

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. P. QUINET

Préparateur de Physique à la Faculté des Sciences de Lille

1^{re} THÈSE. — ÉTUDE PHYSICO-CHIMIQUE DES SYSTÈMES,
EAU, ACIDE TARTRIQUE OU MALIQUE
ET MOLYBDATES MÉTALLIQUES.

2^{me} THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le

1911, devant la Commission d'Examen

MM. DAMIEN	} <i>Président</i>	
LEMOULT		} <i>Examineurs</i>
PÉLABON		

LILLE

LE BIGOT FRÈRES, IMPRIMEURS-ÉDITEURS

25, Rue Nicolas-Leblanc, 25

—
1911

UNIVERSITÉ DE LILLE

FACULTÉ DES SCIENCES

MM.

Doyen.....	DAMIEN.....	Physique générale.
Assesseur.....	CLAIRIN.....	Mathématiques générales
Doyen honoraire.....	GOSSELET.....	
Doyen honoraire Professeur	DEMARTRES.....	Calcul différentiel et intégral.
Professeurs.....	BERTRAND.....	Botanique.
	HALLEZ.....	Anatomie et Embryologie comparées.
	PETOT.....	Mécanique rationnelle et appliquée.
	BUISINE.....	Chimie appliquée.
	BARROIS.....	Géologie et minéralogie
	SWYNGEDAUF.....	Physique et électricité industrielles.
	LEMOULT.....	Chimie générale.
Professeurs-adjoints.....	MALAQUIN.....	Zoologie générale et appliquée
	PÉLABON.....	Chimie générale.
	BOULANGER.....	Mécanique.
Maîtres de Conférences...	DOUXAMI.....	Géologie.
	FOSSE.....	Chimie générale.
	RICOME.....	Botanique.
	OLLIVIER.....	Physique générale.
	PAILLOT.....	Physique (P. C. N.).
	PASCAL.....	Chimie appliquée
Secrétaire.....	TRAYNARD.....	Mathématiques.
	PAUL BERTRAND.....	Paléontologie houillère.
	GUILLET.....	

A
MA MÈRE

A LA MÉMOIRE
DE
MON PÈRE

A MON MAITRE

MONSIEUR B.-C. DAMIEN

DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES DE LILLE

Hommage de respectueuse affection
et de profonde reconnaissance.

PREMIÈRE THÈSE

ÉTUDE PHYSICO-CHIMIQUE

des Systèmes

EAU, ACIDE TARTRIQUE OU MALIQUE & MOLYBDATES MÉTALLIQUES

L'étude physico-chimique des solutions aqueuses de deux corps, dont l'un agit sur la lumière polarisée tandis que l'autre reste inactif, a déjà donné lieu à des travaux très importants.

Biot, dans un mémoire publié aux *Annales de Chimie et de Physique* ⁽¹⁾, donne les résultats des recherches qu'il a entreprises sur le pouvoir rotatoire des liquides et sur les applications que l'on peut faire de cette propriété aux problèmes de mécanique chimique ; il donne en particulier les résultats qu'il a obtenus concernant le système : eau, acide tartrique, acide borique.

Ces résultats, retrouvés plus tard par Pasteur ⁽²⁾ et étendus aux acides maliques, conduisirent Biot à admettre l'existence de « combinaisons moléculaires en proportions continûment variables qui s'opèrent invisiblement dans les milieux liquides sans qu'aucune de leurs parties se sépare de l'ensemble. »

Le pouvoir rotatoire du système — *eau, acide tartrique,*

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, T. LIX, p. 229.

(2) *Ibid.*, T. LIX, p. 244.

acide borique — est bien supérieur à celui de la solution de l'acide tartrique pur qui y entre, mais il varie avec le temps.

Gernez ⁽¹⁾, a reconnu que d'autres corps que l'acide borique et inactifs comme lui, se comportent de la même façon, c'est-à-dire accroissent le pouvoir rotatoire dans des proportions considérables et que certains d'entre eux présentent même l'avantage de produire une augmentation définitive, c'est-à-dire qui ne varie pas avec le temps : il faut citer parmi ceux-ci : les molybdates.

Mais en étudiant, dans ce cas, la variation du pouvoir rotatoire avec la composition du système, Gernez montre que, lorsque les deux corps *acide tartrique* et *molybdate de sodium* se trouvent en proportions équivalentes, il y a formation d'une substance dont le pouvoir rotatoire est 37,57 fois celui de l'acide tartrique et qui correspondrait à la formule : $C^4H^6O^6, MoO^4Na^2 + 2H^2O$; il constate que cette combinaison est stable.

En étudiant d'autres molybdates, Gernez a pu faire voir qu'il se forme au sein des liquides, un nombre limité de composés parfois très-stables et formés aux dépens d'un nombre entier de molécules de chaque substance. Les combinaisons les plus simples qui prennent naissance en solution aqueuse entre l'acide tartrique et les molybdates neutres de sodium, d'ammonium, de magnésium, de lithium et les tungstates neutres de sodium et de potassium, correspondent à un pouvoir rotatoire maximum et sont formés par une molécule d'acide et une molécule de sel.

Grossmann et Potter ⁽²⁾, ont confirmé les résultats de Gernez et de plus ont étudié l'influence de la température sur le pouvoir rotatoire.

M. Aignan ⁽³⁾ a complété et discuté les résultats de Biot et de Gernez en admettant que les solutions puissent

(1) *Journal de Physique*, 2^e série, T. 6, p. 383.

(2) *Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft*, 1905, T. 38, p. 3874 et *Zeitschrift für physikalische chemie*, 1906, T. 56, p. 577.

(3) Thèse, Paris, 1893.

être le siège de phénomènes de dissociation. Il résulte de ses recherches qu'en général la courbe qui représente le pouvoir rotatoire en fonction de la composition doit présenter des points anguleux correspondant aux composés nouveaux qui prennent naissance dans la dissolution.

M. Aignan va plus loin : selon lui, l'étude d'une propriété physique autre que le pouvoir rotatoire doit conduire à des résultats analogues ; par exemple, l'étude des densités, du pouvoir réfringent, du pouvoir rotatoire magnétique, etc... Il faut citer comme exemple de recherches de ce genre, les récentes déterminations de M. Scheuer ⁽¹⁾ sur des systèmes renfermant un composé optiquement actif. M. Scheuer s'est surtout occupé des substances organiques, telles que menthol et diacétyltartrate d'éthyle, etc.

Nous nous sommes proposé de compléter l'étude des systèmes : *eau, acide tartrique, molybdates et eau, acide malique, molybdates*, par l'examen des recherches nouvelles concernant les densités, les résistances, les points de congélation et les indices de réfraction pour la raie D du sodium et les raies C et F de l'hydrogène. Dans quelques cas, nous avons en particulier examiné l'influence de la température et de la concentration des solutions.

Ce travail a été exécuté au laboratoire de l'Institut de Physique de la Faculté des Sciences de Lille que dirige mon Maître, M. Damien, Doyen de la Faculté des Sciences : Je suis heureux de lui témoigner ici mes plus vifs remerciements et l'expression de ma très respectueuse affection pour m'avoir suggéré d'abord l'idée première de ce travail et pour m'avoir donné ensuite des conseils éclairés, tout en mettant à ma disposition, sans compter, toutes les ressources de laboratoire qui m'étaient nécessaires.

Je n'aurais pu développer aussi complètement cette étude sans les précieux conseils que m'a prodigués

(¹) *Zeitschrift für physikalische chemie*, 1910, T. 72, p. 513.

M. Ollivier, Maître de Conférences de Physique à la Faculté des Sciences de Lille, qui s'est particulièrement intéressé à mes expériences et m'en a indiqué de nouvelles : je me fais un devoir d'exprimer ici à M. Ollivier, mes sentiments de respectueuse et vive gratitude.

Je tiens à remercier aussi M. Pascal, Maître de Conférences de Chimie à la Faculté des Sciences de Lille qui, avec des avis judicieux, a mis gracieusement son laboratoire à ma disposition.

Les conseils que M. Pélabon, Professeur-adjoint à la Faculté des Sciences de Lille, a bien voulu me donner m'ont été précieux pour l'achèvement de ce travail ; qu'il me soit permis de lui adresser mes sincères et affectueux remerciements.

MÉTHODES ET APPAREILS DE MESURE

Densités. — Les densités ont été obtenues, soit par la méthode du flacon, soit par la balance de Mohr Westphal, souvent même par les deux méthodes ; dans ce dernier cas, la différence entre les résultats portait sur la troisième décimale.

Rotations. — Les rotations α_0 étaient mesurées avec le saccharimètre de Landolt. On sait que cet appareil possède une sensibilité variable et peut être employé avec toutes les lumières ; de plus, par un dispositif très simple, deux tubes parallèles et dans le même plan horizontal peuvent être amenés alternativement et rigoureusement suivant l'axe visuel. Quant à ces tubes, ils sont entourés d'un manchon en tôle nickelée dans lequel on peut faire circuler d'une manière continue, soit de la vapeur, soit de l'eau dont la température est donnée par un thermomètre fixé dans une tubulure du manchon. On commence par déterminer la plus grande sensibilité que comporte l'observation que l'on veut effectuer en faisant varier l'angle des sections principales du polariseur. Cet angle une fois déterminé par tâtonnements, on fixe invariablement le prisme mobile du polariseur.

On place alors sur l'appareil le tube contenant le liquide à examiner (le tube utilisé pour les déterminations que j'ai faites avait une longueur de 10 centimètres) et un tube de même longueur avec de l'eau. On met d'abord ce dernier tube dans le rayon visuel et on établit l'égalité de

teintes par le double mouvement du cercle gradué ; deux lectures diamétralement opposées fixent alors la position obtenue ; avec le tube contenant le liquide on fait deux nouvelles lectures ; les mêmes opérations étaient faites dans le second demi-cercle en tournant de 180° ; il faut donc huit lectures pour une seule mesure.

Résistances. — Les résistances électriques des solutions ont été déterminées par la méthode du pont téléphonique de Kohlrausch ; la cellule électrolytique dans laquelle je mettais toujours la même quantité de solution (40 centimètres cubes) consistait en un vase cylindrique de verre d'Iéna dans lequel étaient placées deux larges électrodes en platine (surface 12 cm^2 , 315) que j'avais soin de plater de temps en temps en les prenant comme électrodes et alternativement cathode et anode de la solution électrolytique contenant : 100 gr. d'eau, 3 gr. de chlorure de platine et 0 gr. 20 d'acétate de plomb.

La constante de la cellule électrolytique a été déterminée en prenant 40 cm^3 , d'une solution de chlorure de potassium au $1/50$ normale.

Cette constante du vase était déterminée avant chaque série de mesures.

Eau employée. — Pour déterminer les résistances des solutions, on doit utiliser de l'eau aussi pure que possible, surtout lorsqu'on veut étudier la variation de la résistance avec la dilution.

L'eau la plus pure connue, a pour conductibilité spécifique $0,4 \times 10^{-7}$. De l'eau aussi pure ne peut être obtenue que par distillation dans le vide et ne peut être conservée sans devenir rapidement plus conductrice par réception d'éléments étrangers provenant de l'air ou des réservoirs.

Pour obtenir de l'eau pure, on utilise le procédé qui repose sur ce que des solutions diluées laissent par congé-

ation la glace pure se séparer, tandis que la solution de l'élément étranger ne se solidifie pas. De l'eau distillée est placée dans un verre d'Iéna entouré d'un mélange réfrigérant de glace et de sel ; quand une partie de l'eau est congelée, on sépare le solide du liquide, on fond la glace obtenue ; on recommence plusieurs fois cette opération ; finalement, la glace est mise dans un vase d'Iéna bien paraffiné intérieurement et fermé par un bouchon également paraffiné.

Essai de pureté de l'eau. — Pour déterminer la résistance de l'eau ainsi obtenue nous avons adopté le dispositif suivant : A l'aide d'une batterie d'accumulateurs donnant une force-électromotrice de 78 volts, on faisait passer un courant.

1° dans un galvanomètre Déprez d'Arsonval,

2° dans des boîtes de résistances formées de 2 mégohms et d'une boîte de 110.000 ohms.

On construisait la courbe des déviations du galvanomètre en fonction des résistances. (Une clé de Morse placée entre les bornes du galvanomètre permettait de fixer la position d'équilibre de l'image sur l'échelle sans attendre une longue série d'oscillations de cette image). Voici les résultats qui ont permis de faire cette graduation :

RÉSISTANCES EN OHMS	DIVISIONS DE L'ÉCHELLE
50.000.....	222
60.000.....	186
70.000.....	159
100.000.....	112
120.000.....	92
150.000.....	74
200.000.....	55
220.000.....	50
250.000.....	44
270.000.....	41
300.000.....	37
350.000.....	32
370.000.....	30
400.000.....	28
450.000.....	24
500.000.....	22
600.000.....	19
700.000.....	16
800.000.....	14
900.000.....	12
1.000.000.....	11
1.100.000.....	10
1.200.000.....	9
1.500.000.....	8
1.800.000.....	7
2.000.000.....	6
2.200.000.....	5,5

Pour déterminer la résistance de l'eau obtenue, on opérerait de la manière suivante : Dans une auge en bois présentant une rigole bien paraffinée de 41 centimètres de long, 18 millimètres de large et 2 centimètres de profondeur, fermée par un couvercle en bois paraffiné, se trouvaient deux électrodes en platine non platinées. Ces électrodes de 1 cm² de surface étaient fixées à des fils de platine conve-

nablement isolés et occupaient les extrémités de l'auge; elles étaient distantes de 40 centimètres.

Avant de faire une mesure, les lames de platine étaient rincées à l'eau pure et portées au rouge. L'eau soumise à l'expérience donnait une déviation de 4 millimètres : ce qui correspond à une résistance supérieure à $2.500.000 \omega$, c'est-à-dire à une conductibilité spécifique égale à $1,6 \times 10^{-6}$. L'eau distillée que l'on faisait congeler pour la première fois avait une conductibilité spécifique égale à 5×10^{-5} .

Points de congélation. — Pour déterminer les points de congélation, j'employais l'appareil de Beckmann, avec un thermomètre au 1/50 gradué entre $- 5^{\circ}$ et $+ 3^{\circ}$.

On déterminait d'abord le point de congélation du dissolvant, puis celui de la solution et finalement celui du dissolvant.

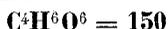
Indices de réfraction. — J'ai utilisé le réfractomètre de Pulfrich pour déterminer les indices de réfraction.

Le liquide à examiner était porté à une température connue, au moyen du dispositif même de l'appareil, mais l'eau qu'on y faisait circuler était chauffée, comme nous l'indiquons plus loin.

L'appareil donne l'indice, à une unité près, du quatrième ordre décimal.

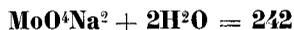
RÉSULTATS DES EXPÉRIENCES

ACIDE TARTRIQUE



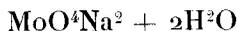
et

MOLYBDATE DE SODIUM



Les déterminations des densités, des rotations, des résistances et des indices de réfraction ont été faites à la température de $20^\circ \pm 0^{\circ}5$ sur des solutions contenant toutes pour 100 cm^3 : 2 gr. 50 d'acide tartrique droit et des quantités croissantes à partir de zéro de molybdate de sodium.

Le sel provenait de la maison Kahlbaum ; nous avons vérifié sa pureté et déterminé sa teneur en eau ; nous avons pu constater qu'il répond exactement à la formule :



Dans les tableaux suivants nous donnons les résultats relatifs aux densités et aux rotations.

Si l'on représente les variations de α_p en fonction de p , on obtient la courbe indiquée : *Rotations* (fig. 1). Cette courbe des rotations est identique à celle que Gernez a obtenue.

RÉSULTATS RELATIFS AUX DENSITÉS ET AUX ROTATIONS

POIDS DE MOBYBDATE DE SODIUM POUR 100 CM ³	MOLÉCULES DE SEL POUR 1 D'ACIDE TARTRIQUE	DENSITÉS DES SOLUTIONS	ROTATIONS EN DEGRÉS ET CENTIÈMES DE DEGRÉ α_D	DIFFÉ- RENCES DES ROTATIONS	POUVOIR ROTATOIRE SPÉCI- FIQUE ⁽¹⁾ $[\alpha] = \frac{100 \alpha}{CL}$
0 gr.	0	1,010	0°31	0°45	12°4
0,168		1,0116	0°76	0°47	30°4
0,336		1,0118	1°23	0°95	49°2
0,672		1,0135	2°18	0°95	87°2
1,008		1,0149	3°13	0°93	125°2
1,344		1,0186	4°06	0°94	162°4
1,680		1,0200	5°	0°96	200°
2,016	1/2	1,025	5°96	1°12	238°4
2,352		1,027	7°08	1°12	283°2
2,688		1,029	8°20	1°13	328°
3,024		1,031	9°33	1°13	373°2
3,360		1,033	10°46	1°00	418°4
3,698		1,035	11°46	1°00	458°4
4,032	1	1,038	12°46	-0°50	498°4
4,374		1,039	11°96	-0°13	478°4
4,706		1,041	11°83	-0°03	473°2
5,042		1,043	11°80		472°

On remarque que si à une molécule d'acide tartrique on ajoute des poids de molybdate de sodium progressivement croissants jusqu'à une demi-molécule, il y a proportionnalité rigoureuse entre la rotation et les quantités de sel que renferment les solutions ; pour des poids de sel compris entre 1/2 et 3/4 de molécule, les rotations aug-

(¹) Dans la relation : $[\alpha] = \frac{100 \alpha}{CL}$:

- α désigne l'angle de rotation en degrés sexagésimaux et fractions décimales de degrés.
- C nombre de grammes du corps actif contenu dans 100 cm³, ici C = 2,5.
- L longueur du tube en décimètres, ici L = 1.

mentent encore proportionnellement aux quantités de sel, mais le coefficient angulaire de la droite est différent du précédent. La courbe montre l'existence d'un composé défini contenant une molécule de molybdate de sodium pour une molécule d'acide tartrique et la solution correspondante présente une rotation de $12^{\circ}28'$ ou $12^{\circ}46'$; on peut remarquer que si l'on ajoute du molybdate de sodium à cette solution les rotations varient très peu.

