

l'identité des indices de matières volatiles fixe à 20 % près la vitesse de propagation pour un débit d'air donné; l'identité supplémentaire d'un des deux indices de gonflement laisse cette marge presque intacte; mais l'identité simultanée des trois indices de matières volatiles et de gonflement identifie pratiquement la vitesse de propagation et (avec une approximation suffisante) l'épaisseur en combustion.

Ainsi, dans nos conditions expérimentales (air à 20°C, grains de 10/20 mm), un mélange à 47 % de Faulquemont, 32 % de Marles, 21 % d'Ostricourt (MV, 35,2 % sur pur; GD, — 20 %; GC, 1,5; eau, 2,96 %; matières minérales sur sec, 6,05 %; P_{cs} sur sec, 7 770 kcal/kg) et un mélange à 23 % de Bruay, 55 % de Faulquemont, 22 % d'Ostricourt (MV, 35 % sur pur, GD, — 20 %; GC, 1; eau, 3,24 %; matières minérales sur sec, 6,65 %; P_{cs} sur sec, 7 563 kcal/kg) admettent pratiquement la même vitesse de propagation, égale à $0,308 \pm 0,005$ m/h pour le débit d'air unitaire de $4,180 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$, par exemple.

La vitesse de propagation et l'épaisseur en combustion « underfeed » étant, toutes choses égales, liées à la composition du mélange, on peut (sous réserve d'essais ultérieurs) en déduire que les trois indices étudiés sont suffisants pour caractériser entièrement cette composition. Mais ils sont tous trois nécessaires.

La vieille classification de Grüner est basée exclusivement sur l'indice de matières volatiles; la classification de l'Afnor introduit en plus l'indice de gonflement au creuset (pour les charbons d'origine, à l'exclusion des mélanges).

Dans les cas où une précision plus grande est désirable (au prix d'une certaine complication), il faudrait faire intervenir, en sus, l'indice de gonflement au dilatomètre : ceci rejoint et généralise (pour les mélanges, et pour $MV > 30$ %) une proposition récente, tendant à l'adoption d'un système international de classification « scientifique » des houilles d'origine.

Si elles sont abondantes et très différenciées, les matières minérales peuvent troubler l'identité des facteurs caractéristiques de la combustion. Pour certains mélanges maigres, nous avons observé que la vitesse de propagation en fonction du débit d'air offre parfois un point d'inflexion sur sa branche descendante, et même une remontée avant l'extinction : ce qu'explique très probablement le collage des morceaux par les cendres fondues, aux très fortes allures.

MAGNÉTO CHIMIE. — *Sur le comportement magnétique des ions cobaltique, ferrique et chromique coordonnés.* Note de MM. **NICOLAS PERAKIS**, **JULES WUCHER** et **TRIPHON KARANTASSIS**, présentée par M. Gaston Dupouy.

1. Selon les théories en cours, l'ion cobaltique coordonné est diamagnétique,

alors que l'on admet pour l'ion libre Co^{++} le moment 4,90 d'un spin à quatre électrons.

L'expérience est moins nette dans ses résultats plutôt inconsistants et fragmentaires. Si dans le cas spécial des cyanures, $\text{Co}(\text{CN})_6\text{K}_3$ par exemple, l'ion cobaltique coordonné est diamagnétique ⁽¹⁾ $\chi_M = -18 \cdot 10^{-6}$, dans d'autres complexes il semble être paramagnétique, et dans CoF_3 l'ion Co^{++} , supposé libre, se comporte anormalement ⁽²⁾.

2. Ici, l'ion cobaltique est étudié comparativement avec les ions chromique et ferrique, à l'état de complexe $\text{K}_3\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Les trois oxalates, préparés par l'un de nous, étaient *magnétiquement purs*. Une étude cryomagnétique de ces composés est résumée dans le tableau ci-après.

