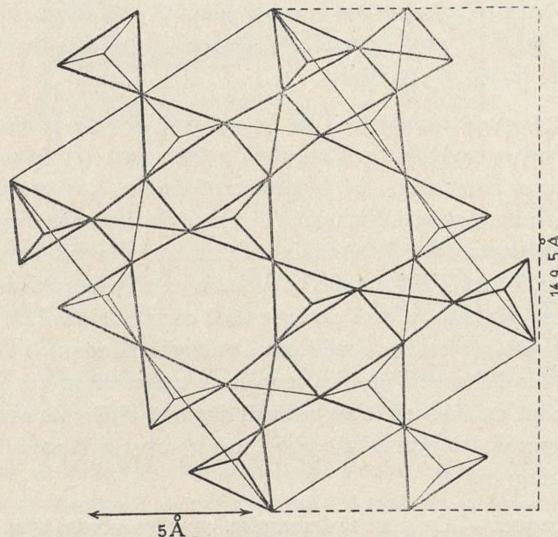


FIG. 34.

$\text{Na}^2 \rightarrow \text{Ca}$ . Le réseau de la chabasie renferme un élément cristallin de composition voisine de  $\text{Si}_8\text{Al}_4\text{Ca}_2\text{O}_{24} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . Mais, cet élément ne se répète pas identique à lui-même dans toute la maille où, seul,

apparaît, invariable, le groupe  $(\text{Si}, \text{Al})_{12}\text{O}_{24}$ . Cette structure est illustrée par la figure 34 qui est la projection des tétraèdres sur le plan de symétrie  $(0, 1, 1)$ .

Elle montre, dans l'armature solide des tétraèdres, de larges canaux qui offrent un passage facile aux ions mobiles tels que  $\text{Ca}^{++}$  et aux molécules d'eau. Une hypothèse, très vraisemblable, a été faite sur la position de ces atomes et des molécules d'eau ; lesquelles, forment deux groupes distincts, relativement à l'entourage ionique de chaque molécule.

La heulandite comprend une série de cristaux mixtes dont les éléments cristallins seraient  $\text{Si}_{14}\text{Al}_4\text{Ca}_2\text{O}_{36} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  et, aussi,  $\text{Si}_{13}\text{Al}_5\text{Ca}_2\text{NaO}_{36} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  par suite du remplacement isomorphique de  $\text{Si}^{++++}$  par  $\text{Al}^{+++} \text{Na}^+$ .

La thomsonite, d'élément cristallin  $\text{Si}_{20}\text{Al}_{20}\text{Ca}_8\text{Na}_4\text{O}_{80} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ , présenterait de légères variations dans la composition chimique, qu'on peut interpréter par des remplacements isomorphiques tels que  $\text{SiAl} \rightarrow \text{AlCa}$  et  $\text{Na}_2 \rightarrow \text{Ca}$ .

Enfin Sarkar (28) a obtenu des exemples d'isomorphisme complet de l'ion  $\text{PO}_3\text{F}^{--}$  avec l'ion  $\text{SO}_4^{--}$  dans la formation des cristaux mixtes de  $\text{K}_2\text{SO}_4$  et  $\text{K}_2\text{PO}_3\text{F}$ .

C. — *Analgie chimique.* — En se limitant, ainsi, à quelques cas d'homéométrie possible, il n'apparaît guère, dans cet exposé, les exemples, si nombreux, où l'homéomorphisme et la syncristallisation se manifestent parallèlement à l'identité des formules chimiques des constituants des cristaux mixtes. Comme le faisait remarquer *Marignac*, il faut d'ailleurs des cas nombreux d'isomorphisme pour établir sur des bases sûres l'analogie de 2 corps. *Urbain* (19) a proposé l'énoncé général des conditions d'analogie chimique. « Lorsque des couples d'éléments (ou des couples de radicaux ou des couples comprenant un élément et un radical) donnent différents composés homéomorphes et syncristallisables, ces composés sont de même type chimique ».

REMARQUE. — On peut se demander, pour les oxydes d'un même métal, étant donnée la similitude électronique de tous les ions positifs et celle de tous les ions négatifs si ces ions ne forment pas des oxydes de compositions voisines donnant des cristaux mixtes. Ainsi, n'apparaîtraient que les oxydes où le métal a des valences très différentes.

II. Réseaux atomiques. — Le remplacement des atomes aux nœuds du réseau cristallin d'un corps simple par les atomes d'un autre corps simple se fait suivant les lois du hasard.

Si on compare le diagramme X du premier corps simple au diagramme X des cristaux mixtes on voit que ce dernier ne présente pas de raies nouvelles. Toutefois on note un voile général du cliché et une diminution du nombre des ordres de réflexion qui indiquent l'un et l'autre l'irrégularité du réseau.

Mais, dans certaines conditions (recuit et refroidissement lent par exemple) on peut obtenir à partir de solutions solides de substitution, des distributions régulières d'atomes qui semblent correspondre à un composé défini. C'est ce qui a lieu pour Cu—Au et Cu<sub>3</sub>Au, fig. 35, qu'indiquent, aussi bien que les rayons X, les courbes rela-

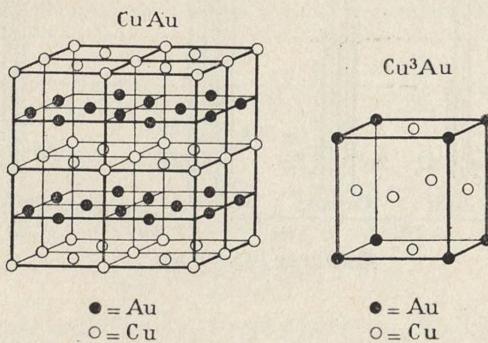


FIG. 35.

tives aux différentes propriétés : dureté, résistivité, etc. La solution solide de substitution Fe—Al formant un réseau de cubes centrés peut donner pareillement Fe<sub>3</sub>Al ou des plans Fe + Al, alternant avec des plans Fe. Comme la période du réseau est doublée, de nouvelles raies apparaissent sur les diagrammes X. Ces distributions régulières d'atomes, formées dans certaines conditions, à partir d'un réseau irrégulier d'une solution solide, sont appelées *surstructures*.

Reprendons les cas les plus simples de solutions solides de substitution. Ces solutions ont été particulièrement étudiées pour les métaux et *Hume Rothery*<sup>(1)</sup> a fait à leur sujet 2 remarques importantes relatives aux conditions de formation (29).