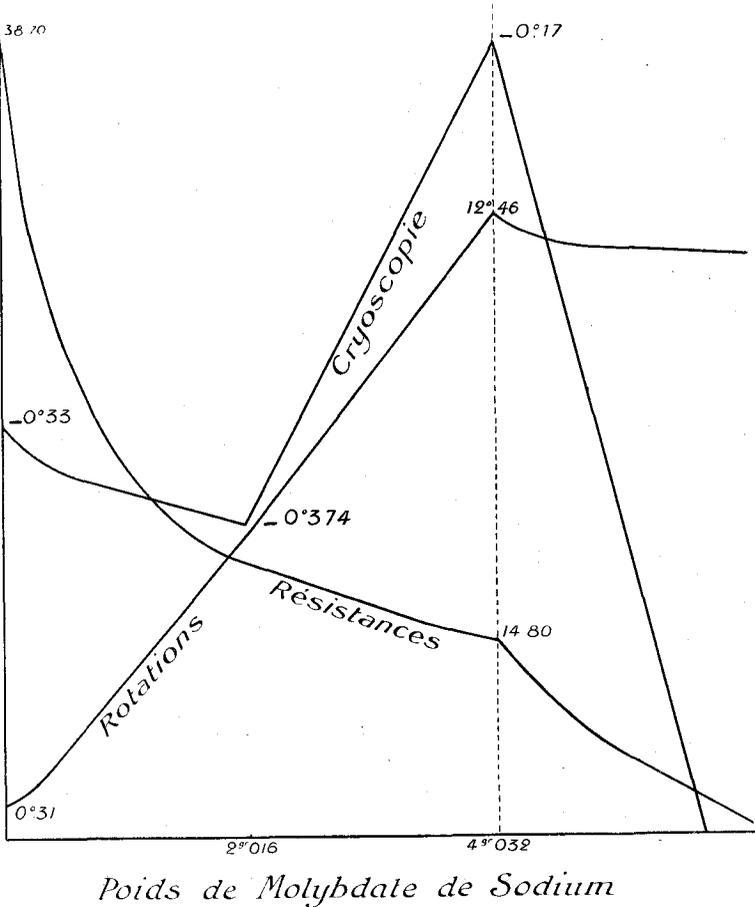


FIG. I

RÉSULTATS RELATIFS AUX RÉSISTANCES ET CONDUCTIBILITÉS

POIDS DE MOLYBDATE DE SODIUM POUR 100 CM ³	MOLÉCULES DE SEL POUR 1 D'ACIDE TARTRIQUE	RÉSISTANCES DES SOLUTIONS	CONDUCTIBILITÉS SPÉCIFIQUES
0 gr.	0	^ω 38,70	39 × 10 ⁻⁴
0,168		33,21	45 —
0,336		30,39	49 —
0,672		25,03	60 —
1,008		21,98	68 —
1,344		19,82	76 —
1,680		18,86	80 —
2,016	1/2	18,21	83 —
2,352		17,49	86 —
2,688		16,75	90 —
3,024		16,14	93 —
3,360		15,60	96 —
3,698		15,00	100 —
4,032	1	14,80	102 —
4,374		13,30	113 —
4,706		11,25	134 —
5,042		10,37	145 —

Si l'on examine la courbe des *résistances*, on remarque que pour des poids de molybdate de sodium variant de 0 à 1/2 molécule, on a une portion de courbe tournant sa convexité vers l'axe des x dont les ordonnées décroissent rapidement ; à partir de 1/2 molécule de sel les ordonnées décroissent lentement et la courbe se réduit sensiblement à une droite jusqu'à ce que la solution renferme 1 molécule de sel : la courbe présente alors une discontinuité brusque indiquant la formation d'un composé défini contenant 1 molécule d'acide tartrique et 1 molécule de molybdate de sodium ; pour des quantités de sel supé-

rieures à 1 molécule, on a une une portion de courbe tournant encore sa convexité vers l'axe des x.

RÉSULTATS RELATIFS AUX POINTS DE CONGÉLATION

POIDS DE MOLYBDATE DE SODIUM POUR 100 CM ³ P ₂	MOLÉCULES DE SEL POUR 1 D'ACIDE TARTRIQUE	POINTS DE CONGÉLATION ΔΘ	POIDS MOLÉCULAIRE BRUT CALCULÉ $M = 18,6 \frac{P}{\Delta\Theta}$ $P = 2,5 + P_2$	$\frac{P}{\Delta\Theta}$ $P = 2,5 + P_2$
0 gr.	0	— 0°33	141	7,57
0,168		— 0°34	146	7,84
0,336		— 0°348	151	8,15
0,672		— 0°354	166	8,96
1,008		— 0°36	181	9,74
1,344		— 0°366	195	10,50
1,680		— 0°37	210	11,29
2,016	1/2	— 0°374	224	12,07
2,352		— 0°338	267	14,35
2,688		— 0°306	315	16,95
3,024		— 0°272	377	20,30
3,360		— 0°242	450	24,21
3,698		— 0°21	548	29,51
4,032	1	— 0°17	674	36,28
4,374		— 0°24	533	28,64
4,706		— 0°31	432	23,24
5,042		— 0°38	369	19,85

Les résultats relatifs à la *cryoscopie* peuvent se traduire par une courbe (fig. I) sur laquelle on peut faire les remarques suivantes :

1° pour des quantités de sel variant entre 0 et 1/6 de molécule, on a une courbe convexe vers l'axe des x ;

2° pour des quantités de sel variant entre 1/6 et 1/2 molécule, l'abaissement est à peu près régulier et l'on a sensiblement une droite peu inclinée sur l'axe des x ;

3° pour des quantités de sel comprises entre 1/2 et 1 molécule, les abaissements des points de congélation sont de plus en plus faibles, les variations sensiblement régulières sont représentées par une nouvelle droite formant avec la précédente un point anguleux indiquant l'existence d'un composé défini entre 1 molécule d'acide tartrique droit et 1/2 molécule de molybdate de sodium :

4° à partir de la solution qui contient une molécule de sel, les températures de congélation s'abaissent et la courbe présente un point anguleux très net, indiquant la formation d'un composé entre 1 molécule d'acide tartrique et 1 molécule de molybdate de sodium.

On peut remarquer que les courbes relatives aux *rotations*, *résistances* et *points de congélation* des solutions étudiées, présentent une discontinuité située sur une même ordonnée.

L'étude cryoscopique des solutions qui ne contiennent pas d'acide tartrique et qui pour 100 centimètres cubes, ne renferment que du molybdate de sodium, donne les résultats suivants :

POIDS DE MOLYBDATE DE SODIUM POUR 100 CM ³ P ₂	POINTS DE CONGÉLATION Δ' Θ	$\frac{P_2}{\Delta' \Theta}$	M = 18,5 $\frac{P_2}{\Delta' \Theta}$
2,016	— 0°41	4,91	90
2,352	— 0°47	5	92
2,688	— 0°54	4,97	92
3,024	— 0°61	4,95	91
3,360	— 0°68	4,94	91
4,032	— 0°82	4,91	90
4,374	— 0°89	4,91	90
5,042	— 1°05	4,80	89
6,048	— 1°22	4,95	91

Si nous construisons (fig. 2) la courbe $\Delta\Theta = f(p_2)$ relative aux solutions contenant de l'acide et du sel, et la courbe $\Delta'\Theta = f'(p_2)$ relative aux solutions qui ne contiennent que du molybdate de sodium sous un même volume, nous remarquons le parallélisme des deux graphiques relatifs aux solutions qui renferment plus de 4 gr. 032 de molybdate de sodium,

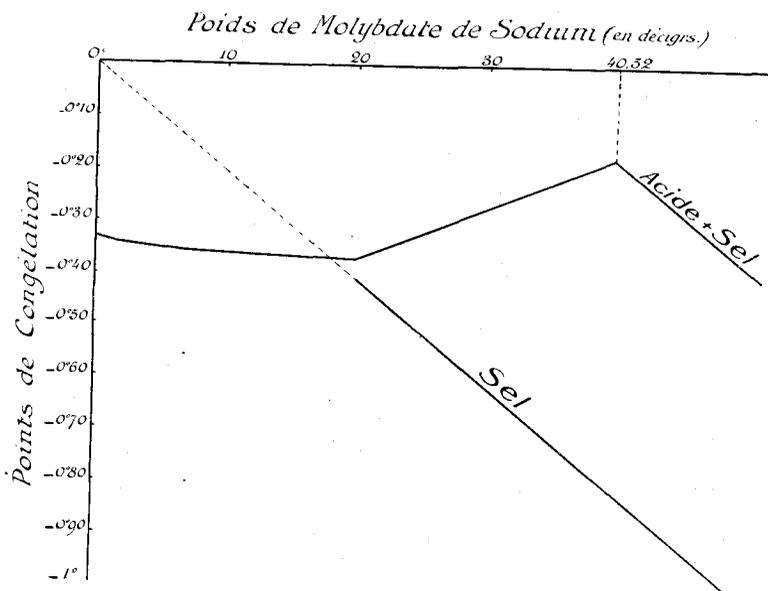


FIG. 2

la réaction paraît complète lorsqu'il y a en présence 1 molécule de sel pour 1 d'acide, et il semble que pour des quantités plus grandes de sel, l'acide tartrique n'a plus d'action propre et que le molybdate agit uniquement pour son compte.

Du reste, prenons le mélange contenant 5 gr. 042 de molybdate de sodium et 2 gr. 50 d'acide tartrique; admettons que le composé équimoléculaire se forme, il restera 1 gr. 01 de molybdate pur. Le composé abaisse le point de congélation de 0°17; le mélange abaisse le point de congélation de 0°38.

Le molybdate agirait donc pour 0^o38 — 0^o17 ou 0^o21.

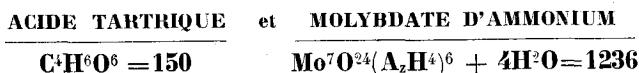
D'autre part, nous venons de voir que 5 gr. 042 de molybdate seul produit un abaissement de 1^o05; donc, si l'on admet que dans ces limites, l'abaissement est proportionnel au poids dissous, on doit avoir :

$$\frac{1,05}{5,042} = \frac{0,21}{1,01}$$

Multiplions les deux termes du second rapport par 5 :

$$\frac{1,05}{5,042} = \frac{1,05}{5,05};$$

on obtient ainsi un accord très satisfaisant.



Nous avons étudié les solutions d'acide tartrique et de molybdate d'ammonium, exactement de la même façon, après nous être assuré que le sel employé répondait bien à la formule :



Toutefois, l'étude de ces solutions présente certaines difficultés que l'on ne rencontre pas chez les autres; en particulier, à partir d'une certaine concentration en molybdate, la solution prend plus ou moins rapidement une coloration bleue due à la réduction de l'acide molybdique: il faut donc opérer très rapidement pour faire les déterminations.

Les densités, les rotations et les résistances ont été mesurées à la température de 20^o ± 0^o5.

RÉSULTATS RELATIFS AUX DENSITÉS ET AUX ROTATIONS

POIDS DE MOLYBDATE D'AMMONIUM POUR 100 CM ³	MOLÉCULES DE SEL POUR 1 D'ACIDE TARTRIQUE	DENSITÉS DES SOLUTIONS	ROTATIONS EN DEGRÉS ET CENTIÈMES DE DEGRÉ α_D	POUVOIR ROTATOIRE SPÉCIFIQUE $[\alpha] = \frac{100x}{GL}$
0 gr.	0	1,010	0°33	13°2
0,0462		1,011	0°50	20°
0,0805		1,0113	0°66	26°4
0,161		1,012	0°95	38°
0,2415		1,0124	1°30	52°
0,322		1,0133	1°60	64°
0,482		1,0136	2°15	86°
0,644		1,0148	2°73	109°2
0,965		1,0172	3°73	149°2
1,288		1,0194	4°66	186°4
1,931		1,024	6°43	257°2
2,575	1/8	1,028	8°26	330°4
3,8625		1,037	12°33	493°2
5,150	1/4	1,045	16°20	648°
6,4375		1,0528	18°06	722°4
6,866	1/3	1,0563	19°40	776°
7,725		1,061	19°33	773°2
9,0125		1,069	19°26	770°4
10,300		1,080	18°73	749°2
15,450		1,110	16°40	656°
20,600		1,148	15°33	613°2

Si l'on représente graphiquement ces résultats relatifs aux rotations, on a une courbe (fig. 3) identique à celle traçant les résultats de Gernez.

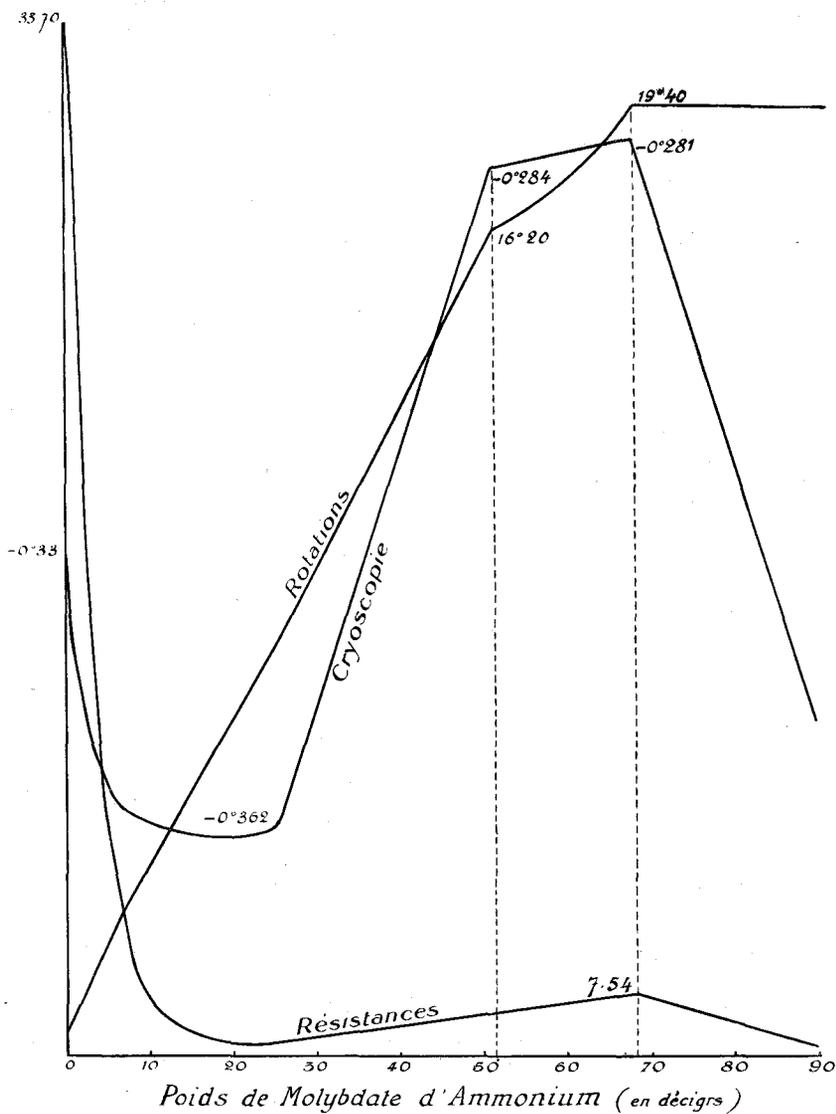


FIG. 3

RÉSULTATS RELATIFS AUX RÉSISTANCES ET CONDUCTIBILITÉS

POIDS DE MOLYBDATE D'AMMONIUM POUR 100 CM ³	MOLÉCULES DE SEL POUR 1 D'ACIDE TARTRIQUE	RÉSISTANCES DES SOLUTIONS	CONDUCTIBILITÉS SPÉCIFIQUES	CONDUCTIBILITÉS SPÉCIFIQUES DIVISÉS PAR 10 ⁻⁴
0 gr.	0	[∞] 33,70	0,0039	39
0,0402		31,05	0,0043	43
0,0805		27,40	0,0048	48
0,161		22	0,0060	60
0,2415		18,06	0,0079	79
0,322		15,60	0,0081	81
0,482		11,48	0,0116	116
0,644		9,46	0,0141	141
0,965		7,41	0,0180	180
1,288		6,72	0,0199	199
1,931		6,36	0,0211	211
2,575	1/8	6,38	0,0210	210
3,8625		6,68	0,0200	200
5,150	1/4	6,93	0,0193	193
6,4375		7,35	0,0182	182
6,866	1/3	7,54	0,0177	177
7,725		6,90	0,0194	194
9,0125		6,29	0,0213	213
10,300		5,76	0,0232	232
15,450		4,10	0,0326	326
20,600		2,90	0,0462	462

Sur la courbe traduisant ces résultats (fig. 3), on peut faire les remarques suivantes :

Les résistances des solutions diminuent d'abord très rapidement, puis elles augmentent lentement et pour des quantités de sel comprises entre 1/8 et 1/3 de molécule la courbe se réduit sensiblement à une droite. Dès que la quantité de molybdate atteint 1/3 de molécule, la courbe

change brusquement d'allure et la discontinuité observée indique la formation d'un composé défini entre 1 molécule d'acide tartrique et 1/3 de molécule de molybdate d'ammonium.

RÉSULTATS RELATIFS AUX POINTS DE CONGÉLATION

POIDS DE MOLYBDATE D'AMMONIUM POUR 100 CM ³ P ₂	MOLÉCULES DE SEL POUR 1 D'ACIDE TARTRIQUE	POINTS DE CONGÉLATION $\Delta\theta$	POIDS	$P = 2,5 + P_2$
			MOLÉCULAIRE BRUT CALCULÉ $M = 18,5 \frac{P}{\Delta\theta}$ $P = 2,5 + P_2$	
0 gr.	0	— 0°33	140	7,57
0,0402		— 0°336	139	7,56
0,0805		— 0°34	140	7,58
0,161		— 0°344	143	7,73
0,2415		— 0°348	145	7,87
0,322		— 0°352	148	8,01
0,482		— 0°356	154	8,37
0,644		— 0°36	161	8,73
0,965		— 0°362	177	9,57
1,288		— 0°363	192	10,43
1,931		— 0°364	225	12,17
2,575	1/8	— 0°362	259	14,02
3,8625		— 0°322	365	19,75
5,150	1/4	— 0°284	498	26,73
6,4375		— 0°282	586	31,69
6,866	1/3	— 0°281	616	33,33
7,725		— 0°31	610	32,98
9,0125		— 0°35	608	32,89
10,300		— 0°39	607	32,82
15,450		— 0°55	603	32,63
20,600		— 0°71	601	32,53

La courbe des points de congélation (fig. 3) montre que :
 1° les températures de congélation s'abaissent rapidement jusqu'à ce que la solution renferme 1/24 de molécule de sel.

