

La méthode de Spring appliquée au problème du diamant

Autor(en): **Duparc, L. / Kovaleff, P.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Archives des sciences physiques et naturelles**

Band (Jahr): **6 (1924)**

PDF erstellt am: **21.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-741936>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

(au moins dans les conditions d'expérience connues) perdu la capacité de produire des spores ou des gamètes. Son polymorphisme est atténué. Les *P. Chodati*, *P. Ophrydii*, *P. Monas*, *P. Lecideae*, etc., produisent, avec facilité, des états désarticulés, diplosphæra et stichococcus, et, à partir des états pleurococcus des spores. Enfin, le *P. gametifer* R. et F. Chod. réalise à lui seul toutes les morphoses exhibées partiellement par ses congénères et produit en plus des gamètes. Elle paraît donc constituer l'espèce type par excellence.

Tous ces résultats sont obtenus à partir de triages en culture pure, ce qui fait que la question si compliquée du *Protococcus viridis* Ag. , après trente années de recherches, est enfin résolue.

BIBLIOGRAPHIE.

- WILLE, N., *Algologische Notizen*, Nyt. Magaz. for Naturv. 51 (1913) où l'ancienne Bibliographie est donnée.
- CHODAT, R., *Algues vertes de la Suisse*. Berne (1901), 281. — *Etude critique et expérimentale sur le polymorphisme des Algues*. Genève (1909), 62-64, pl. 1. — *Monographies d'Algues en culture pure*. Berne (1913), 234. — *Matériaux pour servir à l'histoire des Protococcoïdées*. Bull. de l'Herb. Boiss. (1894), 613, Tab. 29, fig. 14, 16.
- BIALOSUKNIA, W. — *Un nouveau genre de Pleurococcacées*, Bull. Soc. bot. Genève. II^e sér., vol. I (1909), 101.

Séance du 3 juillet 1924.

L. DUPARC et P. KOVALEFF. — *La méthode de Spring appliquée au problème du diamant*.

Les données essentielles pour la construction du diagramme d'allotropie du carbone en fonction de la température et de la pression font défaut; mais grâce à la concordance parfaite des indications fournies par les différentes propriétés du diamant et du graphite, il est possible de déterminer la position de la région de stabilité du premier et même de prévoir l'allure de la ligne d'équilibre de ces deux variétés de carbone. A la tempéra-

ture et à la pression ordinaires, le graphite et le diamant n'ont aucune tendance à se transformer l'un en l'autre (Tammann); la pression seule ne peut pas changer l'état allotropique du carbone; tandis qu'une élévation de température suffisante peut transformer le diamant en graphite qui est la forme stable à haute température et à toutes les pressions jusqu'à 17 000 atmosphères (Parsons, Threlfall). Les conditions de la formation du diamant dans la nature ne sont pas encore établies avec certitude, et jusqu'à présent, on n'a jamais obtenu le diamant dans la région de sa stabilité.

Se basant sur les différentes observations, les savants de la seconde moitié du siècle passé, admettaient que cette région peut être située à une température plutôt basse. La constatation de la présence de diamants microscopiques dans les fers météoriques et les travaux de Marshden et de Moissan ont bouleversé cette conception, mais l'essor de la chimie physique apporta de nouveau un grand nombre de preuves en faveur de la basse température, comme par exemple la chaleur spécifique (Groth), la conductibilité électrique (Fr. Fischer) et la détermination du poids moléculaire de deux variétés de carbone. Smits arrive aux mêmes conclusions en interprétant les expériences de Schenk et Heller sur la tension de vapeur de l'oxyde de carbone en présence du graphite et du diamant. Les calculs, basés surtout sur la chaleur de transformation et sur la densité, indiquèrent comme limites supérieures de température de la stabilité absolue du diamant à Roozeboom 1000° , à Weigert 372° , à Politzer de 337° ; enfin Boecke a établi que le diamant, à la pression atmosphérique, ne peut être stable à aucune température.

On savait depuis longtemps que le diamant se forme dans la nature sous une pression considérable. Cela se confirme, outre les preuves géologiques et minéralogiques (Werth), par la dilatation thermique (Joly) par la biréfringence (Brewster, Jannetaz, Brauns) et par l'explosion spontanée de certains diamants (Sutton). L'allure de la courbe d'équilibre entre le graphite et le diamant a été aussi calculée d'après la densité et l'énergie de transformation (König, Weigert, Baur); il en résulte que l'augmentation de la pression agit positivement

sur la stabilité du diamant, tandis que l'élévation de la température agit négativement.