(1) On trouvera un exposé, en langue française, des idées de Hume Rothery, dans : *Constitution et structure des alliages* par A. PORTEVIN. *Bull. Soc. Chim.*, 5<sup>e</sup> série, t. 3, n° 7, et dans *Quelques idées actuelles sur la structure des métaux et des alliages*, par S. GOLDZSTAUB. *Actualités scientifiques et industrielles*, n° 422, Hermann, Paris.

En premier lieu, si la différence des rayons atomiques est plus grande que 13,5 à 14 % la solubilité réciproque est très faible. Dans le cas contraire, on a un domaine de solubilité étendu. En application de ce qui précède, traçons des horizontales limitant 2 zones, en partie superposées, relatives aux diamètres atomiques du cuivre et de l'argent  $\pm 13,8 \%$ . On voit (fig. 36) qu'on doit avoir, par exemple,

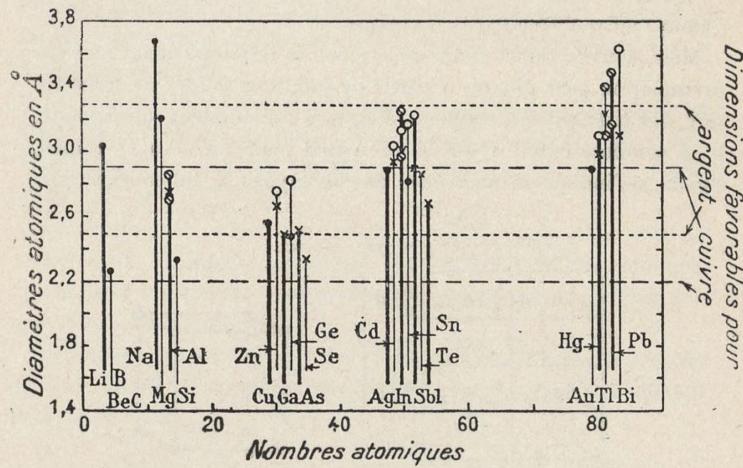


FIG. 36.

des solutions solides Cu—Zn, Cu—Ag et pas de solutions solides Cu—Cd, Cu—Hg.

En second lieu, dans les solutions solides saturées, dans lesquelles le solvant est univalent, la concentration en électrons de valence, ou rapport du nombre des électrons de valence au nombre d'atomes présents, est plus petite que 1,5 et voisine de 1,4. Quand cette dernière concentration est dépassée une nouvelle phase  $\beta$ , apparaît.

III. Réseaux moléculaires. — Les paraffines donnent de beaux exemples de cristaux mixtes. Rappelons que dans les paraffines à chaîne normale, les molécules semblent formées de groupes  $—CH_2$  en zig-zag (30) suivant le schéma de la fig. 37.

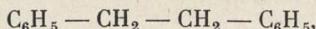
Les 2 C voisins ont des liaisons formant un angle de  $109^{\circ}28'$ , comme dans le diamant, et la longueur occupée par  $2CH_2$  est  $2,54\text{ \AA}$ . Ces molécules juxtaposées, forment des couches monomoléculaires dont l'épaisseur est déterminée par l'étude des diagrammes X. On

peut aussi évaluer, dans l'une de ces couches, formées de molécules accolées, la largeur de ces molécules.

Ces paraffines de formule générale  $C_nH_{2n+2}$ , présentent chacune plusieurs variétés allotropiques. Elles cristallisent, en toutes proportions, par solidification de mélanges fondus, avec les homologues supérieurs jusqu'à  $C_{n+p}$  ( $n$  est de l'ordre de 30 et  $p < 4$ ). On a vérifié les mêmes faits pour les acides gras de  $C^{10}$  à  $C^{18}$  (31).

Dans ces cas de réseaux moléculaires, l'homéomérie se manifeste, assez souvent, par une vague ressemblance de formules. Elle porte, parfois, sur l'identité de masse d'une partie intermédiaire non commune.

Par exemple, l'anthracène  $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} CH \\ | \\ CH \end{smallmatrix} > C_6H_4$  et le phénanthrène  $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} CH \\ | \\ CH \end{smallmatrix} = CH < \begin{smallmatrix} CH \\ | \\ CH \end{smallmatrix} > C_6H_4$ , d'une part, le benzène-azo-benzène  $C_6H_5 - N = N - C_6H_5$  et le dibenzyle



d'autre part, cristallisent en toutes proportions (32). Ici, les noyaux benzéniques sont reliés par des chaînes de même poids.

L'analogie est plus lointaine dans le cas du thiophène et du benzène, qui sont isodimorphes et donnent des cristaux mixtes. Tant que la proportion de benzène est de 25 à 50 %, on a le diagramme X du thiophène avec une légère contraction (33).

ailleurs, la syncristallisation semble explicable par l'isostérie (34).  $N_2O$  et  $CO_2$  qui ont le même nombre d'électrons périphériques ( $N_2O$ ,  $2 \times 5 + 6 = 16$   $CO_2$ ,  $4 + 2 \times 6 = 16$ ) et peuvent former 2 octets indépendants donnent des cristaux mixtes.

Enfin, d'après Bonot (35), certains protéides, tels que la sérum-albumine, seraient formées par des mélanges, d'espèces complexes, analogues à des cristaux mixtes.

On peut penser qu'en général, la syncristallisation des composés à réseaux moléculaires est liée à une analogie de configuration des molécules.

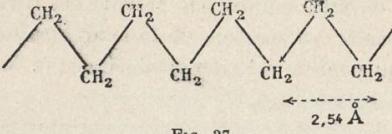
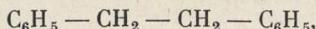


FIG. 37.

Par exemple, l'anthracène  $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} CH \\ | \\ CH \end{smallmatrix} > C_6H_4$  et le phénanthrène  $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} CH \\ | \\ CH \end{smallmatrix} = CH < \begin{smallmatrix} CH \\ | \\ CH \end{smallmatrix} > C_6H_4$ , d'une part, le benzène-azo-benzène  $C_6H_5 - N = N - C_6H_5$  et le dibenzyle



d'autre part, cristallisent en toutes proportions (32). Ici, les noyaux benzéniques sont reliés par des chaînes de même poids.

L'analogie est plus lointaine dans le cas du thiophène et du benzène, qui sont isodimorphes et donnent des cristaux mixtes. Tant que la proportion de benzène est de 25 à 50 %, on a le diagramme X du thiophène avec une légère contraction (33).

ailleurs, la syncristallisation semble explicable par l'isostérie (34).  $N_2O$  et  $CO_2$  qui ont le même nombre d'électrons périphériques ( $N_2O$ ,  $2 \times 5 + 6 = 16$   $CO_2$ ,  $4 + 2 \times 6 = 16$ ) et peuvent former 2 octets indépendants donnent des cristaux mixtes.