2° de 1/24 à 1/8 de molécule, les points de congélation varient très peu.

3° A partir de 1/8 de molécule, l'allure de la courbe change brusquement ; cette discontinuité indique la formation dans la solution d'un composé contenant 1 molécule d'acide tartrique et 1/8 de molécule de molybdate d'ammonium.

4° De 1/8 à 1/4 de molécule de sel, les températures de congélation s'élèvent et la courbe se réduit sensiblement à une droite.

5° A partir de 1/4 de molécule, l'allure de la courbe change brusquement et cette discontinuité indique la formation d'un composé entre 1 molécule d'acide tartrique et 1/4 de molécule de molybdate d'ammonium.

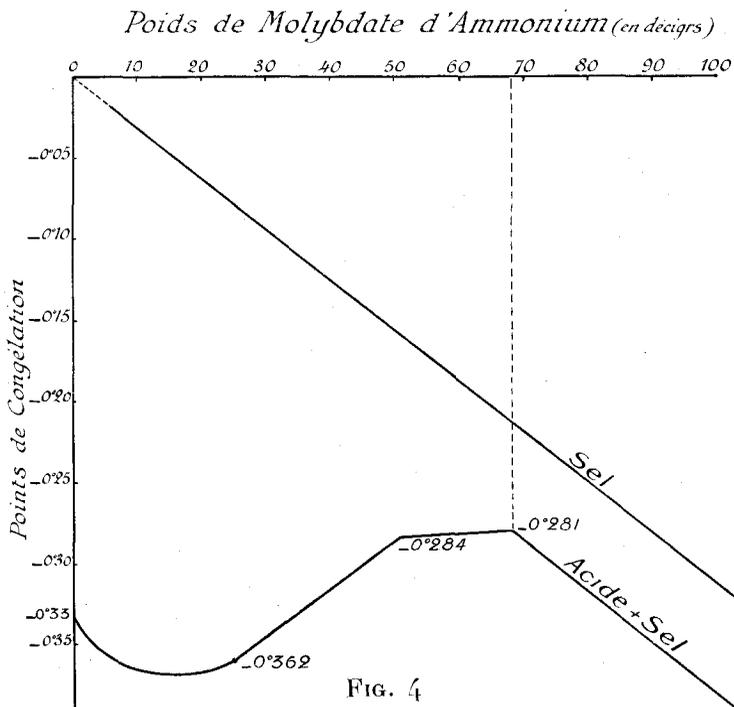
6° De 1/4 à 1/3 de molécule, les températures de congélation varient très peu ; dès que ces solutions renferment une quantité de sel supérieure à 1/3 de molécule, les points de congélation s'abaissent rapidement et le point anguleux présenté par la courbe indique la formation d'un nouveau composé défini répondant à $C^4H^6O^6 \frac{1}{3} [M_o^7O^{24}(A_zH^4)^6]$.

On peut remarquer que les courbes des *résistances* et des *rotations* indiquent également l'existence de ce composé.

L'étude cryoscopique des solutions qui pour 100 cm³ ne renferment que du molybdate d'ammonium donne les résultats suivants :

POIDS DE MOLYBDATE D'AMMONIUM POUR 100 CM ³ P ₂	POINTS DE CONGÉLATION Δ' Θ	$\frac{P}{\Delta' \Theta}$	$M = 18,5 \frac{P_2}{\Delta' \Theta}$
10 gr.	— 0°31	32,25	596
5	— 0°157	31,84	588
2,5	— 0°08	31,25	578
1,25	— 0°04	31,25	578
0,625	— 0°02	31,25	578

Si l'on construit (fig. 4) la courbe $\Delta\Theta = f(p_2)$ relative aux solutions contenant de l'acide tartrique et du molybdate d'ammonium et la courbe $\Delta'\Theta = f'(p_2)$ relative aux solutions qui, sous le même volume que les précédentes, ne contiennent que du molybdate d'ammonium, on remarque



le parallélisme de la droite $\Delta'\Theta = f'(p_2)$ avec la droite $\Delta\Theta = f(p_2)$ relative aux solutions qui renferment plus de $\frac{1}{3}$ de molécule de sel pour 1 d'acide.



Les solutions étudiées contenaient toutes sous le même volume (100 cm³) : 2 gr. 50 d'acide tartrique droit et des quantités croissantes de molybdate de magnésium.

Ici encore, l'analyse du sel employé, a montré qu'il répond exactement à la formule : $M_6O^4M_g + 5H^2O$. Les densités, les rotations et les résistances étaient mesurées à la température de $20^{\circ} \pm 0^{\circ}5$.

RÉSULTATS RELATIFS AUX DENSITÉS ET AUX ROTATIONS

POIDS DE MOLYBDATE DE MAGNÉSIUM POUR 100 CM ³	MOLÉCULES DE SEL POUR 4 D'ACIDE TARTRIQUE	DENSITÉ DES SOLUTIONS	ROTATIONS EN DEGRÉS ET CENTIÈMES DE DEGRÉ	POUVOIR ROTATOIRE SPÉCIFIQUE $[\alpha] = \frac{100 \alpha}{Cl}$
0 gr.	0	1,010	0°33	13°2
0,0952		1,0107	0°60	24°
0,3812		1,0125	1°20	48°
0,7624	1/6	1,0146	2°13	85°2
1,1438		1,0171	3°16	126°4
1,5250		1,0193	4°13	165°2
1,9062		1,0218	5°25	210°
2,2876	1/2	1,0238	6°26	250°4
2,6688		1,0262	7°35	294°
3,0500		1,0285	8°70	348°
3,4312		1,0308	9°83	393°2
3,8126		1,0331	11°05	442°
4,1938		1,0354	12°10	484°
4,3844		1,0378	12°60	504°
4,5750	1	1,0388	13°23	529°2
4,7656		1,0394	13°20	528°
4,9562		1,040	13°10	524°
5,1468		1,041	13°03	521°2
5,3376		1,0425	12°96	518°4
5,5282		1,0430	12°91	516°4
5,7188		1,0441	12°88	515°2
6,8626		1,0513	12°66	506°4
8,0062		1,0588	12°50	500°
9,150		1,0653	12°33	492°
10,2934		1,0728	12°16	486°4

La discontinuité très nette présentée par la courbe des rotations au point correspondant à une molécule de sel et une molécule d'acide tartrique, indique la formation d'un composé; pour des quantités plus grandes de sel, les rotations diminuent et la courbe présente une nouvelle discontinuité au point correspondant à $25/24$ de molécule de sel; finalement les rotations varient très peu quand on ajoute du molybdate de magnésium.

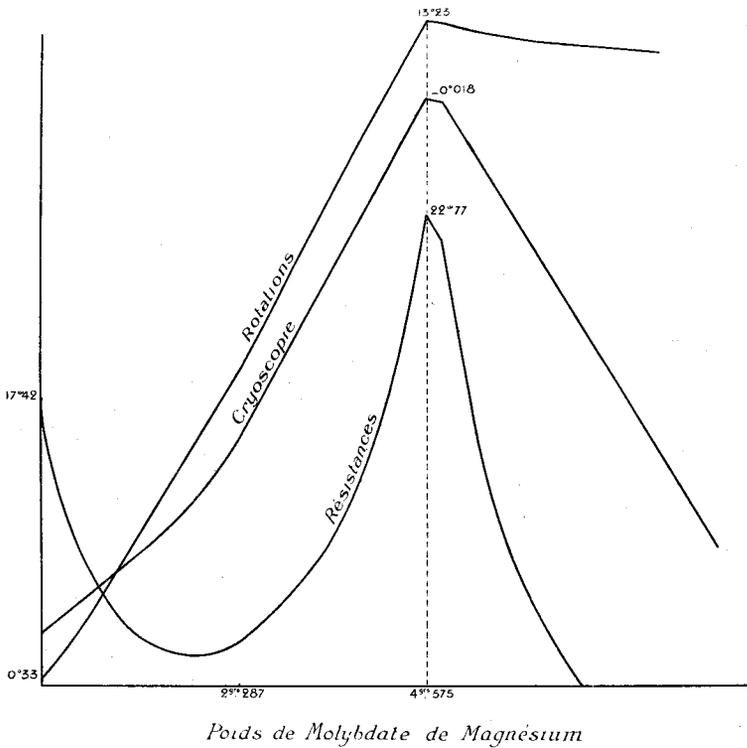


FIG. 5

RÉSULTATS RELATIFS AUX RÉSISTANCES ET CONDUCTIBILITÉS

POIDS DE MOLYBDATE DE MAGNÉSIUM POUR 100 CM ³	MOLÉCULES DE SEL POUR 1 D'ACIDE TARTRIQUE	RÉSISTANCES	CONDUCTIBILITÉS SPÉCIFIQUES
0 gr.	0	17,42	39×10^{-4}
0,0952		16,12	42 —
0,3812		13,55	51 —
0,7624	1/6	11,70	59 —
1,1438		10,55	65 —
1,5250		9,94	69 —
1,9062		9,92	70 —
2,2876	1/2	10,12	68 —
2,6688		10,93	63 —
3,0500		11,82	58 —
3,4312		13,11	54 —
3,8126		15,12	43 —
4,1938		17,87	38 —
4,3844		20,46	33 —
4,5750	1	22,77	30 —
4,7656		21,94	31 —
4,9562		19,32	35 —
5,1468		16,29	42 —
5,3376		14,71	47 —
5,5282		13,16	52 —
5,7188		12,16	56 —
6,8626		7,40	93 —
8,0062		6,26	110 —
9,150		5,14	134 —
10,2934		4,40	156 —

L'examen de la courbe des *résistances* (fig. 5) montre que celles-ci décroissent d'abord rapidement à mesure que la concentration augmente ; puis, la proportion de sel variant de 1/3 à 1/2 molécule, les résistances varient très peu et la courbe indique un minimum ; les résistances croissent encore jusqu'à ce que la solution renferme une molécule de sel ; la

discontinuité très nette présentée par la courbe indique la formation d'un composé défini ; la concentration augmentant toujours, les résistances varient très peu, et pour 25/24 de molécules de sel, la courbe présente une nouvelle discontinuité, indiquant la formation d'un autre composé défini ; à partir de cette concentration, les résistances décroissent assez rapidement et la courbe ne présente plus de singularité.

RÉSULTATS RELATIFS AUX POINTS DE CONGÉLATION

POIDS DE MOLYBDATE DE MAGNÉSIUM POUR 100 CM ³ P ₂	MOLÉCULES DE SEL POUR 1 D'ACIDE TARTRIQUE	POINTS DE CONGÉLATION Δ Θ	$\frac{P}{\Delta \Theta}$ P = 2,5 + P ₂	M = 48,5 $\frac{P}{\Delta \Theta}$
0 gr.	0	— 0°33	7,57	140
0,0952		— 0°326	7,96	147
0,3812		— 0°316	9,11	168
0,7624	1/6	— 0°30	10,87	201
1,1438		— 0°286	12,74	235
1,5250		— 0°268	15,01	277
1,9062		— 0°248	17,76	328
2,2876	1/2	— 0°220	21,76	402
2,6688		— 0°190	27,20	503
3,0500		— 0°156	35,57	658
3,4312		— 0°122	48,61	899
3,8126		— 0°088	71,73	1327
4,1938		— 0°05	133,87	2476
4,3844		— 0°034	202,48	3745
4,5750	1	— 0°018	393,05	7271
4,7656		— 0°02	363,28	6720
4,9562		— 0°032	233	4310
5,1468		— 0°048	159,30	2947
5,3376		— 0°064	122,46	2265
5,5282		— 0°080	100,35	1856
5,7188		— 0°098	83,86	1551
6,8626		— 0°186	50,33	931
8,0062		— 0°28	37,52	694
9,150		— 0°37	30,65	567
10,2934		— 0°456	27,45	507

On voit que les températures de congélation s'élèvent aussitôt que l'on ajoute du sel à la solution, et la courbe est légèrement convexe vers l'axe des x, jusqu'à ce que la solution renferme 1/2 molécule de molybdate de magnésium ; à partir de cette proportion de sel, on a sensiblement une droite.

La courbe (fig. 5) présente une discontinuité bien nette lorsque la solution contient une molécule de sel pour une d'acide tartrique, ce qui indique la formation d'un composé défini.

Les températures de congélation des solutions renfermant des quantités de sel comprises entre 1 et 25/24 de molécule, restent sensiblement les mêmes ; pour 25/24 de molécule, la courbe présente une nouvelle discontinuité indiquant la formation dans la solution d'un nouveau composé défini.

Les trois courbes : *rotations, résistances, cryoscopie*, présentent chacune deux discontinuités très nettes, respectivement situées sur une même ordonnée. La courbe des résistances accuse un minimum auquel ne correspond rien dans les autres courbes (cryoscopie et rotations).

La cryoscopie des solutions qui pour 100 centimètres cubes ne renferment que du molybdate de magnésium donne les résultats suivants :

POIDS DE MOLYBDATE DE MAGNÉSIUM POUR 100 CM ³ P ₂	POINTS DE CONGÉLATION Δ' Θ	$\frac{P_2}{\Delta' \Theta}$	M = 18,5 $\frac{P_2}{\Delta' \Theta}$
9,150	— 0°75	12,2	225
4,575	— 0°37	12,36	227
2,287	— 0°18	12,70	235
1,144	— 0°09	12,71	235
0,572	— 0°045	12,71	235

Les courbes : $\Delta\theta = f(p)$ (relative aux solutions contenant de l'acide et du sel) et $\Delta'\theta = f'(p_2)$ (relative aux solutions qui ne contiennent que du molybdate de magnésium) (fig. 6) sont parallèles pour des solutions qui renferment plus d'une molécule de sel pour une molécule d'acide.

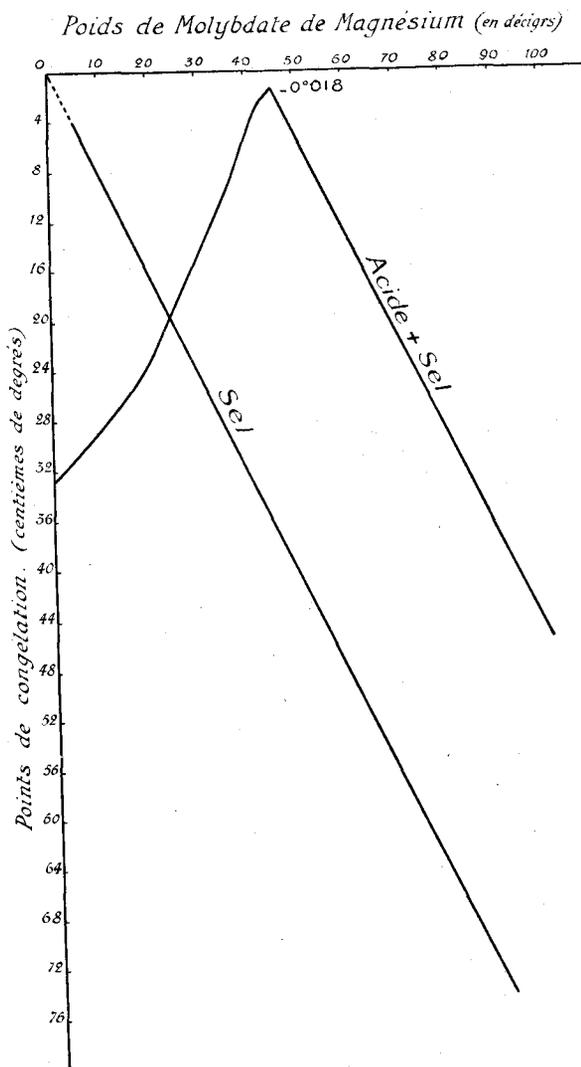
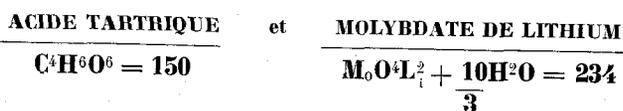


FIG. 6



RÉSULTATS RELATIFS AUX DENSITÉS ET AUX ROTATIONS

POIDS DE MOLYBDATE DE LITHIUM POUR 100 CM ³	MOLÉCULES DE SEL POUR 1 D'ACIDE TARTRIQUE	DENSITÉS DES SOLUTIONS	ROTATIONS EN DEGRÉS ET CENTIÈMES DE DEGRÉ α	POUVOIR ROTATOIRE SPÉCIFIQUE $[\alpha] = \frac{100 \alpha}{C L}$
0 gr.		1,010	0°31	12°4
0,0812		1,0110	0°60	24°
0,3250		1,0130	1°50	60°
0,6500		1,0145	2°80	112°
0,9750	1/4	1,0180	4°	160°
1,3000	1/3	1,0210	5°23	209°2
1,6250		1,0228	6°40	256°
1,7876		1,0245	7°06	282°4
1,9500	1/2	1,026	7°56	302°4
2,1124		1,0262	8°13	325°2
2,2750		1,0286	8°83	353°2
2,6000		1,0300	10°23	409°2
2,9246		1,0333	11°53	461°2
3,0876		1,0347	12°26	490°4
3,2500	5/6	1,0360	12°90	516°
3,4126		1,037	13°43	537°2
3,5750	11/12	1,038	14°23	569°2
3,7376		1,0395	14°33	573°2
3,9000	1	1,0405	14°43	577°2
4,0626		1,042	13°83	553°2
4,1438		1,0428	13°75	550°
4,2250		1,0435	13°66	546°4
4,5500		1,0458	13°25	530°

L'examen de la courbe relative aux rotations (fig. 6) permet de faire les remarques suivantes :

1° les rotations croissent avec la concentration et la courbe ne présente pas de singularité tant que la solution ne contient pas 11/12 de molécule de sel ; à partir de ce point, les rotations varient peu et la courbe se réduit à une droite sensiblement parallèle à l'axe des x.