Substance.	T.	$\chi_M \cdot 10^6$.	θ .	C_A .	p_m .	p_l .
$\text{K}_3\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = 487,4 \dots \dots$	289,1	6 190	- 1	1,8370	3,84	3,87
	274,3	6 507				
	249,5	7 145				
	197	9 017				
	94	19 325				
	87	20 734				
	84	21 319				
Mesures effectuées à Leyde à l'aide d'un appareil Sucksmith (précision 1% environ).....	20,3	85 300	- 1	1,85	3,85	3,87
	18,0	96 500				
	16,0	111 100				
$\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = 491,2 \dots \dots$	288,1	14 477	0	4,226	5,82	5,92
	274,0	15 228				
	249,5	16 786				
	209	19 880				
	199	20 917				
	89	47 631				
$\text{K}_3\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = 494,3 \dots \dots$	291,3	440	- 79	0,230	1,36	4,90
	290,7	435				
	250	534				
	201	643				
	88	1 275				

T, température en degrés absolus; χ_M , coefficient d'aimantation moléculaire mesuré (diamagnétisme du reste de la molécule : $-175 \cdot 10^{-6}$); θ , point de Curie; C_A , constante de Curie atomique; p_m , moment mesuré et p_l , moment théorique de spin, exprimés en magnétons de Bohr.

3. Le ferri- et le chromioxalate ont les caractéristiques essentielles des liaisons ioniques : constante du champ moléculaire et contribution orbitale

⁽¹⁾ N. PERAKIS et T. KARANTASSIS, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1759.

⁽²⁾ P. HENKEL et W. KLEMM, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 222, 1935, p. 73.

nulles, moment voisin de la valeur théorique de spin, isotropie magnétique⁽³⁾. Ce sont des composés du type « alun de chrome » quantitativement représenté dans la théorie des champs cristallins⁽⁴⁾.

Ces deux complexes sont très stables à la température ordinaire. Étudié jusqu'à 16°K, modérément magnétique, $K_2Cr(C_2O_4)_3 \cdot 3H_2O$ pourrait servir d'étalon thermométrique pour les basses températures.

4. Le cas du cobaltioxalate est plus difficile à interpréter à cause du paramagnétisme *variable* observé. Le moment $1,4(p_s = 4,90)$ indique nettement que ce complexe est covalent. Il évoque une configuration à un électron non compensé, qui dans la théorie de Pauling est celle des tons coordonnés tétra- et divalent (liaisons de coordination octaédriques d^3sp^3 , les mêmes que pour le chromioxalate qui, lui, demeure, théoriquement aussi, ionique), la configuration de ce dernier étant plutôt instable. Cette interprétation impliquerait une évolution du complexe selon le processus $2Co^{III} \rightleftharpoons Co^{II}Co^{IV}$ (formule chimique doublée), qui le rendrait relativement peu stable. En fait, des mesures effectuées à 19 mois d'intervalle ont montré que le moment et le point de Curie du cobaltioxalate ont sensiblement diminué ($\mu_B = 1,2$, $\Phi = -96$), indiquant une évolution dans le sens $Co^{II} \cdot Co^{IV} \rightarrow Co^{III}$ alors que ceux des deux autres oxalates n'ont pas varié. Ajoutons qu'en solution concentrée le cobaltioxalate, à la température ordinaire, a sensiblement la même susceptibilité qu'à l'état solide. L'étude de ce complexe est poursuivie.

ANALYSE CHIMIQUE. — *Photomètre simple dans l'infrarouge appliqué à l'analyse chimique.* Note de M. ALAIN BERTON, présentée par M. Paul Lebeau.

Ce photomètre, utilisant un émetteur sélectif, permet de déterminer l'importance de l'influence des groupements les plus absorbants, tels que OH, C = O, C = N, sur l'absorption infrarouge de substances organiques, de doser principalement l'eau dans ces dernières et certains gaz dans l'atmosphère.

Les spectrophotomètres et analyseurs infrarouges sont devenus des appareils indispensables en Analyse chimique. Malheureusement, leur coût est élevé. Nous présentons ici un photomètre simple qui peut s'appliquer à résoudre certains problèmes analytiques.

Le principe de l'*émetteur sélectif* que nous utilisons a été déjà indiqué par Pfund⁽¹⁾. Mais, à notre connaissance, il n'a pas été suivi de réalisa-

⁽³⁾ L. C. JACKSON, *Proc. Roy. Soc.*, 140, 1933, p. 705. Voir aussi B. GUHA, *Proc. Roy. Soc.*, 206, 1951, p. 353. Les mesures effectuées par ces auteurs sur le ferrioxalate sont en excellent accord avec les nôtres.

⁽⁴⁾ B. BLEANEY, *J. Phys. Chem.*, 57, 1953, p. 508.

⁽¹⁾ *Science*, 990, 1939, p. 326.