Enfin, d'après Bonot (35), certains protéides, tels que la sérum-albumine, seraient formées par des mélanges, d'espèces complexes, analogues à des cristaux mixtes.

On peut penser qu'en général, la syncristallisation des composés à réseaux moléculaires est liée à une analogie de configuration des molécules.



*Remarques sur les propriétés additives des cristaux mixtes précédemment étudiés.* — On a cherché des relations d'additivité dans les propriétés des constituants formant des cristaux mixtes.

D'après *Végard*, les paramètres cristallins varient d'une façon linéaire, en fonction de la concentration d'un constituant. Cela a lieu pour la solution solide Cu—Ni. Mais il y a de nombreuses exceptions, Fe—V, par exemple.

Aussi, quelques formules empiriques ont été proposées par *Grimm* et *Herzfeld* (36), *Goldschmidt* (2), *Havighurst*, *Nack* et *Blacke* (21).

Mais *G. Friedel* (37) pense que c'est l'optique des rayons X qui fait apparaître, dans les radiogrammes des mixtes, une période moyenne et que cela n'est pas dû à la structure des cristaux.

Appliquée au calcul des angles d'un cristal mixte, en fonction de la valeur des angles des constituants, la règle des mélanges donne encore de nombreuses divergences avec les résultats expérimentaux.

La chaleur de fusion des cristaux mixtes est plus petite que celle que l'on calcule d'après la règle des mélanges.

Quant aux intensités des raies d'interférences, *Laue* a proposé les relations suivantes :

$$(1) \quad \varphi^2 = (p_1\varphi_1 + p_2\varphi_2)^2.$$

$\varphi$  est le pouvoir diffusant  $p$  le % du constituant correspondant.

$$(2) \quad I = \frac{\varphi^2}{M} \quad I \text{ est l'intensité des rayons incidents, } M, \text{ le coefficient d'absorption.}$$

Les mesures sont en bon accord avec les formules.

La résistivité d'une solution solide est toujours supérieure, d'après *Norbury*, à la résistivité calculée d'après la règle des mélanges. L'écart est d'autant plus grand que le solvant et le corps dissous sont plus éloignés dans le système périodique.

On a vu plus haut, page 23, comment la mesure de la densité pouvait permettre, dans certains cas, la distinction entre solutions solides d'insertion et de substitution.

## CHAPITRE IV

### CRISTAUX MIXTES AYANT UNE STRUCTURE DIFFÉRENTE DE CELLES DES CONSTITUANTS

#### CONDITIONS DE FORMATION.

Il semble difficile d'essayer de déterminer les conditions de formation de ces solutions solides.

D'autre part, leur étude se complique du fait de l'existence, dans certains cas, de composés définis révélés par certaines anomalies des propriétés, dans un faible domaine de variation de la concentration des constituants. Les rayons X ne permettent d'ailleurs pas d'identifier, dans tous les cas, les composés définis.

Ainsi, certains alliages, tels que  $AlAg_3$ , présentent les caractères des composés définis, par exemple un réseau propre différent de ceux des constituants, mais ils possèdent un domaine d'existence étroit, autour de la composition du corps défini, quand change la concentration des constituants. De plus, la distribution des atomes aux nœuds du réseau, semble ne pas être régulière mais statistique. Ainsi, comme l'ont fait remarquer *Westgreen* et *Phragmen* (38), la notion de composé défini est souvent confuse dans les alliages métalliques, aussi bien que la notion de molécule dans beaucoup de composés solides organiques ou minéraux (cellulose, cristaux ioniques tels que  $ClNa...$ ).

Malgré ces difficultés, *Hume Rothery* a montré qu'il existe, dans le cas des alliages, certaines relations entre le type du réseau et la concentration en électrons de valence.

Ainsi, jusqu'à 31-32 % de zinc (réseau du type hexagonal compact) dissous dans le cuivre (réseau cubique à faces centrées) on a le laiton  $\alpha$ , fig. 38, de même réseau que le cuivre. Le laiton  $\alpha$  est donc formé de cristaux mixtes de substitution  $Cu-Zn$ .

Pour une concentration en zinc dépassant environ 32 %, il apparaît une nouvelle phase : le laiton  $\beta$ , formé de cubes centrés ; alliage de propriétés différentes du laiton  $\alpha$  (haute conductibilité et

malléabilité, faible dureté...). Suivant la concentration, le cuivre et le zinc se remplacent mutuellement dans les laitons  $\beta$ . Le réseau n'a une distribution régulière que pour la composition Cu-Zn où il y a un atome de zinc au centre du cube formé par les atomes de cuivre et inversement. Mais le cuivre a un électron de valence, le zinc deux, la concentration en électrons de valence, c'est-à-dire le rapport entre le nombre d'électrons de valence et le nombre d'atomes présents, est donc  $\frac{3}{2}$  pour la composition Cu-Zn. L'expérience montre que ce rapport  $\frac{3}{2}$  se retrouve pour les alliages à réseau cubique centré qui ont des caractères nettement métalliques

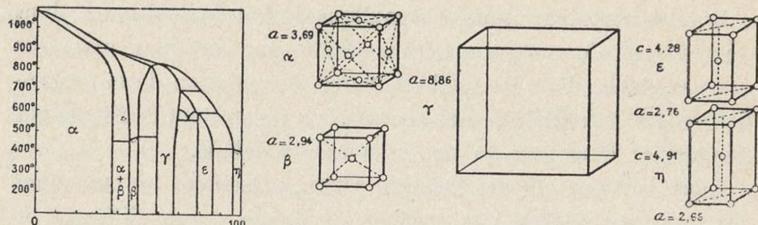
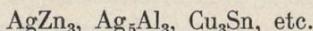


FIG. 38.

Au-Zn. Au-Cd, etc. Pour Ni-Al, Co-Al, Mn-Al, Fe-Al, il est vrai, on doit admettre, si l'on veut conserver ce rapport  $\frac{3}{2}$ , qu'il n'y a pas d'électrons de valence fournis par les éléments Ni, Co, Mn, Fe (1) ?

Un rapprochement est à faire entre les phases  $\alpha$  et  $\eta$  (2) d'une part,  $\beta$  et  $\epsilon$  d'autre part. On a en effet, jusqu'à 3 % de cuivre, une solution solide de substitution. Après, il apparaît la phase hexagonale  $\epsilon$  pour la composition  $\text{CuZn}_3$  où la concentration en électrons de valence est  $\frac{7}{4}$ . Cette concentration se retrouve dans :



(1) Les électrons de valence rentreraient dans les couches sous-jacentes non saturées.