2° A partir de 1 molécule, la courbe, d'abord convexe vers l'axe des x, se réduit à une droite montrant bien la faible variation des rotations.

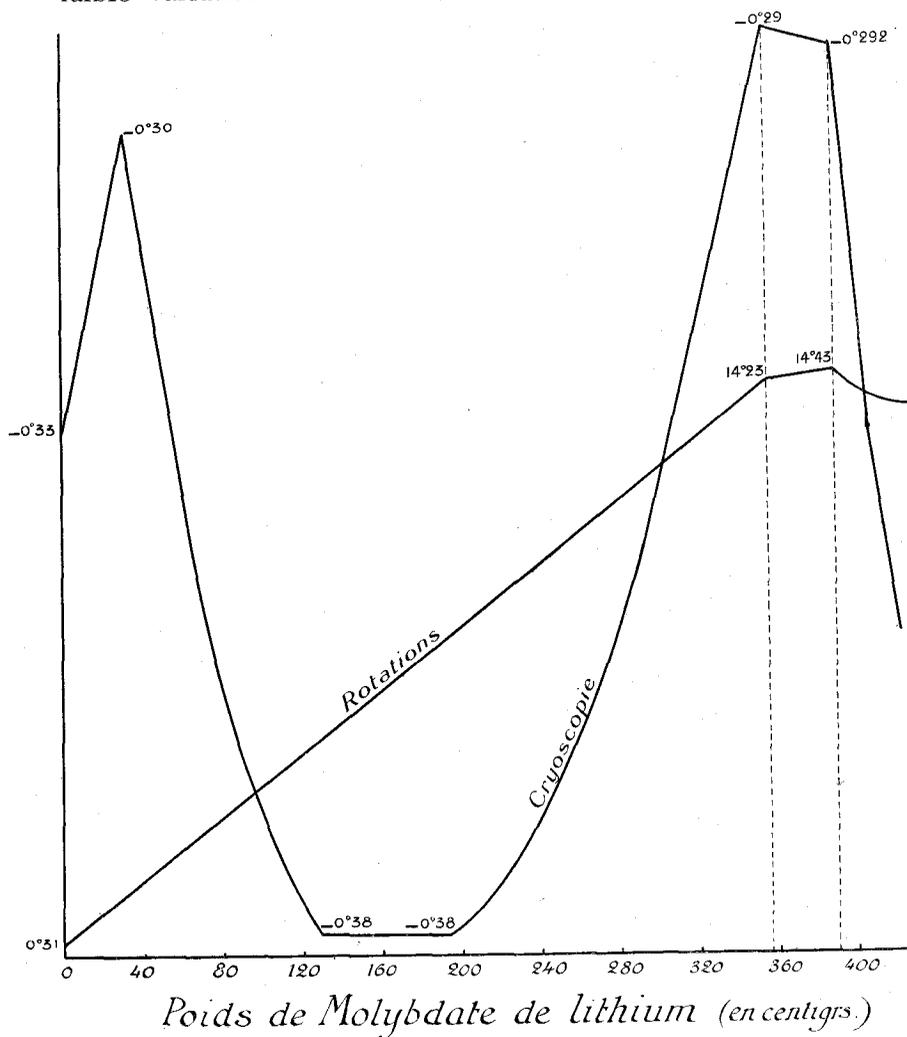


FIG. 7

RÉSULTATS RELATIFS AUX POINTS DE CONGÉLATION

POIDS DE MOLYBDATE DE LITHIUM POUR 100 CM ³ P ₂	MOLÉCULES DE SEL POUR 1 D'ACIDE TARTRIQUE	POINTS DE CONGÉLATION	POIDS MOLÉCULAIRE BRUT CALCULÉ $M = 48,5 \frac{P}{\Delta \Theta}$ $P = 2,5 + P_2$	$\frac{P}{\Delta \Theta}$
0 gr.	0	—0°33	140	7,57
0,0812		—0°32	149	8,06
0,3250		—0°30	174	9,41
0,6500		—0°34	171	9,26
0,9750	1/4	—0°366	175	9,50
1,3000	1/3	—0°38	185	10
1,6250		—0°38	200	10,85
1,7876		—0°38	208	11,28
1,9500	1/2	—0°38	216	11,71
2,1124		—0°376	226	12,26
2,2650		—0°374	235	12,74
2,6000		—0°36	261	14,16
2,9246		—0°34	295	15,95
3,0876		—0°33	313	16,93
3,2500	5/6	—0°318	334	18,08
3,4126		—0°302	362	19,57
3,5750	11/12	—0°29	387	20,95
3,7376		—0°291	396	21,43
3,9000	1	—0°292	405	21,91
4,0626		—0°33	367	19,88
4,1438		—0°34	361	19,54
4,2250		—0°35	355	19,21
4,5500		—0°40	326	17,62

La courbe relative aux points de congélation (fig. 7) montre :

1° que les températures de congélation s'élèvent tant que la quantité de sel contenue dans la solution est inférieure à 1/12 de molécule ; de 1/12 à 1/3 de molécule, les

températures de congélation s'abaissent assez rapidement et la courbe présente un point anguleux très net indiquant la formation d'un composé défini entre 1 molécule d'acide tartrique et 1/12 de molécule de molybdate de lithium ;

2° que les quantités de sel variant de 1/3 à 1/2 molécule les points de congélation des solutions restent les mêmes et l'on a une parallèle à l'axe des x.

3° que de 1/2 à 11/12 de molécule, les températures de congélation s'élèvent ; de 11/12 à 1 molécule, la courbe représentative est une droite peu inclinée sur l'axe des x ; à partir de 1 molécule, les températures de congélation des solutions s'abaissent rapidement.

On peut remarquer que les courbes de *rotation* et de *cryoscopie* présentent chacune deux discontinuités très nettes respectivement situées sur la même ordonnée.

La cryoscopie des solutions de sel pur conduit à la même conclusion que dans les exemples précédents. Ainsi on trouve :

POIDS DE MOLYBDATE DE LITHIUM POUR 100 CM ³ P ₂	POINTS DE CONGÉLATION Δ' Θ	$\frac{P_2}{\Delta' \Theta}$	M = 18,5 $\frac{P_2}{\Delta' \Theta}$
5 gr.	— 0°92	5,43	100
2,50	— 0°46	5,43	100
1,25	— 0°235	5,32	98
0,625	— 0°12	5,20	96

Les courbes $\Delta\Theta = f(p_2)$ et $\Delta'\Theta = f'(p_2)$ (fig. 8) sont parallèles pour des solutions qui renferment plus de 1 molécule de sel pour 1 d'acide.

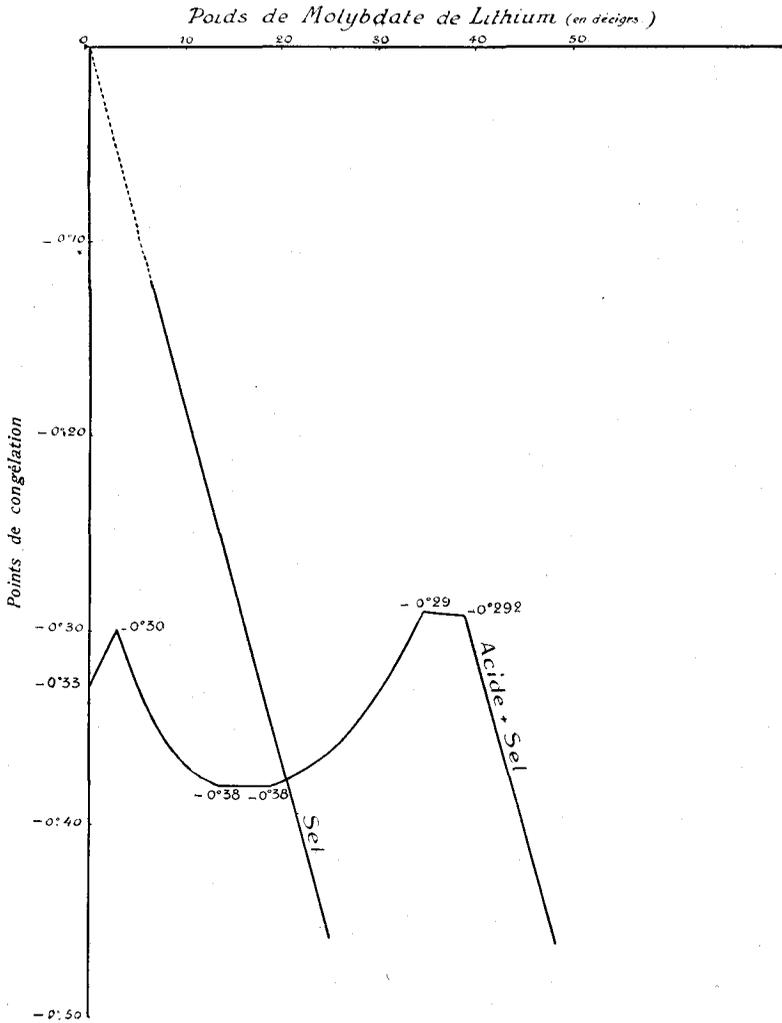


FIG. 8

ACIDE TARTRIQUE

$C^4H^6O^6 = 150$

et

MOLYBDATE DE CUIVRE

$M_oO^4Cu = 223,5$

J'ai pu me procurer le sel sur lequel j'ai opéré à la maison Kahlbaum qui a bien voulu se charger de l'analyse.

Le molybdate de cuivre est insoluble dans l'eau mais,

comme il est soluble dans une solution aqueuse d'acide tartrique, il nous a été possible de refaire les mêmes études que précédemment avec des solutions qui, sous un volume constant de 100 centimètres cubes, renfermaient toutes 5 grammes d'acide tartrique et des poids variables de molybdate de cuivre. Les résistances ont été déterminées à la température de $22^{\circ}5 \pm 0^{\circ}5$.

Les déterminations faites avec le sel de la maison Kahlbaum, ont donné des résultats très peu différents de ceux obtenus avec le molybdate de cuivre préparé directement par moi-même par l'action du sulfate de cuivre sur le molybdate de sodium.

RÉSULTATS RELATIFS AUX RÉSISTANCES ET CONDUCTIBILITÉS

POIDS DE MOLYBDATE DE CUIVRE POUR 100 CM ³	MOLÉCULES DE SEL POUR 1 D'ACIDE TARTRIQUE	RÉSISTANCES DES SOLUTIONS	CONDUCTIBILITÉS SPÉCIFIQUES
0 gr.	0	$10^{60}69$	64×10^{-4}
1		6,98	98 —
2		6,18	111 —
3		5,62	122 —
3,725	1/2	5,86	117 —
4		6,70	103 —
5		8,38	82 —
6		12	57 —
7		16,17	42 —
7,45	1	18	38 —
8		17,80	38,7 —
9		17,60	39 —
10		17,40	39,6 —

RÉSULTATS RELATIFS AUX POINTS DE CONGÉLATION

POIDS DE MOLYBDATE DE CUIVRE POUR 100 CM ³ P ₂	MOLÉCULES DE SEL POUR 1 D'ACIDE TARTRIQUE	POINTS DE CONGÉLATION Δ Θ	$\frac{P}{\Delta \Theta}$ P = S + P ₂	POIDS MOLÉCULAIRE BRUT CALCULÉ $M = 18,5 \frac{P}{\Delta \Theta}$
0 gr.	0	— 0°69	7,24	134
1 gr.		— 0°63	9,52	176
2 gr.		— 0°56	12,5	231
3 gr.		— 0°47	17,02	314
3,725	1/2	— 0°41	21,28	393
4 gr.		— 0°37	24,32	450
5 gr.		— 0°27	37,03	685
6 gr.		— 0°17	64,7	1197
7 gr.		— 0°09	133,33	2466
7,45	1	— 0°07	177	3290
8 gr.		— 0°10	130	2405
9 gr.		— 0°12	116,66	2158
10 gr.		— 0°16	93,75	1734

Comme on le voit sur le tableau et la courbe correspondante (fig. 9), les résistances diminuent d'abord, restent ensuite à peu près constantes, puis augmentent, la courbe tourne sa convexité vers l'axe des abscisses comme cela se présente pour les molybdates précédemment étudiés ; elle se réduit à une portion sensiblement rectiligne jusqu'à ce que la solution renferme 1 molécule de sel pour 1 d'acide, en ce point, la courbe présente une discontinuité brusque indiquant la formation d'un composé ; pour des proportions plus grandes de sel, les résistances varient très peu.

La courbe relative aux points de congélation (fig. 9)

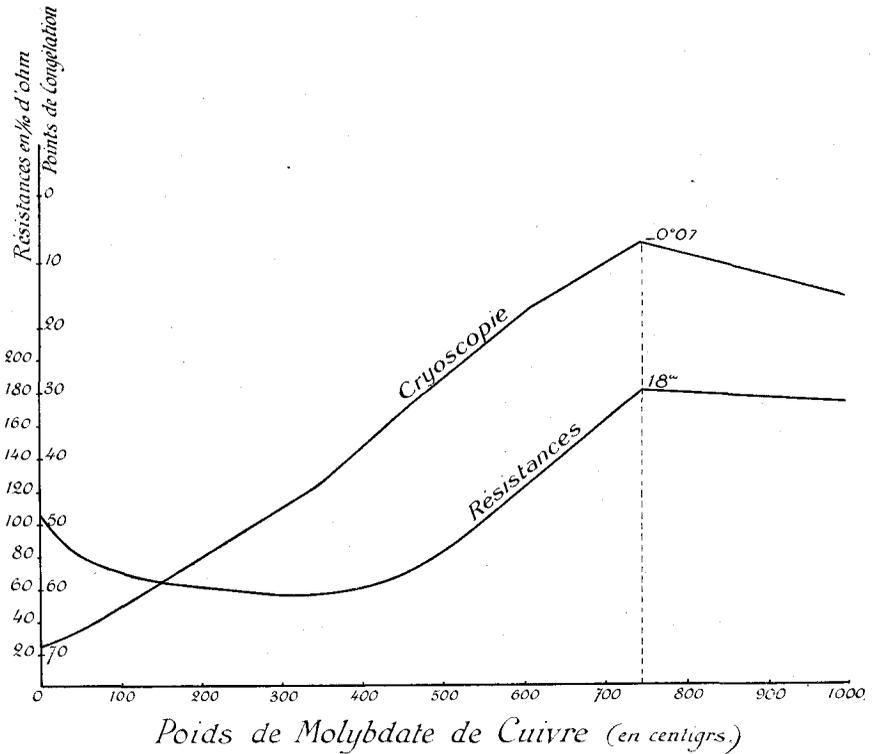


FIG. 9

présente quelque analogie avec celle donnée par le molybdate de magnésium : les points de congélation s'élèvent aussitôt que l'on ajoute du sel à la solution et la courbe accuse une discontinuité bien nette lorsque la solution renferme 1 molécule de sel pour 1 d'acide.

On peut constater que les courbes : *résistances* et *cryoscopie* présentent chacune une discontinuité très nette située sur la même ordonnée indiquant la formation dans la solution correspondante d'un composé défini.

Remarque. — Dans tous les cas que nous venons d'étudier, il serait possible de déterminer le *degré d'ionisation*; nous donnons

ici le calcul relatif aux solutions contenant 2 gr. 50 d'acide tartrique et des quantités croissantes de molybdate de sodium en utilisant les résultats obtenus par la cryoscopie.

Désignons par D le nombre de molécules introduites dans la solution, on a :

$$D = \frac{\text{Poids d'acide tartrique}}{\text{Poids moléculaire d'acide tartrique}} + \frac{\text{Poids de molybdate}}{\text{Poids moléculaire du molybdate.}}$$

Appelons K le nombre de molécules décelées par la cryoscopie, on a :

$$K = \frac{P}{m} = \frac{\Delta \Theta}{18,6}$$

Si l'on admet qu'il se forme des composés de poids moléculaire $C_1 C_2 C_3 \dots$ et que l'on cherche les poids $x_1 x_2 x_3$ de ces composés dans la solution, le nombre de molécules existant en solution est :

$$\Sigma = \frac{x_1}{C_1} + \frac{x_2}{C_2} + \frac{x_3}{C_3} + \dots$$

En désignant par i le coefficient d'ionisation, on pose :

$$1 + i = \frac{K}{\Sigma}$$

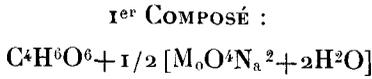
Cherchons ce coefficient i pour les composés formés :

1° entre 1 molécule d'acide tartrique et une demi-molécule de molybdate de sodium.

2° entre 1 molécule d'acide tartrique et 1 molécule de molybdate de sodium
soient :

T : le poids moléculaire de l'acide tartrique $T = 150.$

M : le poids moléculaire du molybdate de sodium $M = 242.$



POIDS MOLÉCULAIRE :

$$T + 1/2M = 271$$

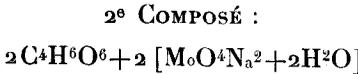
$$D = \frac{2,50}{150} + \frac{2,016}{242} = 0,0249$$

$$K = \frac{0,374}{18,6} = 0,0201$$

$$\Sigma = \frac{2,50 + 2,016}{271} = 0,0166$$

$$i + i = \frac{K}{\Sigma} = \frac{201}{166} = 1,21$$

$$i = 0,21$$



POIDS MOLÉCULAIRE :

$$2T + 2M = 784$$

$$D = \frac{2,50}{150} + \frac{4,032}{242} = 0,0332$$

$$K = \frac{0,18}{18,6} = 0,0096$$

$$\Sigma = \frac{2,50 + 4,032}{784} = 0,0083$$

$$i + i = \frac{K}{\Sigma} = \frac{96}{83} = 1,15$$

$$i = 0,15$$

Calcul des Σ entre 2^{gr.} 016 et 4^{gr.} 032 :

$$1^{er} \text{ composé : } C_1 \quad T + \frac{1}{2}M = 271$$

$$2^{e} \text{ composé : } C_2 \quad 2T + 2M = 784$$

Pour calculer le Σ correspondant à la solution contenant 3^{gr.} 024 de molybdate de sodium par exemple, on peut dire que les composés C_1 et C_2 ont à se partager : 2^{gr.} 50 d'acide tartrique et 3^{gr.} 024 de molybdate.