Mais si la théorie ne présente pas d'objections sérieuses à ce point de vue, la pratique semble y être tout à fait opposée. Dans la nature le diamant se forme au sein de silicates fondus (Fersmann et Goldschmidt), donc à une température dépassant 1500° . Si l'on peut l'expliquer par des pressions énormes, il n'en est pas de même pour les diamants provenant soit de fers météoriques, soit des expériences (Moissan, Friedländer, Hoyer-mann, v. Hasslinger, etc.) où le rôle de la pression est problématique et même nul. Or, les dimensions des cristaux obtenus par cette voie (0,5 mm dans les météorites; Friedländer — 0,001 mm. et Hasslinger 0,05 mm, Moissan est le seul qui ait signalé des cristaux plus grands) et la présence d'une quantité considérable de carbone sous d'autres formes que le diamant, prouvent que ces cristaux se sont formés loin de la région de stabilité de ce dernier. Leur apparition est due à un changement brusque de température, c'est-à-dire à une fixation de la matière dissoute, qui est composée de molécules de toutes les modifications allotropiques en quantité variable, suivant la température et la pression (Smits). Pour expliquer les vaines tentatives de reproduire le diamant à une température élevée, on peut supposer que le diamant obtenu d'abord, se transforme ensuite en graphite. Or, cette transformation n'y est pour rien, puisque la surface du diamant se noircit à peine après 96 heures de chauffage à 1000° (Vogel et Tammann). D'ailleurs on n'a jamais signalé de diamant artificiel qui se soit transformé partiellement en graphite, ce qui serait inévitable avec l'hypothèse précédente. Donc un changement assez brusque est nécessaire pour obtenir du diamant d'une dissolution contenant le carbone (fer météorique, Moissan, Friedländer), mais il n'est pas indispensable pour la formation des cristaux naturels dans la région de stabilité. Il est probable que dans la nature la pression et la température tombent graduellement suivant les isogéothermes, et que le diamant formé s'écarte de plus en plus de la région de sa stabilité absolue, tout en restant dans la région de la stabilité relative grâce aux fortes pressions.

Nous avons basé nos expériences sur le fait que la pression

nécessaire pour atteindre la région de stabilité du diamant, est d'autant plus faible que la température est plus basse. Nous avons employé la méthode de Spring, qui permet de déclencher la réaction à la température ordinaire, et seulement par la pression. Nous avons choisi la réaction entre le sulfure de carbone et un métal facilement sulfurable; elle libère le carbone en provoquant une diminution de volume. Le métal et le sulfure de carbone sont introduits dans une enveloppe métallique qu'on place ensuite dans un cylindre d'acier fretté et muni d'un piston d'acier pour exercer la pression. C'est une pression de 8000 atmosphères qui donna les meilleurs résultats, mais la réaction n'est jamais complète, car avec la presse hydraulique que nous avons utilisée il fut difficile de maintenir la pression au-delà de 15 minutes. Après la compression, le cylindre métallique obtenu était attaqué par un acide; il laissait un faible résidu insoluble qu'on ne retrouvait pas dans le même mélange de métal et de sulfure de carbone non comprimés. Dans aucun cas des particules noires, ressemblant à du graphite n'ont été constatées. Le résidu se composait de débris transparents, incolores, parfois légèrement jaunâtres, d'une forme irrégulière ou quelquefois arrondie; le plus souvent on observait des lames minces avec des bords très tranchants dont la dimension ne dépassait pas un demi millimètre. Ces débris étaient très durs, grinçaient fortement lorsqu'on traversait l'enveloppe avec une mèche ou une scie, couvraient le verre où se passait l'attaque de stries multiples, et rayaient le verre avec la plus grande facilité. Ils étaient biréfringents, et doués d'un fort indice de réfraction, après quelques jours ils se recouvraient d'une croûte opaque et tombaient en poussière impalpable.

Malgré le manque de vérifications chimiques, cristallographiques et de détermination de la densité (vu le peu de matière dont on disposait), il ne nous semble guère possible d'attribuer les débris obtenus par la compression à autre chose qu'au diamant, qui a explosé grâce aux inclusions liquides qu'il renfermait sous pression. En effet, les matières mises en jeu, le mode d'opérer, la dureté, la biréfringence et l'indice de réfraction, sont autant d'indications positives, d'autant

plus qu'aucune substance dure n'aurait pu se former dans les conditions de l'expérience; les preuves négatives n'ont pas été constatées, mais il faut ajouter qu'il nous manque encore l'identification chimique qui est capitale. Nous pouvons seulement dire que la région de stabilité du diamant à la température ordinaire, commence à une pression inférieure à 8000 atmosphères. Nous continuerons nos recherches en vue de préciser la pression minima nécessaire pour atteindre cette région, d'établir l'allure de la ligne d'équilibre entre le graphite et le diamant à basse température, et surtout de préciser le caractère chimique du produit obtenu.

P. WINKLER, J. SIGRIST et M. WANTZ. — *Obtention du chrome par voie électrolytique*¹.

L'importance du chrome métallique au point de vue industriel va croissant d'année en année. Sa grande dureté et ses propriétés de résistance aux agents chimiques et atmosphériques le rendent propre à de nombreux usages. En outre le chrome allié aux métaux communique à l'alliage sa dureté.

C'est pourquoi l'obtention du chrome métallique pur est un problème dont la résolution a tenté de nombreux auteurs. La voie électrolytique qui fournit généralement des produits très purs a paru particulièrement indiquée pour le but proposé.

Il ressort des différents travaux effectués que la préparation électrolytique du chrome est soumise à de multiples conditions et constitue une opération délicate. Il existe du reste une grande divergence dans les résultats publiés par les auteurs et une mise au point basée sur l'étude des différents facteurs affectant l'électrolyse nous a paru indiquée.

La nature de l'électrolyte permet dès l'abord une distinction fondamentale qui nous a conduits à diviser notre étude en deux parties.

A. — Electrolyse de l'acide chromique.

B. — Electrolyse des sels de chrome.

¹ Pour plus de détails, voir M. WANTZ, *Thèse*, 1924, Genève, et article à paraître dans *Helv. Chim. Acta*.