(2) Elles forment les solutions solides extrêmes appelées aussi primaires ou de première espèce. Les phases :  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\epsilon$  sont des solutions solides intermédiaires ou secondaires ou de deuxième espèce.

D'autre part, comme on le voit dans l'exemple du cuivre et du zinc, la solubilité d'un élément dans un autre élément peut être très différente de la solubilité du deuxième élément dans le premier.

La phase  $\gamma$  des laitons obtenue pour des concentrations en poids de zinc supérieure à 60 % a des propriétés très spéciales : grande dureté, grande fragilité, et résistance électrique élevée.

Le diamagnétisme général des phases  $\gamma$  est à noter, alors que les constituants peuvent être paramagnétiques. On peut penser que les liaisons entre atomes sont du type non métallique et se rapprochent du type de covalence. La structure est très compliquée : maille cubique à 52 atomes. Dans beaucoup d'exemples la concentration en électrons de valence, est voisine ou égale à  $21/13$ . Ce fait se présente pour  $\text{Cu}_5\text{Zn}_8$ ,  $\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$ , etc.

Enfin, certains cas paradoxaux peuvent se produire. Ainsi les alliages Cu-Pd semblaient donner, en toutes proportions, des solutions solides présentant un réseau cubique à faces centrées.

Toutefois, *S. Holgersson* et *E. Sedström* (39) ont montré qu'autour de la composition ; 45,5 % d'atomes de Pd pour 54,5 % d'atomes de Cu, le réseau était formé par des cubes centrés. Le cuivre se trouve au centre du cube d'atomes Pd ou inversement.

#### LOI DE HUME ROTHERY.

Les formules de certains des composés intermétalliques précités ont toujours paru anormales. Dans une liste de 150 de ces corps établie par *Tammann* (40), 35, seulement, ont des constituants présentant leur valence chimique normale. Aussi, l'essai de classification de *Hume Rothery* a un intérêt indéniable. Nous rappellerons ici l'énoncé de la loi tirée des cas particuliers dont nous avons donné quelques exemples.

*Dans les composés binaires intermétalliques, de même type cristallin, le rapport du nombre des électrons de valence au nombre des atomes formant l'élément cristallin est constant.*

$\frac{3}{2}$  pour les phases  $\beta$  de réseau cubique centré ;

$\frac{21}{13}$  pour les phases cubiques  $\gamma$  ;

$\frac{7}{4}$  pour les phases  $\varepsilon$  de réseau hexagonal compact.

Cette loi peut s'écrire  $\frac{V_1a_1 + V_2a_2}{a_1 + a_2} = k$  ( $a_1, a_2$  nombre des

atomes des constituants,  $V_1$ ,  $V_2$  électrons de valence de ces atomes).

On en tire  $\frac{a_1}{a_2} = \frac{k - V_2}{V_1 - k}$ . Comme ce rapport est forcément positif  $k$  doit être compris entre  $V_2$  et  $V_1$ . Il en découle quelques remarques relatives aux composés binaires intermétalliques (41) :

1<sup>o</sup> On ne doit pas avoir de structures :  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\epsilon$ , quand les 2 métaux ont le même nombre d'électrons de valence.

2<sup>o</sup> Ces structures :  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\epsilon$ , se rencontrent si l'un des métaux a moins, et l'autre plus, de  $\frac{3}{2}$ ,  $\frac{21}{13}$  ou  $\frac{7}{4}$  électrons de valence.

---

## CONCLUSIONS

En résumé, on peut classer les cristaux mixtes, comme les cristaux simples, d'après la nature des liaisons assurant la stabilité des édifices cristallins. On rencontre ainsi : des réseaux ioniques où interviennent des forces électrostatiques, des réseaux atomiques où les électrons de valence jouent un rôle essentiel en s'associant en octets, des réseaux moléculaires où la cohésion est assurée par les champs moléculaires.

Les facteurs déterminants de la structure des cristaux mixtes sont : les rapports des rayons des constituants, les analogies de différents types qu'ils présentent, les rapports des quantités de ces constituants et leurs influences électriques réciproques.

Dans la formation des cristaux mixtes, on peut rencontrer deux cas très différents :

1<sup>o</sup> Si le réseau de l'un des constituants est conservé, les cristaux mixtes se produisent :

— Soit par insertion du deuxième constituant dans les espaces vides du réseau précité, ce qui donne des *cristaux mixtes d'insertion*.

— Soit par remplacement des constituants d'un réseau cristallin par d'autres constituants de même nature : ionique, atomique ou moléculaire, ce qui donne des *cristaux mixtes de substitution*.

2<sup>o</sup> Quand le réseau des cristaux mixtes est différent de celui des constituants, les règles de formation sont peu connues. Dans le cas des métaux, les électrons de valence jouent dans la formation des solutions solides intermédiaires, comme pour la formation des solutions solides extrêmes de substitution, un rôle important mis surtout en lumière par *Hume Rothery*. Cet auteur a formulé la loi suivante relative aux nombreux composés donnés par les métaux : *Dans les composés binaires intermétalliques le rapport du nombre des électrons de valence au nombre des atomes formant l'élément cristallin*

*est constant* ( $\frac{3}{2}$  pour les phases  $\beta$ ,  $\frac{21}{13}$  pour les phases  $\gamma$ ,  $\frac{7}{4}$  pour les phases  $\varepsilon$ ).

A la suite de ces études on peut essayer de rapprocher les notions de composé défini et de cristaux mixtes.

Les composés définis, à l'état solide, comme les cristaux mixtes, sont caractérisés par l'homogénéité, c'est-à-dire, leur existence sous la forme d'une seule phase.

Cette phase peut-être voisine ou différente, au point de vue cristallin, des phases que présentent à l'état solide les corps qui donnent naissance aux composés définis ou aux cristaux mixtes.

Mais alors que, dans un intervalle déterminé, une variation des facteurs de formation laisse à un composé défini une composition invariable, on observe une variation de composition pour une solution solide.