Or, soit x_1 le poids du 1^{er} COMPOSÉ :

$$\text{Pour } 271 \text{ il y a : } \left\{ \begin{array}{l} 150 \text{ d'acide tartrique.} \\ 121 \text{ de molybdate de sodium.} \end{array} \right.$$

$$\text{Pour } x_1 \text{ il y aura : } \left\{ \begin{array}{l} \frac{150}{271} x_1 \text{ d'acide tartrique.} \\ \frac{121}{271} x_1 \text{ de molybdate de sodium.} \end{array} \right.$$

Soit x_2 le poids du 2^e COMPOSÉ :

$$\text{Pour } 784 \text{ il y a : } \left\{ \begin{array}{l} 300 \text{ d'acide tartrique.} \\ 484 \text{ de molybdate.} \end{array} \right.$$

$$\text{Pour } x_2 \text{ il y aura : } \left\{ \begin{array}{l} \frac{300}{784} x_2 \text{ d'acide tartrique.} \\ \frac{484}{784} x_2 \text{ de molybdate.} \end{array} \right.$$

On a les équations suivantes :

$$\frac{150}{271} x_1 + \frac{300}{784} x_2 = 2,5$$

$$\frac{121}{271} x_1 + \frac{484}{784} x_2 = 3,024$$

De ces équations on tire :

$$\Sigma = \frac{x_1}{271} + \frac{x_2}{784} = 0,0124$$

Connaissant K et Σ , on en déduit la valeur de $i + i$ et par suite celle de i ,

$$i + i = \frac{K}{\Sigma} = 1,177$$

$$i = 0,177$$

POIDS DE MOLYBDATE DE SODIUM POUR 100 CM ³ P ₂	(α)	ΔΘ	K = $\frac{\Delta\Theta}{18,6}$	Σ	1 + i = $\frac{K}{\Sigma}$	i
	D = $\frac{P_1}{M_1} + \frac{P_2}{M_2}$					
0 gr.	0,0166	0°33	0,0177			
0,168	0,0173	0°34	0,0183			
0,336	0,0180	0°348	0,0187			
0,672	0,0194	0°354	0,0190			
1,008	0,0208	0°36	0,0193			
1,344	0,0222	0°366	0,0196			
1,680	0,0236	0°37	0,0199			
2,016	0,0250	0°374	0,0201	0,0166	1,21	0,21
2,352	0,0263	0°338	0,0181	0,0152	1,19	0,19
2,688	0,0277	0°306	0,0164	0,0138	1,188	0,188
3,024	0,0291	0°272	0,0146	0,0124	1,177	0,177
3,360	0,0305	0°242	0,0131	0,0111	1,171	0,171
3,698	0,0318	0°21	0,0112	0,0096	1,166	0,166
4,032	0,0333	0°18	0,0096	0,0083	1,15	0,15
4,374	0,0347	0°24	0,0129			
4,706	0,0361	0°31	0,0166			
5,042	0,0375	0°38	0,0204			

On voit que le degré d'ionisation diminue légèrement quand la proportion de molybdate augmente,

(α) P₁ = 2,50 ; M₁ = 150 ; M₂ = 242.

DISSOLVANT : EAU ET ALCOOL

Dans le but de soumettre à une vérification expérimentale la formule suivante indiquée par Arrhénius ⁽¹⁾ :

$$\lambda_p = \lambda_o \left(1 - \frac{a}{2} p \right)^2$$

dans laquelle : λ_o désigne la conductibilité moléculaire de la solution aqueuse, λ_p celle de la solution du même électrolyte dans un mélange d'eau et d'alcool contenant p o/o de ce dernier et a une certaine constante égale ici à 0,0038, nous avons fait quelques déterminations en employant comme dissolvant de l'alcool à 2 o/o, 5 o/o, 10 o/o, 20 o/o et en prenant toujours le même volume constant : 100 centimètres cubes.

RÉSISTANCES DES SOLUTIONS CONTENANT 2 gr. 50 D'ACIDE TARTRIQUE ET DES POIDS P_2 DE MOLYBDATE DE SODIUM SOUS UN VOLUME DE 100 cm³.

POIDS DE MOLYBDATE DE SODIUM P_2	EAU	ALCOOL 2 %	ALCOOL 5 %	ALCOOL 10 %	ALCOOL 20 %
Grammes	ω				
3,024	7,02	6,95	6,72	9,53	13,72
3,360	6,92	6,89	6,80	9,70	14,20
3,698	6,75	6,69	6,88	9,84	14,87
4,032	6,66	6,59	6,94	9,92	15,31
4,374	5,58	5,60	5,52	8,28	12,39
4,506	5,26	5,42	5,20	7,74	11,51
5,042	4,60	4,58	4,50	6,38	8,97

(1) *Zeitschrift für physikalische chemie*, fascicule 9 (1892), p. 487-511.

CONDUCTIBILITÉS DES SOLUTIONS ALCOOLIQUES ÉTUDIÉES

POIDS DE MOLYBDATE DE SODIUM	ALCOOL 2 %		ALCOOL 5 %		ALCOOL 10 %		ALCOOL 20 %	
	Obtenu	Calculé	Obtenu	Calculé	Obtenu	Calculé	Obtenu	Calculé
grammes 3,024	0,143	0,141	0,148	0,139	0,105	0,136	0,073	0,131
3,360	0,145	0,144	0,147	0,141	0,103	0,139	0,070	0,133
3,698	0,149	0,147	0,147	0,145	0,101	0,142	0,067	0,137
4,032	0,151	0,149	0,144	0,147	0,100	0,144	0,065	0,139
4,374	0,178	0,177	0,181	0,176	0,120	0,144	0,080	0,165
4,506	0,184	0,188	0,192	0,186	0,129	0,172	0,087	0,176
5,042	0,218	0,216	0,227	0,213	0,156	0,190	0,111	0,201

En considérant les nombres du tableau, on voit très-nettement que la formule d'Arrhénius, qui s'applique aux solutions dont la teneur en alcool est inférieure à 10 %, ne convient plus du tout aux solutions plus riches.

Remarque. — Si l'on construit les courbes, comme on l'a fait dans le cas de l'eau pure, on constate que les discontinuités qu'elles présentent se produisent exactement aux points qui correspondent aux mêmes composés.

FORMATION DE COMPOSÉS DANS LES SOLUTIONS

d'ACIDE MALIQUE et de MOLYBDATE DE SODIUM

$C^4H^6O^5 = 134$

$M_0O^4Na^2H^2O = 242$

Les recherches que nous avons faites avec l'acide malique remplaçant l'acide tartrique ont été conduites de la même façon.

Le volume constant des solutions étudiées était 60 centimètres cubes et le poids constant d'acide malique de 5 gr. 583.

Les densités, les rotations, les résistances et les indices de réfraction ont été déterminées à la température de $20^\circ \pm 0.05$.

RÉSULTATS RELATIFS AUX DENSITÉS ET AUX ROTATIONS

POIDS DE MOLYBDATE DE SODIUM POUR 60 CM ³	MOLECULES DE SEL POUR 1 D'ACIDE MALIQUE	DENSITÉS DES SOLUTIONS	ROTATIONS EN DEGRÉS ET CENTIÈMES DE DEGRÉ α	POUVOIR ROTATOIRE SPÉCIFIQUE $[\alpha] = \frac{100 \alpha}{l}$ (1)
0 gr.				
0,21		1,0343	— 0°33	— 3°54
0,42		1,036	— 1°10	— 11°82
0,84		1,042	— 1°93	— 20°74
1,68		1,052	— 3°50	— 37°61
2,521		1,062	— 5°16	— 55°45
3,361		1,071	— 6°40	— 68°78
4,201		1,081	— 7°63	— 81°99
5,0415	1/2	1,092	— 8°20	— 88°12
5,8815		1,102	— 4°10	— 44°06
6,722		1,112	+ 0°10	+ 1°07
7,5625		1,122	+ 4°50	+ 48°36
8,4020		1,132	+ 8°50	+ 91°34
9,242		1,142	+ 12°	+ 128°96
10,0835	1	1,151	+ 13°50	+ 145°08
10,9235		1,162	+ 9°40	+ 101°02
11,7635		1,171	+ 5°80	+ 62°33

(1) Dans cette relation : C = 9,305.

L = 1 décimètre.

La courbe (fig. 10) traduisant les résultats relatifs aux rotations est analogue à celle de Gernez.

RÉSULTATS RELATIFS AUX RÉSISTANCES ET CONDUCTIBILITÉS

POIDS DE MOLYBDATE DE SODIUM POUR 60 CM ³	MOLÉCULES DE SEL POUR 1 D'ACIDE MALIQUE	RÉSISTANCES DES SOLUTIONS	CONDUCTIBILITÉS SPÉCIFIQUES
0 gr.		∞	
0,21		43,23	16×10^{-4}
0,42		37,21	18 —
0,84		27,72	24 —
1,68		20,12	34 —
2,521		16,19	42 —
3,361		13,52	51 —
4,201		12,36	55 —
5,0415	1/2	11,03	62 —
5,8815		9,42	73 —
6,722		8,40	82 —
7,5625		7,53	91 —
8,4020		6,76	102 —
9,242		5,76	119 —
10,0835	1	5	138 —
10,9235		4,90	140 —
11,7635		4,89	141 —

L'examen de la courbe (fig. 10) montre que les résistances diminuent d'abord rapidement, puis plus lentement et, lorsque la solution renferme 1/2 molécule de sel pour 1 d'acide, la courbe présente une discontinuité peu nette ; les résistances diminuent toujours lentement jusqu'à ce que la

solution renferme 1 molécule de sel pour 1 d'acide ; la discontinuité présentée alors par la courbe indique la formation dans la solution d'un composé défini.

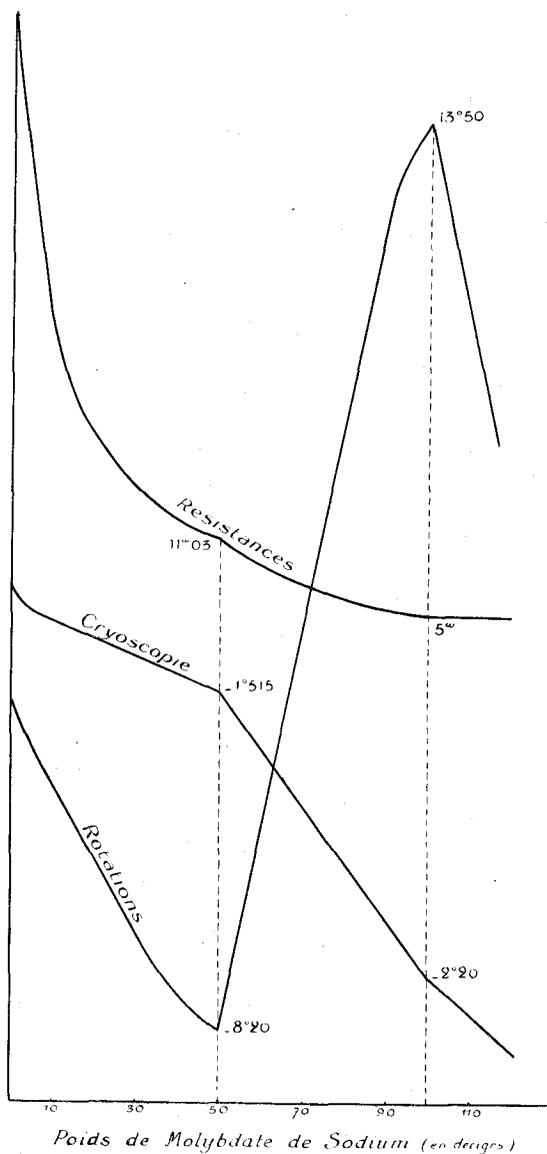


FIG. 10

RÉSULTATS RELATIFS AUX POINTS DE CONGÉLATION

POIDS DE MOLYBDATE DE SODIUM POUR 60 CM ³	MOLÉCULES DE SEL POUR 1 D'ACIDE MALIQUE	POINTS DE CONGÉLATION $\Delta \theta$
0 gr.	0	— 1°27
0,21		— 1°30
0,42		— 1°32
0,84		— 1°34
1,68		— 1°38
2,521		— 1°415
3,361		— 1°445
4,201		— 1°48
5,0415	1/2	— 1°515
5,8815		— 1°65
6,722		— 1°75
7,5625		— 1°85
8,402		— 1°96
9,242		— 2°09
10,0835	1	— 2°20
10,9235		— 2°28
11,7635		— 2°35

Les températures de congélation s'abaissent très lentement jusqu'à ce que la solution renferme 1/2 molécule de sel pour 1 d'acide ; à partir de cette solution les températures de congélation s'abaissent plus rapidement jusqu'à ce que la solution renferme une molécule de sel pour une d'acide ; finalement les températures de congélation s'abaissent toujours, mais plus lentement.

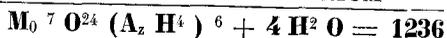
Les discontinuités présentées par les courbes relatives aux *rotations*, aux *résistances* et aux *points de congélation*, sont respectivement situées sur une même ordonnée et concourent à montrer l'existence dans les solutions de 2

composés dans lesquels il entre 1/2 molécule de sel, puis 1 molécule de sel pour 1 d'acide.

ACIDE MALIQUE

et

MOLYBDATE D'AMMONIUM



RÉSULTATS RELATIFS AUX DENSITÉS ET AUX ROTATIONS

POIDS DE MOLYBDATE D'AMMONIUM POUR 60 cm ³	MOLÉCULES DE SEL POUR 1 D'ACIDE MALIQUE	DENSITÉS DES SOLUTIONS	ROTATIONS EN DEGRÉS ET CENTIÈMES DE DEGRÉ α_D	POUVOIR (1) ROTATOIRE SPÉCIFIQUE $[\alpha] = \frac{100 \alpha}{CL}$ (1)
0		1,0331	— 0°16	— 1°72
0,0670		1,0340	— 0°23	— 2°47
0,2680		1,0361	— 0°83	— 8°92
0,9535		1,0426	— 2°50	— 26°86
1,4305		1,0490	— 3°56	— 38°25
2,1460		1,0577	— 4°46	— 47°93
2,575		1,0627	— 4°65	— 49°97
2,861	1/18	1,0666	— 4°80	— 51°58
3,219		1,0695	— 4°35	— 46°74
3,6785		1,0720	— 3°53	— 37°93
3,9615		1,0777	— 2°66	— 28°58
4,682		1,0872	— 0°63	— 6°77
5,150	1/10	1,0914	+ 0°80	+ 8°59
5,722		1,0978	+ 3°80	+ 40°83
6,4375		1,1051	+ 8°	+ 88°54
7,510		1,1180	+ 14°30	+ 158°27
8,583		1,1270	+ 20°	+ 221°36

La courbe (fig. II) traduisant les résultats relatifs aux rotations est identique à celle de Gernez.

(1) Dans cette relation : C = 9,305.

L = 1

RÉSULTATS RELATIFS AUX RÉSISTANCES ET CONDUCTIBILITÉS

POIDS DE MOLYBDATE D'AMMONIUM POUR 60 CM ³	MOLÉCULES DE SEL POUR 1 D'ACIDE MALIQUE	RÉSISTANCES DES SOLUTIONS	CONDUCTIBILITÉS SPÉCIFIQUES
0 gr.		^ω 59,66	11 × 10 ⁻⁴
0,067		50	13 —
0,268		29	24 —
0,9535		12,5	55 —
1,4305		8,9	77 —
2,146		7,47	92 —
2,575		7,03	98 —
2,861	1/18	6,75	102 —
3,219		6,64	104 —
3,6785		6,50	106 —
3,9615		6,42	107 —
4,682		6,26	110 —
5,150	1/10	6,14	112 —
5,722		5,78	119 —
6,4375		5,46	126 —
7,510		5,23	132 —
8,583		5,06	136 —

Comme la courbe le montre (fig. II), les résistances diminuent rapidement jusqu'à ce que la solution renferme 1 molécule de sel pour 18 d'acide ; puis, la courbe change d'allure : les résistances diminuent lentement jusqu'à ce que la solution renferme 1 molécule de sel pour 10 d'acide ; la courbe change une seconde fois d'allure et les résistances diminuent toujours.

Les discontinuités présentées par la courbe, montrent la formation des composés qui pour 1 molécule de molybdate d'ammonium renferment l'un 18 molécules, l'autre 10 molécules d'acide malique.