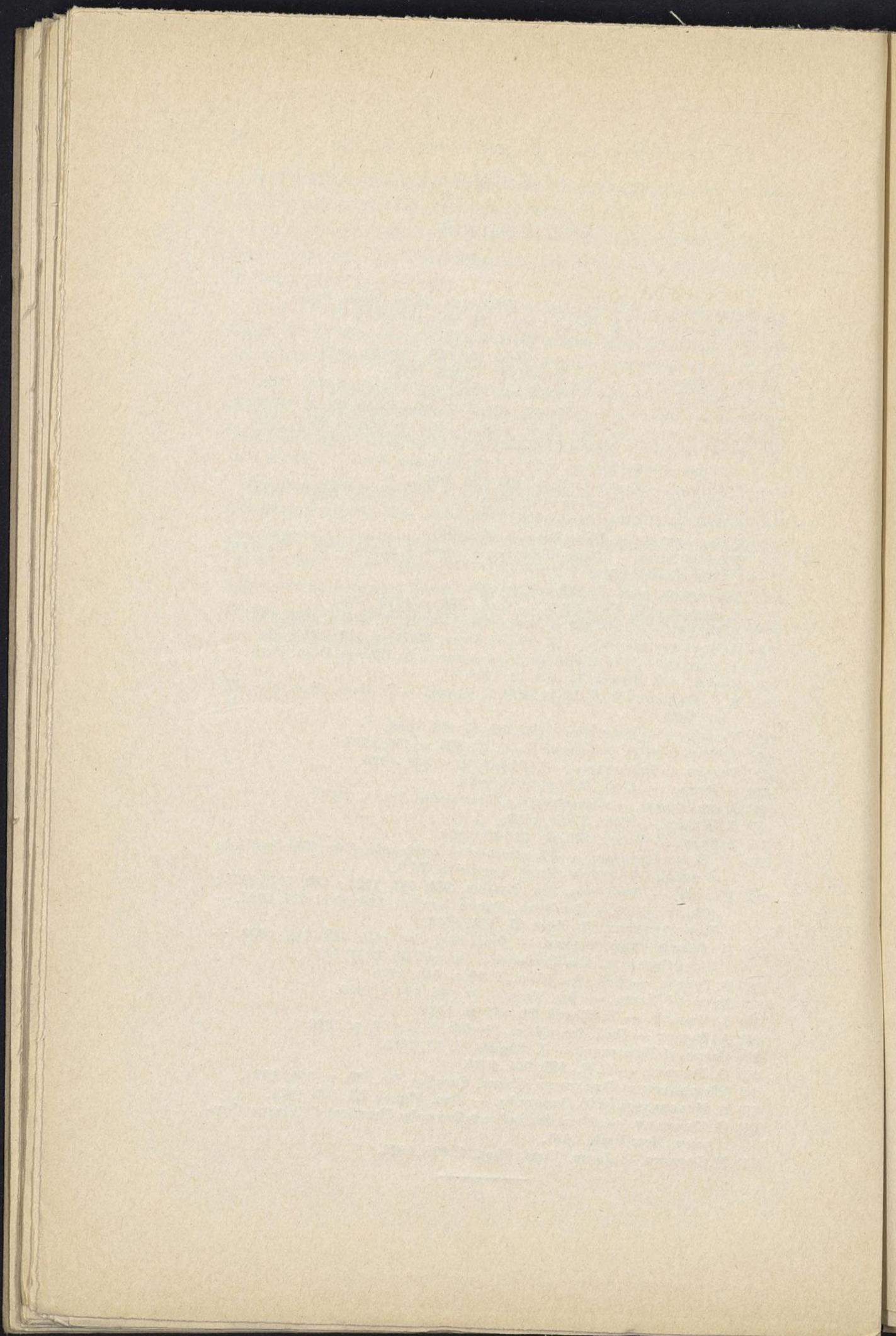
En conséquence, quand l'intervalle précité, c'est-à-dire le domaine d'existence du composé défini, est très petit, il existe des cas limites pour lesquels il est bien difficile de préciser la nature du corps apparu. On est aussi embarrassé, dans d'autres circonstances où il est probable que le composé défini, dès sa formation, donne des solutions solides avec ses constituants, qui, ainsi réagissent dans un rapport non stoechiométrique.

---

## BIBLIOGRAPHIE

---

- (1) HAISSINSKY. — *L'atomistique moderne et la chimie*. Doin, Paris.
  - (2) GOLDSCHMIDT. — *Z. Physik Chem.*, **133**, 39, 419, 1928.
  - (3) G. TAMMANN. — *Ann. Physik*, **79**, 81, 4, 1926.
  - (4) NATTA et PASSERINI. — *Gazz. Chim. Ital.*, **59**, 139-143, 1929.
  - (5) Frida OBERLIES. — *Ann. Physik*, **87**, p. 238, 1928.
  - (6) G. URBAIN et CORNEC. — *Bull. Soc. Chim.*, **25**, p. 131, 1919.
  - (7) MEYER et MARK. — *Ber.*, **61**, 593, 1928. — *Z. Phys. Chem. (B)*, **2**, 115, 1929.
  - (8) G. CHAMPETIER. — *Thèse Paris*, 1933. — *Ann. de Chimie*, **20**, 5, 1933.
  - (9) M. MATHIEU. — *La gélatinisation des nitro-celluloses*. Actualités scientifiques et industrielles, n° 317, p. 26, Hermann, Paris.
  - (10) H. THIELE. — *Z. anorg. Chem.*, **190**, 145, 1930.
  - (11) U. HOFMANN, A. FRENZEL et E. CZALAN. — *Ann. Chem.*, **510**, 1, 1934.
  - (12) P. DUBOIS. — *Thèse Paris*, 1935, p. 30.
  - (13) S. GOLDSZTAUB. — *Thèse Paris*, p. 67, 1934.
  - (14) WEISS et KUNZ. — *Journ. Physique*, 4<sup>e</sup> série, **4**, p. 844, 1905. 4 ZIEGLER. — *Thèse Zurich*, 1915.
  - (15) CHÉVENARD. — *C. R.*, **172**, p. 320, 1921.
  - (16) A. MICHEL et G. CHAUDRON. — *C. R.*, **198**, p. 1913, 1934.
  - (17) A. MICHEL. — *C. R.*, **203**, p. 1004, 1936 ; — et *C. R.*, **204**, p. 1066, 1937.
  - (18) HAGG et SUCKSDORFF. — *Z. Physik Chem.*, **22** B., p. 444, 1933.
  - (19) G. URBAIN. — *Les disciplines d'une science : La Chimie*, Doin, Paris.
  - (20) GRIMM. — *Z. Physik*, **71**, 465, 72, 1931.
  - (21) R. J. HAVIGHURST, E. MACK et F. C. BLAKE. — *J. Amer. Chem. Soc.*, **47**, 29, 1925.
  - (22) PASSERINI. — *Gazz. Chim. Ital.*, **62**, 85, 101, 1932.
  - (23) J. BÉNARD et G. CHAUDRON. — *C. R.*, **204**, p. 766, 1937.
  - (24) FAJANS et HERZFELD. — *Z. Physik*, **2**, p. 309, 1920.
  - (25) C. DUVAL. — *C. R.*, **200**, p. 2175, 1935.
  - (26) MACHATSCHKI. — *Forschungen u. Fortschritte*, **418**, 9, 1930.
  - (27) J. WYART. — *Thèse Paris*, 1933.
  - (28) SARKAR. — *Nature*, **126**, pp. 310-11, 1930.
  - (29) W. HUME ROTHERY. — *The structure of metals and alloys*. The Institute of metals 36 Victoria Street, London S. W. 1.
  - (30) MULLER. — *Proc. Roy. Soc.*, London, **114**, 542, 1927 ; **120**, 437, 1928 ; **124**, 317, 1929. — DE BOER, *Nature*, London, **119**, 50 et 634, 1927. — HENGSTENBERG. — *Z. Krist.*, **67**, 583, 1928.
  - (31) F. Francis Piper MALKIN. — *Proc. Roy. Soc. (A.)*, **128**, 214, 1930. — Piper CHIBNALL. — *The Biochemical Journal*, **25**, 2072, 1931.
  - (32) P. PASCAL. — *Bull. Soc. Chim.*, t. **29**, p. 644, 1921.
  - (33) BRUNI et NATTA. — *Rev. Trav. Chim.*, **48**, 860-3, 1929.
  - (34) L. VEGARD. — *Z. Physik*, **71**, 465-72, 1931.
  - (35) A. BONOT. — *Bull. Soc. Chim.*, 5<sup>e</sup> série, t. **1**, n° 8, p. 1020.
  - (36) GRIMM et HERZFELD. — *Z. Physik*, **16**, 77, 1923.
  - (37) G. FRIEDEL. — *C. R.*, **182**, 741, 1926.
  - (38) WESTGREEN et PHRAGMEN. — *Trans. Faraday Soc.*, **25**, p. 379, 1929.
  - (39) S. HOLGERSSON et E. SEDSTRÖM. — *Ann. Physik*, **75**, 143, 1924.
  - (40) G. TAMMANN. — *A text book of metallography*. Chemical Catalogue Company, New-York, 1925.
  - (41) H. PERLITZ. — *Journ. Chem. Phys.*, **1**, 335, 1933.
-



## TABLE DES MATIÈRES

### LES CRISTAUX MIXTES ET LEUR STRUCTURE

#### CHAPITRE I

##### Notions de structure cristalline.

Nature et cohésion des constituants des nœuds cristallins . . . . .	5
Autres caractères d'un cristal . . . . .	8
Détermination d'une structure cristalline . . . . .	9
Rayons des éléments . . . . .	15

#### CHAPITRE II

##### Généralités sur les cristaux mixtes.

Méthode d'obtention . . . . .	19
Processus de formation . . . . .	20
Moyens d'étude . . . . .	20

#### CHAPITRE III

##### Cristaux mixtes ayant la structure de l'un des constituants.

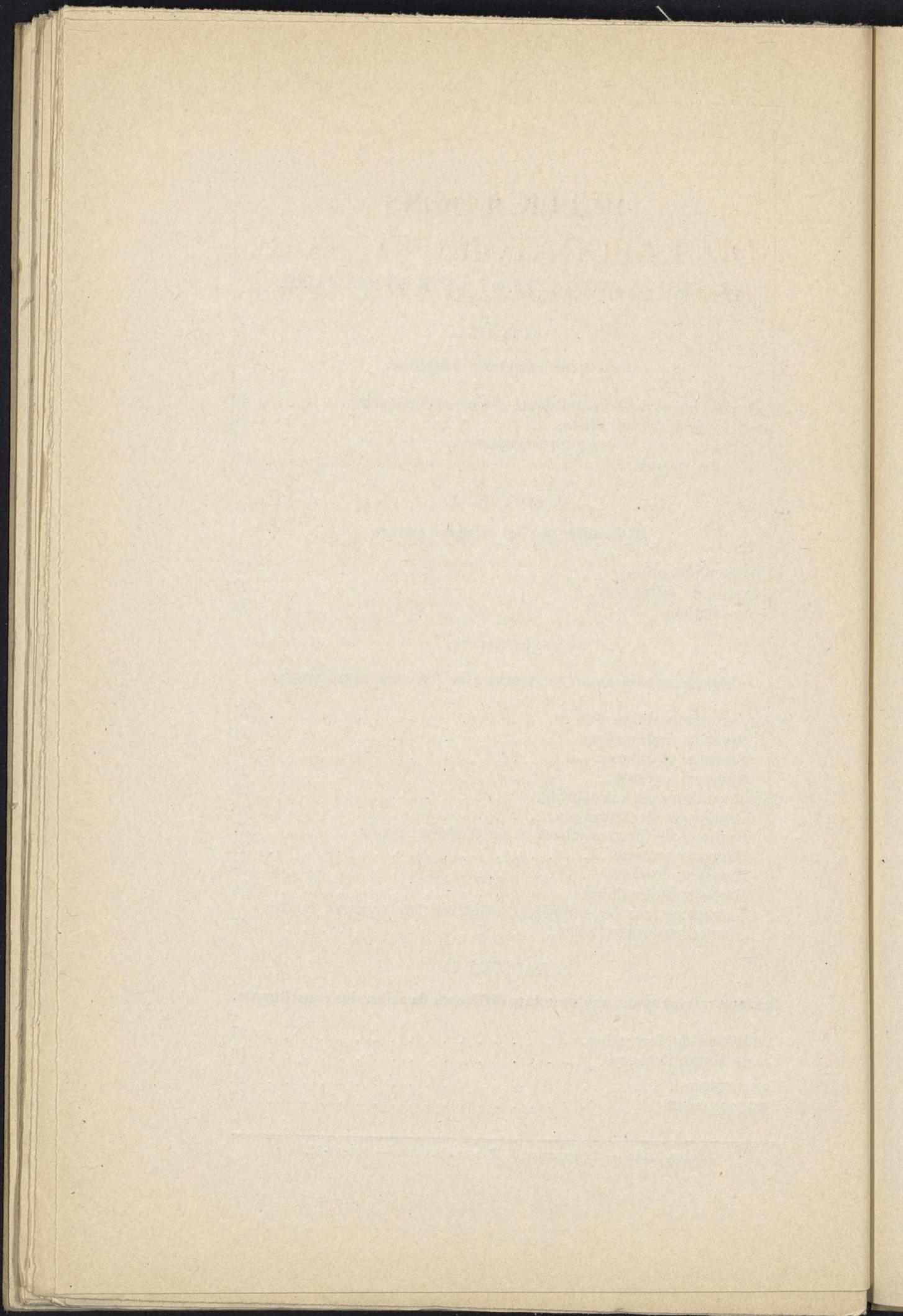
Cristaux mixtes d'insertion . . . . .	21
Réseaux moléculaires . . . . .	21
Réseaux atomiques . . . . .	22
Réseaux ioniques . . . . .	25
Cristaux mixtes de substitution . . . . .	26
Conditions de formation . . . . .	26
Facteurs de l'isomorphisme et ses différents types . . . . .	27
Réseaux ioniques . . . . .	27
Réseaux atomiques . . . . .	33
Réseaux moléculaires . . . . .	34
Remarques sur les propriétés additives des cristaux mixtes précédemment étudiés . . . . .	35

#### CHAPITRE IV

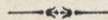
##### Cristaux mixtes ayant une structure différente de celles des constituants.