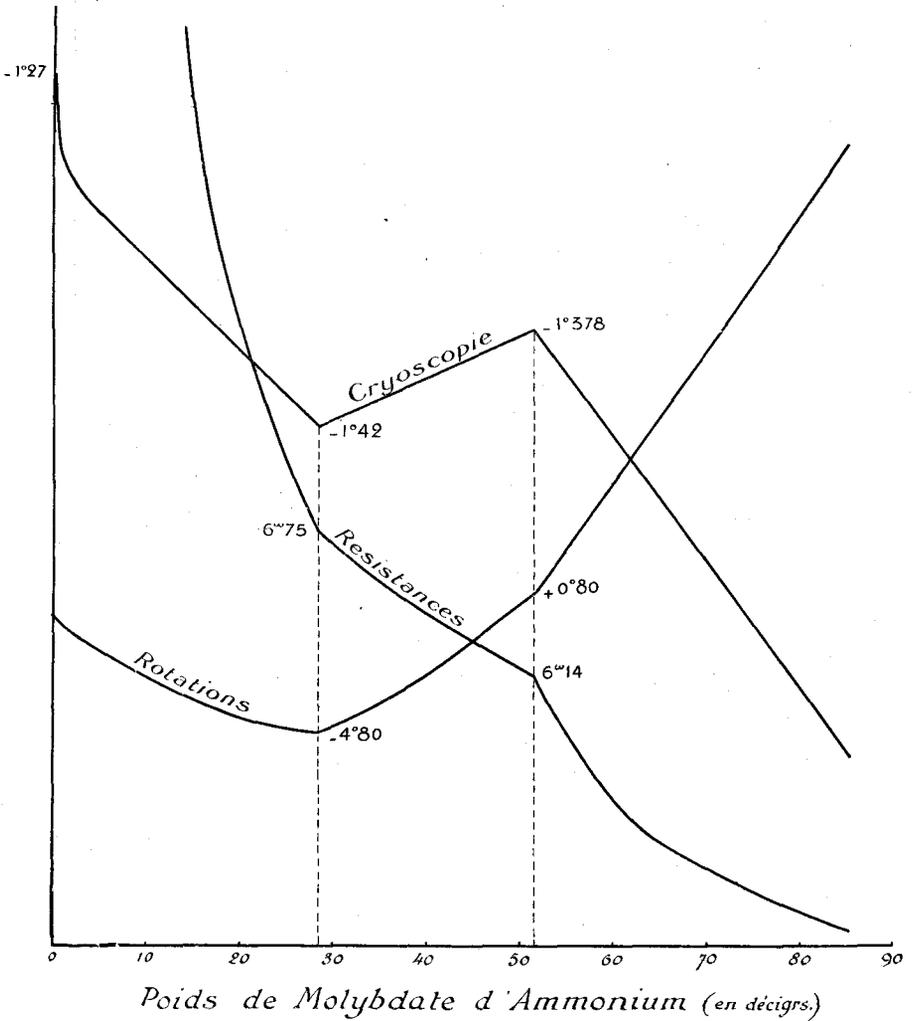


FIG. 11

RÉSULTATS RELATIFS AUX POINTS DE CONGÉLATION

POIDS DE MOLYBDATE D'AMMONIUM POUR 60 CM ³	MOLÉCULES DE SEL POUR 1 D'ACIDE MALIQUE	POINTS DE CONGÉLATION
0 gr.		— 1°27
0,067		— 1°30
0,268		— 1°32
0,9535	1/54	— 1°35
1,4305		— 1°365
2,146		— 1°39
2,575		— 1°408
2,861	1/18	— 1°42
3,219		— 1°413
3,6785		— 1°405
3,9615		— 1°398
4,682		— 1°388
5,150	1/10	— 1°378
5,722		— 1°41
6,4375		— 1°45
7,510		— 1°50
8,583		— 1°56

Les températures de congélation s'abaissent d'abord très-rapidement jusqu'à ce que la solution renferme 1/54 de molécule de sel, puis moins rapidement jusqu'à 1 molécule de sel pour 18 d'acide ; la courbe (fig. 11) change alors brusquement d'allure ; les températures de congélation s'élèvent jusqu'à ce que la solution renferme une molécule de sel pour 10 d'acide.

A partir de 1/10 de molécule de sel, les températures de congélation s'abaissent rapidement.

On peut remarquer que, pour l'acide malique comme pour l'acide tartrique, les trois courbes *rotations*, *résistances* et *cryoscopie* présentent chacune deux discontinuités respectivement situées sur une même ordonnée et que ces discontinuités sont plus accentuées sur la courbe de cryoscopie que sur les autres courbes.

INDICES DE RÉFRACTION

Toutes les solutions précédentes ont été étudiées au point de vue de la réfraction.

Pour chaque solution, les indices ont été déterminés à la même température que la densité.

Dans les tableaux suivants :

A désigne le coefficient de la formule de Cauchy réduite à deux termes : $n = A + \frac{B}{\lambda^2}$

n_0 l'indice de l'eau à 20° $n_0 = 1,3334$.

C le poids d'acide + le poids de sel contenu dans 100 cm³ C = 2 grs, 50 + p.

ACIDE TARTRIQUE ET MOLYBDATE DE SODIUM

POIDS DE MOLYBDATE POUR 100 CM ³ p	DENSITÉS D	INDICES			POUVOIR DISPERSIF $\frac{n_r - n_c}{n_d - 1}$	$\frac{n_d - 1}{D}$	$\frac{n^2_d - 1}{(n^2_d + 2)D}$	$\left(\frac{A-1}{D}\right)$	$\frac{n_d - n_o}{C}$
		n _r	n _c	n _d					
0 gr.	1,01	1,3414	1,3354	1,3370	0,018	0,334	0,206	0,324	0,0014
0,168	1,0116	1,3410	1,3351	1,3374	0,017	0,333	0,206	0,324	0,0015
0,336	1,0118	1,3411	1,3352	1,3376	0,017	0,333	0,205	0,324	0,0015
0,672	1,0135	1,3419	1,3359	1,3382	0,017	0,333	0,205	0,324	0,0015
1,008	1,0149	1,3420	1,3360	1,3386	0,017	0,333	0,205	0,324	0,0015
1,344	1,0186	1,3422	1,3361	1,3389	0,018	0,332	0,204	0,322	0,0014
1,680	1,0200	1,3430	1,3368	1,3394	0,018	0,332	0,204	0,322	0,0015
2,016	1,0250	1,3447	1,3383	1,3408	0,018	0,332	0,204	0,322	0,0015
2,352	1,0270	1,3448	1,3384	1,3409	0,018	0,332	0,204	0,322	0,0015
2,688	1,0290	1,3449	1,3387	1,3410	0,018	0,331	0,204	0,322	0,0015
3,024	1,0310	1,3455	1,3391	1,3415	0,018	0,331	0,204	0,322	0,0015
3,360	1,0330	1,3458	1,3394	1,3420	0,018	0,330	0,204	0,322	0,0015
3,698	1,0350	1,3464	1,3399	1,3425	0,018	0,330	0,204	0,322	0,0015
4,032	1,0380	1,3472	1,3409	1,3428	0,018	0,330	0,204	0,322	0,0014
4,374	1,0390	1,3473	1,3410	1,3430	0,018	0,330	0,204	0,322	0,0015
4,706	1,0410	1,3474	1,3411	1,3432	0,018	0,330	0,204	0,321	0,0015
5,042	1,0430	1,3478	1,3417	1,3438	0,018	0,330	0,204	0,321	0,0015

ACIDE TARTRIQUE ET MOLYBDATE D'AMMONIUM

POIDS DE MOLYBDATE POUR 100 CM ³ p	DENSITÉS D	INDICES			POUVOIR DISPERSIF $\frac{n_F - n_C}{n_D - 1}$	$\frac{n_d - 1}{D}$	$\frac{n^2_d - 1}{(n^2_d + 2)D}$	$\left(\frac{A - 1}{D}\right)$	$\frac{n_d - n_o}{C}$
		n _F	n _C	n _D					
0 gr.	1,01	1,3414	1,3354	1,3370	0,018	0,334	0,206	0,324	0,0014
0,0402	1,011	1,3417	1,3357	1,3372	0,018	0,333	0,205	0,324	0,0015
0,0805	1,0113	1,3418	1,3358	1,3373	0,018	0,333	0,205	0,324	0,0015
0,061	1,012	1,3419	1,3359	1,3374	0,018	0,333	0,205	0,324	0,0015
0,2415	1,0124	1,3420	1,3360	1,3375	0,018	0,333	0,205	0,324	0,0015
0,322	1,0133	1,3421	1,3361	1,3376	0,018	0,333	0,205	0,324	0,0015
0,482	1,0136	1,3422	1,3362	1,3378	0,018	0,333	0,205	0,324	0,0015
0,644	1,0148	1,3423	1,3363	1,3381	0,018	0,333	0,205	0,323	0,0015
0,965	1,0172	1,3426	1,3365	1,3387	0,018	0,333	0,205	0,323	0,0015
1,288	1,0194	1,3434	1,3372	1,3394	0,018	0,333	0,205	0,323	0,0015
1,931	1,0240	1,3439	1,3375	1,3397	0,018	0,332	0,204	0,323	0,0015
2,575	1,0280	1,3460	1,3396	1,3417	0,018	0,332	0,204	0,322	0,0016
3,8625	1,0370	1,3489	1,3425	1,3437	0,018	0,331	0,204	0,322	0,0016
5,150	1,0450	1,3518	1,3452	1,3464	0,018	0,331	0,204	0,321	0,0016
6,4375	1,0528	1,3536	1,3467	1,3483	0,019	0,331	0,203	0,320	0,0016
6,866	1,0563	1,3543	1,3473	1,3489	0,019	0,330	0,203	0,320	0,0016
7,725	1,0610	1,3555	1,3486	1,3502	0,019	0,330	0,203	0,320	0,0016
9,0125	1,0690	1,3574	1,3508	1,3523	0,019	0,330	0,202	0,320	0,0016
10,300	1,080	1,3585	1,3514	1,3541	0,019	0,329	0,201	0,317	0,0016
15,450	1,110	1,3665	1,3589	1,3617	0,020	0,325	0,200	0,315	0,0016
20,600	1,148	1,3756	1,3678	1,3696	0,021	0,322	0,199	0,312	0,0016

ACIDE TARTRIQUE ET MOLYBDATE DE MAGNÉSIUM

POIDS DE MOLYBDATE POUR 100 CM ³	DENSITÉS	INDICES			POUVOIR DISPERSIF $\frac{n_r - n_c}{n_d - 1}$	$\frac{n_d - 1}{D}$	$\frac{n^2_d - 1}{(n^2_d + 2)D}$	$\left(\frac{A - 1}{D}\right)$	$\frac{n_d - n_o}{C}$
		n _r	n _c	n _d					
0 gr.	1,01	1,3425	1,3366	1,3385	0,017	0,334	0,207	0,326	0,0018
0,0952	1,0107	1,3427	1,3369	1,3387	0,017	0,334	0,206	0,326	0,0018
0,3812	1,0125	1,3431	1,3373	1,3392	0,017	0,334	0,206	0,325	0,0018
0,7624	1,0146	1,3435	1,3377	1,3395	0,017	0,334	0,206	0,325	0,0018
1,1438	1,0171	1,3442	1,3383	1,3401	0,017	0,334	0,206	0,325	0,0018
1,5250	1,0193	1,3447	1,3386	1,3406	0,017	0,334	0,206	0,325	0,0017
1,9062	1,0218	1,3454	1,3394	1,3413	0,017	0,334	0,205	0,325	0,0017
2,2876	1,0238	1,3459	1,3399	1,3418	0,017	0,333	0,205	0,325	0,0017
2,6688	1,0262	1,3464	1,3407	1,3424	0,017	0,333	0,205	0,325	0,0017
3,050	1,0285	1,3471	1,3412	1,3430	0,017	0,333	0,205	0,325	0,0017
3,4312	1,0308	1,3476	1,3416	1,3434	0,017	0,333	0,205	0,325	0,0017
3,8126	1,0331	1,3483	1,3422	1,3440	0,017	0,333	0,205	0,324	0,0016
4,1938	1,0354	1,3488	1,3427	1,3446	0,017	0,333	0,205	0,323	0,0016
4,5844	1,0378	1,3490	1,3429	1,3449	0,017	0,332	0,204	0,323	0,0016
4,975	1,0389	1,3494	1,3433	1,3452	0,017	0,332	0,204	0,323	0,0016
4,7656	1,0394	1,3496	1,3435	1,3454	0,017	0,332	0,204	0,323	0,0016
4,9562	1,040	1,3498	1,3437	1,3456	0,017	0,332	0,204	0,323	0,0016
5,1468	1,041	1,3500	1,3439	1,3458	0,017	0,332	0,204	0,323	0,0016
5,3376	1,042	1,3503	1,3441	1,3460	0,017	0,332	0,204	0,323	0,0016
5,5282	1,043	1,3505	1,3444	1,3462	0,017	0,332	0,204	0,323	0,0016
5,7188	1,044	1,3508	1,3446	1,3465	0,017	0,332	0,204	0,322	0,0016
6,8626	1,051	1,3519	1,3462	1,3481	0,017	0,331	0,204	0,322	0,0015
8,0062	1,058	1,3528	1,3464	1,3496	0,017	0,330	0,203	0,320	0,0015

ACICE TARTRIQUE ET MOLYBDATE DE LITHIUM

POIDS DE MOLYBDATE POUR 100 CM ³ p	DENSITÉS D	INDICES			POUVOIR DISPERSIF $\frac{n_F - n_C}{n_d - 1}$	$\frac{n_d - 1}{D}$	$\frac{n^2_d - 1}{(n^2_d + 2) D}$	$\left(\frac{A - 1}{D}\right)$	$\left(\frac{n - n_0}{C}\right)$
		n _F	n _C	n _d					
0 gr.	1,01	1,3414	1,3354	1,3370	0,017	0,334	0,206	0,324	0,0017
0,0812	1,0110	1,3415	1,3356	1,3384	0,017	0,334	0,206	0,325	0,0018
0,3250	1,0130	1,3428	1,3368	1,3387	0,017	0,334	0,206	0,325	0,0017
0,6500	1,0145	1,3437	1,3378	1,3397	0,017	0,334	0,206	0,325	0,0019
0,9750	1,0180	1,3444	1,3386	1,3405	0,017	0,334	0,206	0,325	0,0019
1,3000	1,0210	1,3450	1,3392	1,3410	0,017	0,334	0,206	0,325	0,0019
1,625	1,0228	1,3457	1,3397	1,3415	0,017	0,334	0,206	0,325	0,0019
1,7876	1,0245	1,3461	1,3401	1,3419	0,017	0,334	0,205	0,325	0,0019
1,950	1,0260	1,3462	1,3403	1,3420	0,017	0,333	0,205	0,325	0,0019
2,1124	1,0262	1,3464	1,3405	1,3424	0,017	0,333	0,205	0,324	0,0019
2,275	1,0286	1,3470	1,3410	1,3429	0,017	0,333	0,205	0,324	0,0019
2,600	1,0300	1,3477	1,3416	1,3434	0,017	0,333	0,205	0,324	0,0019
2,9246	1,0333	1,3484	1,3423	1,3441	0,017	0,333	0,205	0,324	0,0019
3,250	1,036	1,3489	1,3427	1,3447	0,017	0,333	0,205	0,323	0,0019
3,575	1,038	1,3499	1,3435	1,3455	0,018	0,333	0,205	0,323	0,0019
3,7376	1,0395	1,3500	1,3437	1,3457	0,018	0,333	0,205	0,323	0,0019
3,900	1,0405	1,3504	1,3441	1,3460	0,018	0,332	0,204	0,323	0,0019
4,0626	1,0420	1,3505	1,3442	1,3461	0,018	0,332	0,204	0,323	0,0019
4,225	1,0435	1,3507	1,3445	1,3464	0,018	0,332	0,204	0,323	0,0019
4,550	1,0458	1,3515	1,3452	1,3471	0,018	0,332	0,204	0,323	0,0019
4,875	1,0500	1,3521	1,3458	1,3476	0,018	0,332	0,204	0,322	0,0019

ACIDE MALIQUE ET MOLYBDATE DE SODIUM

POIDS DE MOLYBDATE POUR 60 CM ³ p	DENSITÉS D	INDICES			POUVOIR DISPERSIF $\frac{n_F - n_C}{n_d - 1}$	$\frac{n_d - 1}{D}$	$\frac{n^2_d - 1}{(n^2_d + 2)D}$	$\left(\frac{A - 1}{D}\right)$	$\left(\frac{n_d - n_o}{C}\right)_d$
		n _F	n _C	n _d					
0 gr.	1,0331	1,3490	1,3429	1,3460	0,018	0,335	0,206	0,324	0,0021
0,21	1,0343	1,3492	1,3431	1,3461	0,017	0,334	0,205	0,324	0,0021
0,42	1,0360	1,3500	1,3440	1,3466	0,017	0,334	0,205	0,324	0,0021
0,84	1,0420	1,3509	1,3449	1,3475	0,017	0,333	0,205	0,323	0,0021
1,68	1,0520	1,3532	1,3471	1,3497	0,017	0,332	0,204	0,322	0,0022
2,521	1,062	1,3556	1,3493	1,3521	0,017	0,331	0,203	0,321	0,0022
3,361	1,071	1,3574	1,3509	1,3537	0,018	0,330	0,202	0,320	0,0022
4,201	1,081	1,3598	1,3532	1,3560	0,018	0,329	0,202	0,320	0,0022
5,0415	1,092	1,3619	1,3550	1,3579	0,019	0,327	0,201	0,318	0,0022
5,8815	1,102	1,3643	1,3575	1,3603	0,019	0,327	0,200	0,317	0,0023
6,722	1,112	1,3660	1,3586	1,3624	0,020	0,326	0,200	0,315	0,0023
7,5625	1,122	1,3680	1,3608	1,3644	0,020	0,325	0,198	0,314	0,0023
8,402	1,132	1,3703	1,3629	1,3666	0,020	0,324	0,198	0,313	0,0023
9,242	1,142	1,3723	1,3649	1,3685	0,020	0,323	0,197	0,311	0,0023
10,0835	1,151	1,3744	1,3669	1,3705	0,020	0,322	0,197	0,311	0,0023
10,9235	1,162	1,3763	1,3688	1,3725	0,020	0,321	0,196	0,309	0,0023
11,7635	1,171	1,3784	1,3706	1,3744	0,020	0,319	0,196	0,309	0,0023

ACIDE MALIQUE ET MOLYBDATE D'AMMONIUM

POIDS DE MOLYBDATE POUR 100 CM ³	DENSITÉS	INDICES			POUVOIR DISPERSIF	$\frac{n_d - 1}{D}$	$\frac{n^2_d - 1}{(n^2_d + 2)D}$	$\left(\frac{A - 1}{D}\right)$	$\left(\frac{n_d - n_o}{C}\right)_d$
		n_f	n_c	n_d					
0 gr.	1,0331	1,3490	1,3429	1,3460	0,018	0,335	0,206	0,324	0,0022
0,067	1,0340	1,3492	1,3430	1,3462	0,018	0,334	0,206	0,324	0,0022
0,268	1,0361	1,3498	1,3434	1,3465	0,018	0,334	0,205	0,324	0,0022
0,9535	1,0426	1,3525	1,3462	1,3489	0,018	0,334	0,205	0,324	0,0023
1,4305	1,0490	1,3539	1,3476	1,3503	0,018	0,334	0,205	0,324	0,0023
2,146	1,0577	1,3561	1,3496	1,3524	0,018	0,333	0,205	0,323	0,0024
2,575	1,0627	1,3574	1,3509	1,3537	0,018	0,333	0,204	0,322	0,0024
2,861	1,0666	1,3585	1,3519	1,3547	0,018	0,333	0,204	0,322	0,0024
3,219	1,0695	1,3593	1,3527	1,3554	0,018	0,333	0,204	0,322	0,0024
3,6785	1,0720	1,3610	1,3542	1,3569	0,018	0,333	0,204	0,322	0,0025
3,9615	1,0777	1,3616	1,3548	1,3577	0,019	0,332	0,204	0,322	0,0025
4,682	1,0872	1,3638	1,3568	1,3598	0,019	0,331	0,203	0,320	0,0025
5,150	1,0914	1,3650	1,3580	1,3609	0,019	0,331	0,203	0,320	0,0025
5,722	1,0978	1,3668	1,3597	1,3627	0,019	0,331	0,202	0,320	0,0025
6,4375	1,1051	1,3689	1,3616	1,3644	0,019	0,331	0,202	0,319	0,0025
7,510	1,118	1,3720	1,3645	1,3674	0,020	0,329	0,202	0,318	0,0025
8,583	1,127	1,3745	1,3669	1,3697	0,020	0,329	0,201	0,318	0,0025

Les tableaux relatifs aux indices de réfraction montrent que pour les solutions étudiées :

1° le pouvoir réfringent spécifique défini soit par $\frac{n-1}{D}$ (Gladstone), soit par $\frac{n^2-1}{(n^2+2)D}$ (Lorentz), soit par $\frac{A-1}{D}$ (Wülner) est sensiblement constant et indépendant de la concentration.