Conditions de formation . . . . .	37
Loi de Hume-Rothery . . . . .	39
CONCLUSIONS . . . . .	41
BIBLIOGRAPHIE . . . . .	43





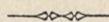
# PUBLICATIONS DU LABORATOIRE D'ESSAIS (CONSERVATOIRE NATIONAL DES ARTS ET MÉTIERS)



- N° 1. — *Le Laboratoire d'Essais : son organisation et son outillage*, par M. PEROT, Directeur du Laboratoire d'Essais (1903). (épuisé)
- N° 2. — *Appareils et méthodes d'essais des ciments et des chaux* (mémoires divers) par M. LEDUC (1903). (épuisé)
- N° 3. — *Action de l'eau de mer sur les mortiers*, par M. LEDUC (1904). (épuisé)
- N° 4. — *Contribution à l'étude des relations entre les effets des sollicitations lentes et ceux des sollicitations vives dans le cas de métaux ferreux*, par M. P. BREUIL (1904). (épuisé)
- N° 5. — *Sur la nécessité d'établir un nouveau système de longueurs d'ondes étalons*, par MM. PEROT et FABRY (1904). (épuisé)
- N° 6. — *Notes sur quelques essais mécaniques et viscosimétriques d'huiles minérales ou végétales*, par M. BREUIL (1905-1906).
- N° 7. — *Manière de mesurer les pertes de chaleur des enveloppes calorifuges. Quelques résultats d'essais*, par MM. BOYER-GUILLOU, AUCLAIR et LAEDLEIN (1906). (épuisé)
- N° 8. — *Essais de compteurs d'eau*, par MM. PEROT et MICHEL-LÉVY (1906).
- N° 9. — *Valeurs comparatives des trois étalons lumineux à flamme : Carcel, Hefner, Vernon-Harcourt*, par MM. A. PEROT et P. JANET (1906). (épuisé)
- N° 10. — *Sur la constitution intime des calcaires*, par E. LEDUC (1907). (épuisé)
- N° 11. — *Essais sur le plâtre*, par MM. E. LEDUC et M. PELLET (1907). (épuisé)
- N° 12. — *Examen critique de quelques méthodes de mesure de la puissance utile des voitures automobiles* par M. AUCLAIR (1907). (épuisé)
- N° 13. — *Essais sur les silico-calcaires*, par MM. LEDUC et Ch. de la ROCHE (1908).
- N° 14. — *Essais de torsion*, par M. P. BREUIL (1908). (épuisé)
- N° 15. — *Jaugeages de gros débits*, par MM. BOYER-GUILLOU AUCLAIR et LAEDLEIN (1908). (épuisé)

# PUBLICATIONS DU LABORATOIRE D'ESSAIS (CONSERVATOIRE NATIONAL DES ARTS ET MÉTIERS)

(SUITE)



- N° 16. — *Essais d'huiles usagées*, par MM. SABATIE et PELLET (1911).  
(épuisé)
- N° 17. — *Étude sur les essais chimiques des verres*, par M. Ch. GRIFITHS (1917).  
(épuisé)
- N° 18. — *Étude sur les essais de dureté des corps et des métaux en particulier, au moyen du scléromètre*, par M. J. SERVAIS (1919).  
(épuisé)
- N° 19. — *Dispositif dynamométrique et fragilité des tôles d'acier doux*, par M. SABATIÉ (1919).  
(épuisé)
- N° 20. — *Variations de la hauteur de rebondissement d'un mouton en fonction du nombre de chocs*, par M. DROUILLARD (1922).  
(épuisé)
- N° 21. — *Recherches techniques et expérimentales sur le fonctionnement des courroies de transmission*, par MM. AUCLAIR, BOYER-GUILLOU et COULMEAU (1924).  
(épuisé)
- N° 22. — *Sur les procédés de mesure du coefficient de conductibilité calorifique des matériaux peu conducteurs de la chaleur*, par M. HEYBERGER (1927).  
(épuisé)
- N° 23. — *Quelques appareils et méthodes d'essais de machines*, par MM. BOYER-GUILLOU, COULMEAU et M<sup>le</sup> NUGUES-BOURCHAT (1931).
- N° 24. — *La Lutte contre le Bruit : Étude sur les matériaux insonores* (1934).
- N° 25. — *La Lutte contre le Bruit : Nouvelles études sur les matériaux insonores* (1935).
- N° 26. — *Machine de H. Vollet pour les essais mécaniques des lubrifiants et les différents métaux de frottement*, par M. J. PRÉVOST (1936).
- N° 27. — *Un nouveau type de cellule photo-émissive*, par M. G.-A. BOUTRY (1937).
- N° 28. — *Contacts électriques commutables et stables*, par MM. G.-A. BOUTRY et G. TREHERNE.





# ACTUALITÉS SCIENTIFIQUES ET INDUSTRIELLES

PUBLIÉES SOUS LA DIRECTION DE MM.



## R. FABRE

Professeur de Toxicologie  
à la Faculté de Pharmacie de Paris

### TOXICOLOGIE ET HYGIÈNE INDUSTRIELLE

## Ch. FABRY

Membre de l'Institut  
Professeur à la Faculté des Sciences

### OPTIQUE

## E. FAURE-FREMIET

Professeur au Collège de France

### BIOLOGIE

(Embryologie et Histogenèse)

## Ch. FRAIPONT

Professeur à la Faculté des Sciences de Liège

### PALÉONTOLOGIE ET LES GRANDS PROBLÈMES DE LA BIOLOGIE GÉNÉRALE

## Maurice FRECHET

Professeur à la Sorbonne

### ANALYSE GÉNÉRALE

## M. L. GAY

Professeur de Chimie-Physique  
à la Faculté des Sciences de Montpellier

### THERMODYNAMIQUE ET CHIMIE

## J. HADAMARD

Membre de l'Institut

### ANALYSE MATHÉMATIQUE ET SES APPLICATIONS

## Victor HENRI

Professeur à l'Université de Liège

### PHYSIQUE MOLÉCULAIRE

## A. F. JOFFE

Directeur de l'Institut Physico-Technique  
de Leningrad

### PHYSIQUE DES CORPS SOLIDES

## A. JOUNIAUX

Professeur à l'Institut de Chimie de Lille

### CHIMIE ANALYTIQUE (Chimie-Physique, minérale et industrielle).

## P. LANGEVIN

Membre de l'Institut  
Professeur au Collège de France

### I. — RELATIVITÉ II. — PHYSIQUE GÉNÉRALE

## Louis LAPICQUE

Membre de l'Institut  
Professeur à la Sorbonne

### PHYSIOLOGIE GÉNÉRALE DU SYSTÈME NERVEUX

## A. MAGNAN

Professeur au Collège de France

### MORPHOLOGIE

### DYNAMIQUE

### ET MÉCANIQUE DU MOUVEMENT

## Ch. MARIE

Directeur de Laboratoire  
à l'École des Hautes-Études

### ÉLECTROCHIMIE APPLIQUÉE

## Ch. MAURAIN

Membre de l'Institut  
Doyen de la Faculté des Sciences  
Directeur de l'Institut de Physique du Globe

### PHYSIQUE DU GLOBE

## André MAYER

Membre de l'Académie de Médecine  
Professeur au Collège de France

### PHYSIOLOGIE

## Henri MINEUR

Astronome à l'Observatoire de Paris  
Maître de Recherches

### ASTRONOMIE STELLAIRE

## Chr. MUSCLEANU

Professeur à la Faculté des Sciences  
de Bucarest

### PHYSIQUE GÉNÉRALE ET QUANTA

## M. NICLOUX

Professeur à la Faculté de Médecine  
de Strasbourg

### CHIMIE ANALYTIQUE

(Chimie organique et biologique)

## P. PASCAL

Correspondant de l'Institut  
Professeur à la Sorbonne  
et à l'École Centrale des Arts et Manufactures

### CHIMIE

### GÉNÉRALE et MINÉRALE

## Ch. PEREZ

Professeur à la Sorbonne

### BIOLOGIE ZOOLOGIQUE

## J. PERRIN

Membre de l'Institut

Prix Nobel de Physique

Professeur à la Faculté des Sciences de Paris

### ATOMISTIQUE

CATALOGUE SPÉCIAL SUR DEMANDE



# ACTUALITÉS SCIENTIFIQUES ET INDUSTRIELLES

PUBLIÉES SOUS LA DIRECTION DE MM.



Marcel PRENANT

Professeur à la Sorbonne

## I. — BIOLOGIE ÉCOLOGIQUE II. — LEÇONS DE ZOOLOGIE

A. REY

Professeur à la Sorbonne

## HISTOIRE DES SCIENCES

Y. ROCARD

Maitre de Recherches

## THÉORIES MÉCANIQUES (Hydrodynamique-Acoustique)

R. SOUÈGES

Chef de Travaux à la Faculté de Pharmacie

## EMBRYOLOGIE

## ET MORPHOLOGIE VÉGÉTALES

TAKAGI

Professeur à l'Université Impériale de Tokyo  
MATHÉMATIQUES GÉNÉRALES

TAMIYA (HIROSHI)

Membre du Tokugawa Biologisches  
Institut-Tokyo

## BIOLOGIE (Physiologie cellulaire)

A. TCHITCHIBABINE

Membre de l'Académie des Sciences  
de l'U. R. S. S.

## CHIMIE ORGANIQUE

(Série hétérocyclique)

Georges TEISSIER

Sous-directeur de la Station  
Biologique de Roscoff

## BIOMÉTRIE ET STATISTIQUE BIOLOGIQUE

G. URBAIN

Membre de l'Institut  
Professeur à la Faculté des Sciences  
de Paris

## THÉORIES CHIMIQUES

Pierre URBAIN

Membre de Conférences à l'Institut  
d'Hydrologie et de Climatologie  
de Paris

## GÉOCHIMIE

Y. VERLAINE

Professeur à l'Université  
de Liège

## PSYCHOLOGIE ANIMALE

P. WEISS

Membre de l'Institut  
Directeur de l'Institut de Physique  
de l'Université de Strasbourg

## MAGNÉTISME

R. WURMSER

Directeur du Laboratoire  
de Biophysique  
de l'École des Hautes-Études

## BIOPHYSIQUE

## TRAVAUX DU IX<sup>e</sup> CONGRÈS INTERNATIONAL DE PHILOSOPHIE

### (Congrès Descartes)

530. Études Cartésiennes (1 <sup>re</sup> partie).....	20 fr.	536. Causalité et déterminisme.....	30 fr.
I. Généralités. — II. La métaphysique.		I. La physique moderne. — II. Physique et philosophie. — III. La probabilité. — IV. La biologie.	
531. Études Cartésiennes (2 <sup>re</sup> partie).....	18 fr.	537. Analyse réflexive et transcendance (1 <sup>re</sup> partie) .....	30 fr.
III. La méthode et les mathématiques. — IV. La physique. — V. La morale et la pratique. — VI. Histoire de la pensée de Descartes.		I. Transcendance et immanence. — II. L'acte de réflexion. — III. Réflexion et être.	
532. Études Cartésiennes (3 <sup>re</sup> partie).....	18 fr.	538. Analyse réflexive et transcendance (2 <sup>re</sup> partie) .....	30 fr.
VII. Descartes dans l'histoire. — VIII. Influence du cartésianisme.		IV. Ame et esprit. — V. L'âme et le corps. — VI. L'âme et Dieu.	
533. L'Unité de la science : La méthode et les méthodes (1 <sup>re</sup> partie) .....	25 fr.	539. La Valeur : Les Normes et la Réalité (1 <sup>re</sup> partie) .....	25 fr.
I. Le problème de la raison. — II. L'unité de la science. — III. L'unité de la méthode.		I. Généralités. — II. Valeur et réalité. — III. Connaissance, action et valeur.	
534. L'Unité de la science : La méthode et les méthodes (2 <sup>re</sup> partie) .....	20 fr.	540. La Valeur : Les Normes et la Réalité (2 <sup>re</sup> partie) .....	18 fr.
IV. Formation de la science. — V. La méthode de l'histoire. — VI. L'unité de la science dans l'histoire de la pensée.		IV. Valeur et cosmologie. — V. Normes logiques. — VI. Normes morales et sociales.	
535. Logique et Mathématique.....	25 fr.	541. La Valeur : Les Normes et la Réalité (3 <sup>re</sup> partie) .....	18 fr.
I. Le problème logique. — II. La logique et les sciences. — III. Mathématiques et logique. — IV. Mathématiques et intuition. — V. Le problème de l'infini.		VII. Normes juridiques. — VIII. Normes esthétiques.	