2° le rapport $\frac{n-n_0}{C}$ est à peu près constant; ce rapport augmente pour les sels de sodium, d'ammonium et de lithium (sels monovalents) et diminue pour le sel de magnésium (sel bivalent) à mesure que la quantité de sel contenue dans la solution augmente.

Si l'on construit les courbes $n=f(p)$: n étant l'indice de réfraction de la solution et p le poids de molybdate contenu dans la solution, on n'obtient pas de discontinuité indiquant la formation de composés comme l'indiquent les courbes de rotation et de cryoscopie; l'aspect des courbes, sensiblement rectilignes, semble indiquer qu'il y a proportionnalité entre la variation d'indice et la variation de poids du sel dissous.

Pulfrich ⁽¹⁾ a établi une relation entre la concentration du volume et le pouvoir réfringent des mélanges liquides. Deux solutions contenant l'une un poids p_1 de substance dissoute dans un volume déterminé de dissolvant, l'autre un poids p_2 de substance dissoute dans le même volume de dissolvant, d_1 et d_2 désignant les densités respectives de ces solutions, posons :

$$v_1 = \frac{p_1}{d_1}$$
$$v_2 = \frac{p_2}{d_2}$$

(1) *Zeitschrift für physikalische chemie*, T. IV, 1889, p. 561.

D_v étant la densité qu'aurait le mélange s'il se formait sans changement de volume, on a :

$$D_v = d_1 + (d_2 - d_1) \frac{v_2}{v_1 + v_2}$$

D'autre part, soient c la contraction ou la dilatation rapportée à l'unité de volume et D la densité observée du mélange :

$$c = \frac{D - D_v}{D}$$

posons :

$$r = n - 1$$

n désignant l'indice de réfraction. On a pour les deux solutions :

$$r_1 = n_1 - 1$$

$$r_2 = n_2 - 1$$

Le pouvoir réfringent que l'on obtiendrait pour le mélange, si celui-ci se produisait sans variation de volume, serait :

$$R_v = r_1 + (r_2 - r_1) \frac{v_2}{v_1 + v_2}$$

Si l'on appelle *contraction du pouvoir réfringent* l'expression :

$$\frac{R - R_v}{R}$$

R désignant le pouvoir réfringent du mélange on a :

$$\frac{R - R_v}{R} = q \frac{D - D_v}{D} = q c$$

Des recherches faites sur cette relation, il résultait que le facteur de proportionnalité q est toujours positif.

M. Van Aubel ⁽¹⁾ a examiné le cas d'un mélange à volumes égaux d'une solution d'heptamolybdate d'ammonium avec une solution d'acide tartrique et a obtenu pour q une valeur négative.

(1) Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, 1910, N° 4, p. 210.

Des solutions répondant à celles de M. Van Aubel et contenant : l'une 20 grammes de molybdate d'ammonium, l'autre 20 grammes d'acide tartrique pour 100 cm³ d'eau, m'ont également donné pour q une valeur négative.

Il ne faudrait cependant pas conclure de là que toutes les solutions des deux mêmes corps donne pour q une valeur négative : En effet, si nous prenons des concentrations différentes, nous trouvons :

a) Solution contenant 6 gr. 866 = p_1 de molybdate d'ammonium pour 100 cm³ d'eau.

$$\text{densité} \quad d_1 = 1,0465$$

$$v_1 = \frac{P_1}{d_1} = 6,56$$

$$n_b = 1,34434$$

$$r_1 = n_b - 1 = 0,34434$$

$$n_c = 1,34248$$

$$r'_1 = n_c - 1 = 0,34248$$

$$n_f = 1,34900$$

$$r''_1 = n_f - 1 = 0,34900$$

b) Solution contenant 2 gr. 50 d'acide tartrique pour 100 cm³ d'eau.

$$\text{densité} \quad d_2 = 1,0106$$

$$v_2 = \frac{P_2}{d_2} = 2,47$$

$$n_b = 1,33642$$

$$r_2 = n_b - 1 = 0,33642$$

$$n_c = 1,33474$$

$$r'_2 = n_c - 1 = 0,33474$$

$$n_f = 1,34085$$

$$r''_2 = n_f - 1 = 0,34085$$

d'où l'on déduit :

$$D_v = d_1 + (d_2 - d_1) \frac{v_2}{v_1 + v_2} = 1,033$$

et

$$R_v = r_1 + (r_2 - r_1) \frac{v_2}{v_1 + v_2} = 0,34137$$

$$R'_v = r'_1 + (r'_2 - r'_1) \frac{v_2}{v_1 + v_2} = 0,33957$$

$$R''_v = r''_1 + (r''_2 - r''_1) \frac{v_2}{v_1 + v_2} = 0,34594$$

En mélangeant 60 cm³ de chacune de ces deux solutions, on obtient les résultats suivants :

$$D = 1,0282$$

$$\begin{array}{ll} n_b = 1,34065 & R_b = 0,34065 \\ n_c = 1,33886 & R_c = 0,33886 \\ n_f = 1,34520 & R_f = 0,34520 \end{array}$$

On voit que l'on a :

$$D < D_v$$

$$R < R_v$$

Il en résulte que le facteur de proportionnalité q est positif.

Que donnent les autres molybdates ? le molybdate de sodium, par exemple ?

J'ai étudié les 2 groupes de solutions suivantes :

- 1^{er} groupe : { Solution contenant 2 gr. 50 de molybdate de sodium pour 100 cm³ d'eau.
Solution contenant 2 gr. 50 d'acide tartrique pour 100 cm³ d'eau.
- 2^{me} groupe : { Solution contenant 4 gr. 032 de molybdate de sodium pour 100 cm³ d'eau.
Solution contenant 2 gr. 50 d'acide tartrique pour 100 cm³ d'eau.

Les déterminations faites pour ces deux groupes à la température de 15° m'ont donné pour le coefficient q des valeurs positives.

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE ET DE LA CONCENTRATION

On sait que le degré de dissociation dans les électrolytes est fonction de la température et de la dilution, il y a donc lieu de se demander si les discontinuités que nous avons décelées dans nos études précédentes s'observent encore quand la température croît et quand on dilue les solutions.

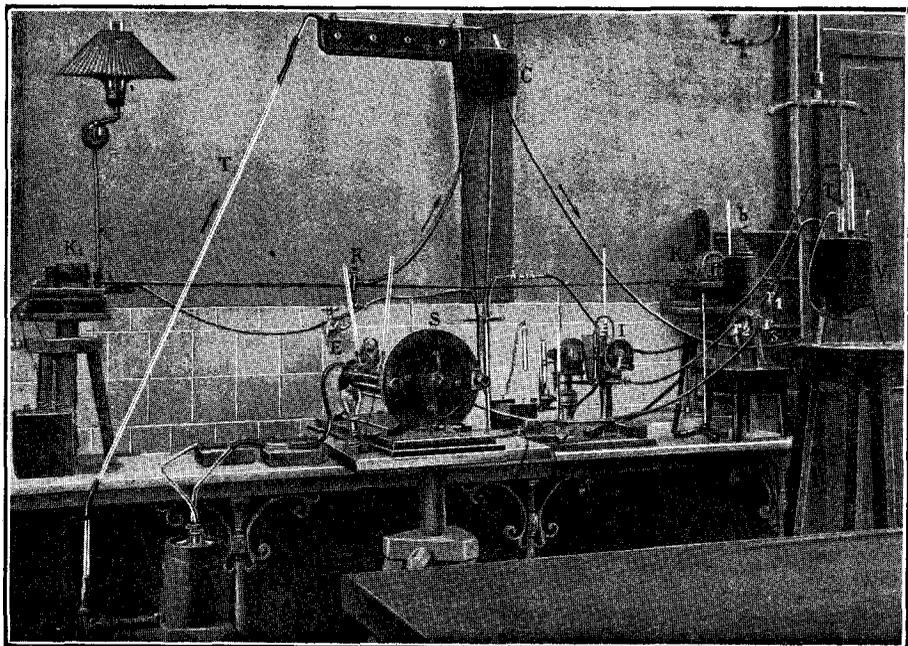
Nous avons refait les mesures de *densités*, *résistances*, *rotations* et *indices de réfraction* avec des solutions identiques à celles précédemment étudiées, mais en faisant varier la température ⁽¹⁾ en utilisant le dispositif suivant :

L'eau, prise à une conduite E munie d'un robinet à pointeau R, gagne un réservoir C, puis arrive dans un vase V_1 de 6 litres 1/2 de capacité, fermé et muni d'un thermomètre T_1 et d'un thermo-régulateur T_2 .

L'eau du vase V_1 peut être chauffée par une couronne de flammes de gaz ; de V_1 l'eau peut aller soit dans le vase V_2 , soit dans le réfractomètre I, soit dans les tubes du saccharimètre S, ou encore se rendre simultanément dans ces différents appareils pour se déverser dans le flacon F. L'eau

(1) Dans la plupart de nos expériences les températures extrêmes ont été 15° et 50° ; cependant dans les cas du molybdate de sodium et d'ammonium la température la plus élevée a atteint 90°.

de ce flacon est renvoyée dans le réservoir C par l'intermédiaire d'une petite pompe centrifuge actionnée par un moteur électrique. De cette façon, le robinet à pointeau R étant fermé, on peut faire circuler la même eau dans les différents appareils et obtenir une température bien constante à $1/10$ de degré près pendant 20 à 30 minutes ⁽¹⁾.



Dans le vase V_2 , on peut placer : 1° l'éprouvette utilisée dans la détermination des densités par la balance aréothermique (balance que l'on voit en b sur la figure); 2° un petit support avec rebord sur lequel on peut poser d'une façon stable le vase électrolytique.

Après s'être assuré que la température reste rigoureusement constante, on procède aux mesures.

⁽¹⁾ R. Paillot. *Obtention des températures constantes*: Thèse de Doctorat, 1901, p. 36.

RÉSISTANCES ET CONDUCTIBILITÉS SPÉCIFIQUES

ACIDE TARTRIQUE ET MOLYBDATE DE SODIUM

POIDS DE MOLYBDATE DE SODIUM	17°		22°		30°		40°		50°	
	Résistances	Conductibilités spécifiques								
0 gr.	17 ⁰⁰ 09	403×10 ⁻⁵	15 ⁰⁰ 48	445×10 ⁻⁵	13 ⁰⁰ 51	510×10 ⁻⁵	11 ⁰⁰ 85	582×10 ⁻⁵	10 ⁰⁰ 65	647×10 ⁻⁵
0,336	13,30	518 —	12,39	556 —	10,24	673 —	9,19	750 —	8,08	853 —
1,008	9,28	743 —	8,50	811 —	7,33	941 —	6,22	1109 —	5,47	1261 —
1,680	7,83	881 —	7,19	959 —	6,28	1098 —	5,25	1314 —	4,51	1529 —
2,016	7,43	928 —	6,79	1016 —	5,72	1206 —	4,80	1437 —	3,94	1751 —
2,352	7,09	973 —	6,45	1069 —	5,48	1259 —	4,55	1516 —	3,86	1787 —
3,024	6,93	995 —	6,05	1140 —	5,16	1337 —	4,29	1608 —	3,50	1971 —
3,696	6,87	1004 —	5,90	1169 —	4,99	1382 —	3,89	1773 —	3,16	2183 —
4,032	6,75	1022 —	5,80	1189 —	4,80	1437 —	3,75	1840 —	2,98	2305 —
4,368	5,80	1189 —	4,95	1390 —	4,15	1660 —	3,25	2120 —	2,59	2664 —
4,704	5,18	1332 —	4,47	1543 —	3,59	1922 —	2,85	2421 —	2,26	3053 —
5,376	4,18	1650 —	3,60	1916 —	2,90	2379 —	2,33	2961 —	1,90	3631 —
6,048	3,42	2017 —	3,00	2300 —	2,47	2793 —	2,03	3399 —	1,61	4278 —

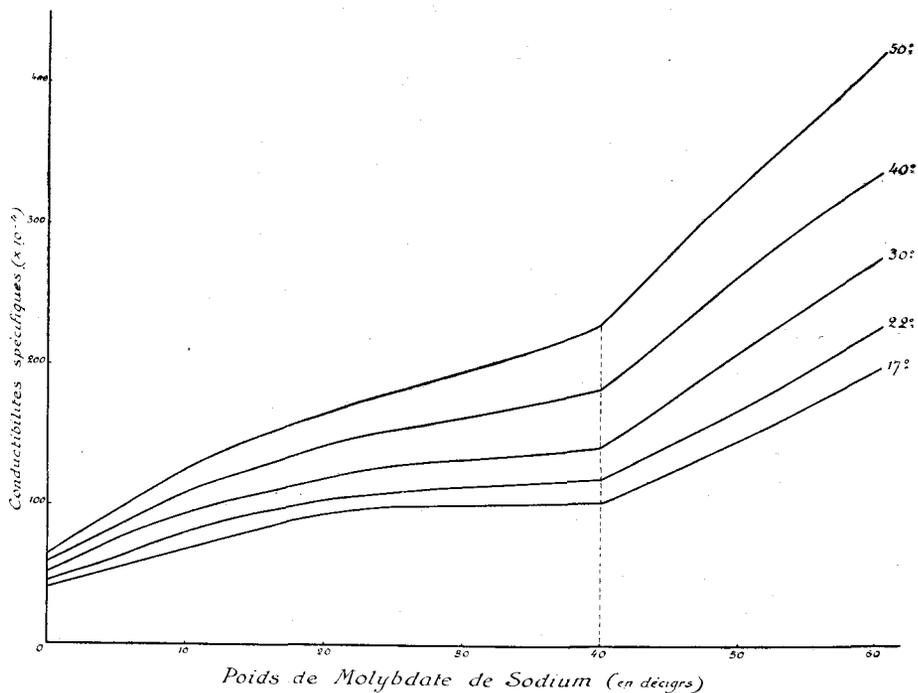


FIG. 12

RÉSISTANCES

POIDS DE MOLYBDATE DE SODIUM	17°	22°	30°	40°	50°	70°	80°	90°
3,696	6,87	5,90	4,99	3,89	3,16	2,23	1,82	1,65
4,032	6,75	5,80	4,80	3,75	2,98	2,13	1,71	1,55
4,368	5,50	4,75	3,80	2,95	2,37	1,69	1,40	1,33

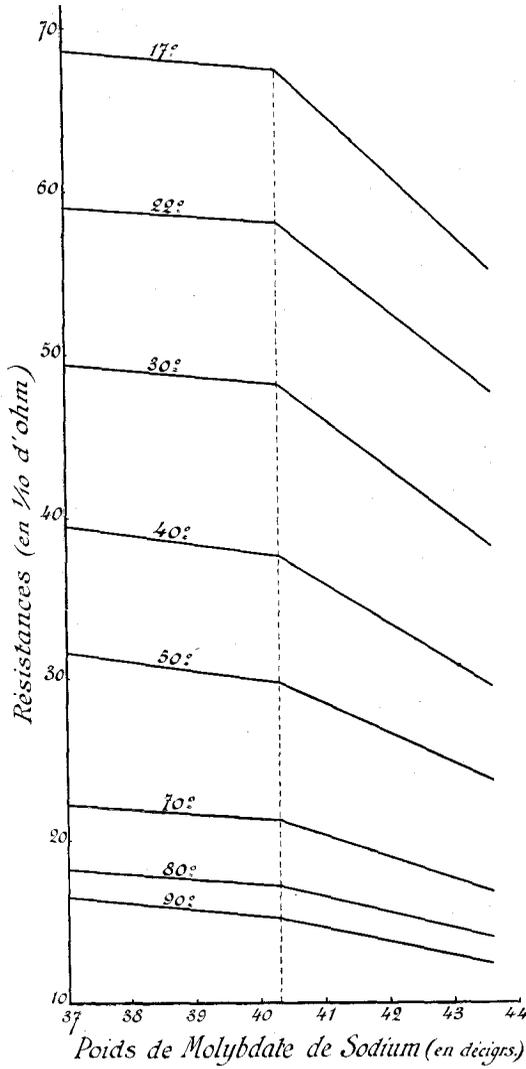


FIG. 13

L'aspect des courbes (fig. 12 et 13) traduisant les résultats obtenus montre que la discontinuité est d'autant moins accentuée que la température est plus élevée.

ROTATIONS ET POUVOIRS ROTATOIRES SPÉCIFIQUES

ACIDE TARTRIQUE ET MOLYBDATE DE SODIUM

POIDS DE MOLYBDATE DE SODIUM	17°		22°		30°		40°		50°	
	Rotations en degrés et centièmes de degré	Pouvoirs rotatoires spécifiques								
0 gr.	0°35	14°	0°43	17°20	0°53	21°20	0°65	26°00	0°70	28°00
0,336	1°13	45°	1°21	48°40	1°31	52°40	1°43	57°20	1°56	62°40
1,008	3°05	122°	3°12	124°80	3°20	128°00	3°30	132°00	3°40	136°00
1,680	5°00	200°	5°07	202°80	5°15	206°00	5°25	210°00	5°35	214°00
2,016	5°91	236°40	5°98	239°20	6°06	242°40	6°16	246°40	6°26	250°40
2,352	7°05	282°	7°12	284°80	7°20	288°00	7°30	292°00	7°40	296°00
3,024	9°20	368°	9°27	370°80	9°35	374°00	9°45	378°00	9°55	382°00
3,696	11°40	456°	11°47	458°80	11°55	462°00	11°65	466°00	11°75	470°00
4,032	12°60	504°	12°67	506°80	12°75	510°00	12°85	514°00	12°95	518°00
4,368	11°94	477°60	12°01	480°40	12°09	483°60	12°19	487°60	12°29	491°60
4,704	11°80	472°	11°87	474°80	11°96	478°40	12°05	482°00	12°14	485°60
5,376	11°70	468°	11°78	471°20	11°87	474°80	11°96	478°40	12°05	482°00
6,048	11°62	464°80	11°71	468°40	11°80	472°00	11°90	476°00	11°99	479°60

INDICES DE RÉFRACTION

ACIDE TARTRIQUE ET MOLYBDATE DE SODIUM

POIDS DE MOLYBDATE DE SODIUM	17°			22°			30°			40°			50°		
	n _c	n _D	n _F	n _c	n _D	n _F	n _c	n _D	n _F	n _c	n _D	n _F	n _c	n _D	n _F
	0 gr.	1,3334	1,3345	1,3396	1,3331	1,3342	1,3392	1,3322	1,3333	1,3383	1,3309	1,3320	1,3369	1,3294	1,3304
0,336	1,3341	1,3351	1,3403	1,3337	1,3348	1,3398	1,3327	1,3338	1,3389	1,3315	1,3325	1,3374	1,3299	1,3310	1,3359
1,008	1,3349	1,3360	1,3412	1,3345	1,3356	1,3407	1,3337	1,3348	1,3398	1,3325	1,3336	1,3384	1,3309	1,3321	1,3370
1,680	1,3360	1,3371	1,3422	1,3355	1,3366	1,3418	1,3346	1,3357	1,3407	1,3335	1,3346	1,3394	1,3318	1,3330	1,3380
2,016	1,3365	1,3376	1,3428	1,3361	1,3372	1,3424	1,3354	1,3365	1,3415	1,3341	1,3352	1,3400	1,3323	1,3336	1,3386
2,352	1,3369	1,3380	1,3432	1,3365	1,3376	1,3428	1,3360	1,3371	1,3421	1,3346	1,3356	1,3405	1,3331	1,3344	1,3394
3,024	1,3379	1,3390	1,3440	1,3374	1,3386	1,3437	1,3367	1,3377	1,3428	1,3356	1,3366	1,3415	1,3340	1,3352	1,3402
3,696	1,3388	1,3401	1,3450	1,3384	1,3396	1,3447	1,3378	1,3388	1,3439	1,3365	1,3376	1,3425	1,3351	1,3364	1,3414
4,032	1,3395	1,3406	1,3458	1,3391	1,3402	1,3455	1,3382	1,3394	1,3444	1,3369	1,3381	1,3430	1,3356	1,3368	1,3421
4,368	1,3400	1,3410	1,3464	1,3397	1,3406	1,3461	1,3388	1,3398	1,3450	1,3376	1,3387	1,3438	1,3363	1,3374	1,3429
4,704	1,3407	1,3417	1,3471	1,3402	1,3412	1,3467	1,3394	1,3404	1,3456	1,3381	1,3392	1,3444	1,3368	1,3379	1,3435
5,376	1,3414	1,3426	1,3479	1,3410	1,3421	1,3474	1,3402	1,3413	1,3464	1,3391	1,3402	1,3455	1,3385	1,3396	1,3450
6,048	1,3424	1,3435	1,3488	1,3419	1,3430	3,3483	1,3411	1,3422	1,3473	1,3399	1,3412	1,3464	1,3389	1,3402	1,3455

Des tableaux relatifs aux indices de réfraction, on peut déduire le suivant relatif aux dispersions :

TEMPÉRATURES	POIDS DE MOLYBDATE DE SODIUM	DISPERSIONS	
		D — C	F — D
17°	0 gr.	0,0011	0,0051
	0,336	0,0010	0,0052
	2,016	0,0011	0,0052
	4,032	0,0011	0,0052
22°	0	0,0011	0,0050
	0,336	0,0011	0,0050
	2,016	0,0011	0,0052
	4,032	0,0011	0,0053
30°	0	0,0011	0,0050
	0,336	0,0011	0,0051
	2,016	0,0011	0,0050
	4,032	0,0012	0,0050
40°	0	0,0011	0,0049
	0,336	0,0010	0,0049
	2,016	0,0011	0,0048
	4,032	0,0012	0,0049
50°	0	0,0010	0,0049
	0,366	0,0011	0,0049
	2,016	0,0013	0,0050
	4,032	0,0012	0,0053

On peut, des résultats obtenus, conclure que la dispersion ne varie pas sensiblement avec la température, alors que l'indice varie avec la température.

De la même façon, nous avons étudié l'influence de la température sur les propriétés physiques des solutions d'acide tartrique et de molybdate d'ammonium.

ACIDE TARTRIQUE ET MOLYBDATE D'AMMONIUM

POIDS DE MOLYBDATE D'AMMONIUM	15°		20°		30°		40°		50°	
	Résistances	Conductibilités spécifiques	Résistances	Conductibilités spécifiques	Résistances	Conductibilités spécifiques	Résistances	Conductibilités spécifiques	Résistances	Conductibilités spécifiques
0 gr.	17 ⁰⁰	405×10 ⁻⁵	14 ⁰⁰ 72	469×10 ⁻⁵	12 ⁰⁰ 65	545×10 ⁻⁵	10 ⁰⁰ 93	631×10 ⁻⁵	9 ⁰⁰ 91	696×10 ⁻⁵
0,0805	12,79	539 —	11,34	608 —	9,64	715 —	8,58	804 —	7,58	910 —
0,161	10,31	669 —	9,42	732 —	8,08	854 —	7,55	913 —	6,44	1071 —
0,644	4,68	1474 ⁰⁰ —	4,33	1593 —	3,81	1811 —	3,51	1965 —	3,17	2176 —
1,931	3,18	2169 —	2,94	2347 —	2,67	2584 —	2,40	2875 —	2,18	3165 —
2,575	3,23	2136 —	3,07	2247 —	2,68	2574 —	2,36	2923 —	2,18	3165 —
3,8625	3,44	2017 —	3,11	2218 —	2,71	2546 —	2,32	2974 —	2,06	3349 —
5,150	3,70	1830 —	3,26	2097 —	2,72	2536 —	2,28	3026 —	1,96	3520 —
6,4375	3,92	1760 —	3,41	2023 —	2,73	2527 —	2,24	3080 —	1,87	3689 —
6,866	3,98	1733 —	3,45	2000 —	2,74	2518 —	2,23	3094 —	1,85	3729 —
7,725	3,74	1845 —	3,31	2084 —	2,61	2643 —	2,12	3254 —	1,76	3920 —
9,0125	3,40	2029 —	3,03	2277 —	2,39	2887 —	1,94	3556 —	1,61	4285 —
10,300	3,07	2247 —	2,68	2500 —	2,14	3224 —	1,77	3898 —	1,47	4693 —

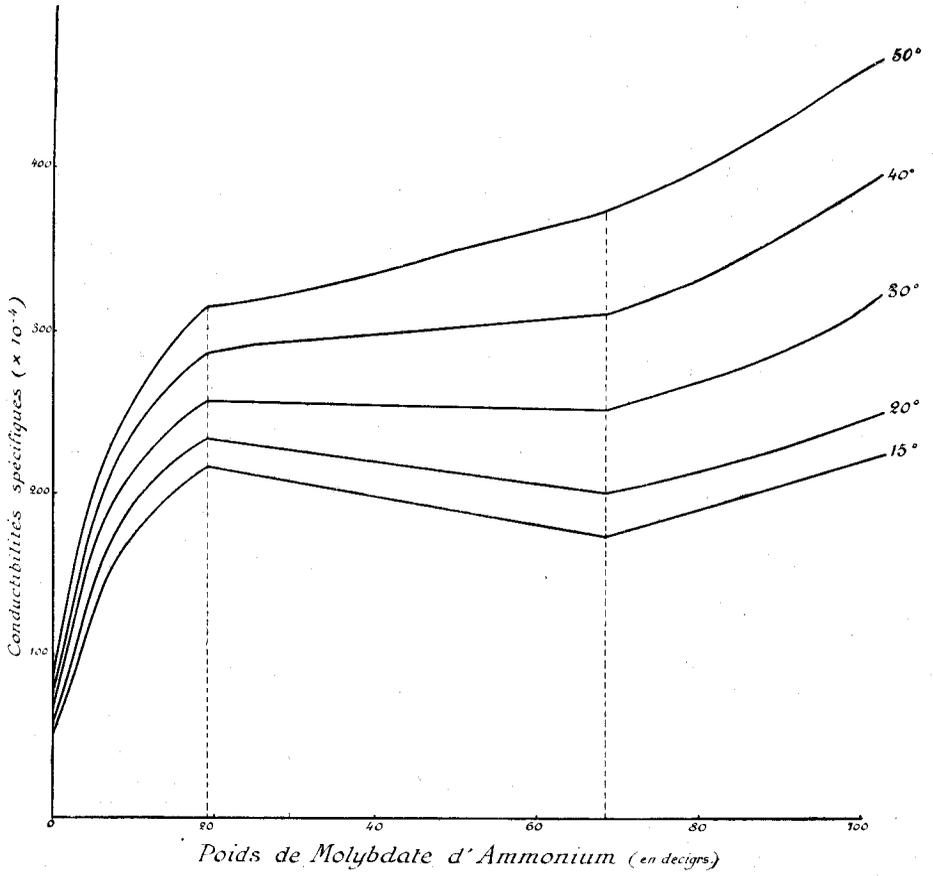


FIG. 14

RÉSISTANCES

POIDS DE MOLYBDATE D'AMMO- NIUM	15°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°
gr. 3,8625	3,44	3,11	2,71	2,32	2,06	1,83	1,65	1,52	1,44
5,150	3,70	3,26	2,72	2,28	1,96	1,71	1,51	1,37	1,26
6,4375	3,92	3,41	2,73	2,24	1,87	1,59	1,37	1,22	1,11
6,866	3,98	3,45	2,74	2,23	1,85	1,54	1,32	1,18	1,06
7,725	3,74	3,31	2,61	2,12	1,76	1,46	1,25	1,11	1,01
9,0125	3,40	3,03	2,39	1,94	1,61	1,36	1,14	1,00	0,90
10,300	3,07	2,68	2,14	1,77	1,47	1,23	1,04	0,92	0,82

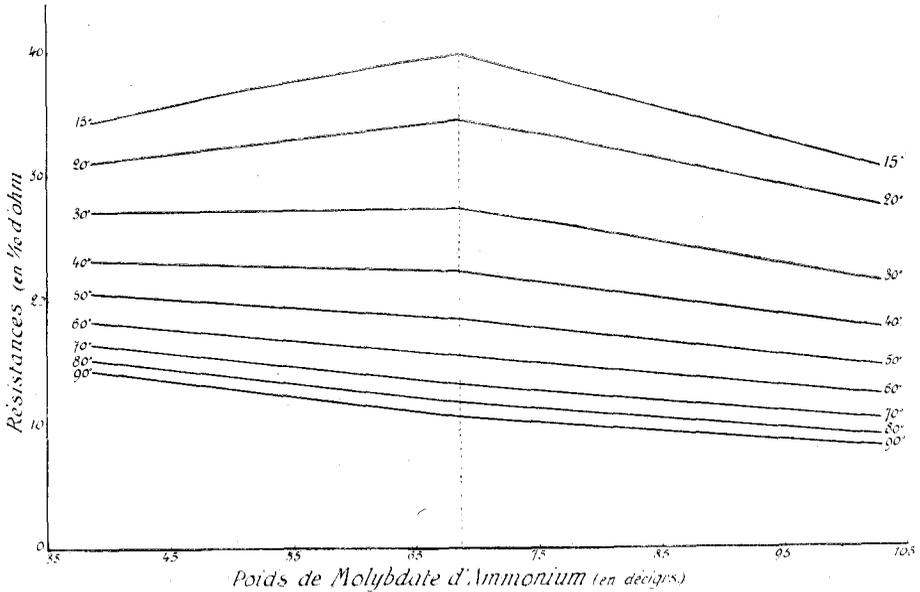


FIG. 15

ROTATIONS

ACIDE TARTRIQUE ET MOLYBDATE D'AMMONIUM

POIDS DE MOLYBDATE D'AMMO- NIUM	15°		20°		30°		40°		50°	
	Rotations en degrés et centièmes de degré	Pouvoirs rotatoires spécifiques								
0 gr.	0°38	15°2	0°47	18°8	0°53	21°2	0°65	26°	0°70	28°
0,0805	0°68	27°2	0°65	26°	0°60	24°	0°54	21°6	0°48	19°2
0,161	1°00	40°	0°95	38°	0°90	36°	0°84	33°6	0°78	31°2
0,644	2°77	110°8	2°72	108°8	2°67	106°8	2°61	104°4	2°55	102°
1,931	6°44	257°6	6°37	254°8	6°27	250°8	5°94	237°6	5°69	227°6
2,575	8°27	330°8	7°94	317°6	7°76	310°4	7°29	291°6	6°49	259°6
3,8625	12°35	494°	11°82	472°8	11°35	454°	10°26	410°4	9°61	384°4
5,150	16°20	648°	15°85	634°	15°13	605°2	12°72	508°8	11°45	458°
6,4375	18°07	722°8	17°45	698°	16°70	668°	13°93	557°2	12°80	516°
6,866	19°40	776°	18°84	753°6	17°50	700°	14°64	585°6	13°60	544°
7,725	19°34	773°6	18°72	748°8	16°97	678°8	14°25	570°	13°42	536°8
9,0125	19°28	771°2	18°52	740°8	16°70	668°	13°98	559°2	13°19	527°6
10,300	18°70	748°	18°	720°	16°20	648°	13°48	539°6	12°68	507°2

INDICES DE RÉFRACTION

ACIDE TARTRIQUE ET MOLYBDATE D'AMMONIUM

POIDS DE MOLYBDATE D'AMMONIUM	15°			20°			30°			40°			50°		
	n _c	n _D	n _F	n _c	n _D	n _F	n _c	n _D	n _F	n _c	n _D	n _F	n _c	n _D	n _F
0 gr.	1,3335	1,3347	1,3397	1,3333	1,3345	1,3395	1,3325	1,3337	1,3387	1,3315	1,3327	1,3377	1,3300	1,3312	1,3363
0,0805	1,3339	1,3351	1,3401	1,3337	1,3348	1,3398	1,3327	1,3339	1,3390	1,3317	1,3329	1,3380	1,3302	1,3314	1,3365
0,161	1,3347	1,3358	1,3408	1,3343	1,3355	1,3405	1,3331	1,3343	1,3394	1,3321	1,3333	1,3384	1,3303	1,3315	1,3367
0,644	1,3351	1,3362	1,3412	1,3347	1,3358	1,3408	1,3338	1,3350	1,3400	1,3325	1,3337	1,3388	1,3309	1,3321	1,3373
1,931	1,3375	1,3385	1,3435	1,3370	1,3380	1,3434	1,3361	1,3371	1,3422	1,3347	1,3360	1,3412	1,3334	1,3344	1,3397
2,575	1,3386	1,3396	1,3447	1,3382	1,3392	1,3444	1,3370	1,3382	1,3433	1,3361	1,3371	1,3424	1,3346	1,3357	1,3410
3,8625	1,3409	1,3420	1,3474	1,3404	1,3416	1,3469	1,3400	1,3408	1,3462	1,3384	1,3396	1,3449	1,3369	1,3380	1,3429
5,150	1,3435	1,3448	1,3498	1,3427	1,3440	1,3491	1,3422	1,3433	1,3484	1,3407	1,3420	1,3474	1,3393	1,3406	1,3456
6,4375	1,3454	1,3465	1,3523	1,3448	1,3457	1,3517	1,3436	1,3445	1,3503	1,3416	1,3430	1,3485	1,3410	1,3420	1,3471
6,866	1,3456	1,3469	1,3524	1,3454	1,3466	1,3520	1,3440	1,3452	1,3506	1,3427	1,3441	1,3495	1,3419	1,3431	1,3482
7,725	1,3462	1,3479	1,3532	1,3460	1,3472	1,3528	1,3452	1,3463	1,3514	1,3440	1,3452	1,3513	1,3429	1,3442	1,3494
9,0125	1,3477	1,3501	1,3552	1,3482	1,3495	1,3549	1,3471	1,3484	1,3532	1,3460	1,3472	1,3527	1,3449	1,3464	1,3516
10,300	1,3506	1,3523	1,3579	1,3506	1,3518	1,3568	1,3486	1,3505	1,3556	1,3482	1,3495	1,3544	1,3469	1,3483	1,3534

Des tableaux relatifs aux indices de réfraction, on peut tirer le suivant relatif aux dispersions :

TEMPÉRATURES	POIDS DE MOLYBDATE D'AMMONIUM	DISPERSIONS	
		D — C	F — D
15°	0 gr.	0,0012	0,0050
	0,161	0,0011	0,0050
	5,150	0,0013	0,0050
	6,866	0,0013	0,0055
20°	0	0,0012	0,0050
	0,161	0,0012	0,0050
	5,150	0,0013	0,0051
	6,866	0,0012	0,0054
30°	0	0,0012	0,0050
	0,161	0,0012	0,0051
	5,150	0,0011	0,0051
	6,866	0,0012	0,0054
40°	0	0,0012	0,0050
	0,161	0,0012	0,0051
	5,150	0,0013	0,0054
	6,866	0,0014	0,0054
50°	0	0,0012	0,0051
	0,161	0,0012	0,0052
	5,150	0,0013	0,0050
	6,866	0,0012	0,0051

Ces résultats indiquent que la dispersion ne varie pas sensiblement avec la température ; de plus, la dispersion est sensiblement la même pour le molybdate d'ammonium que pour le molybdate de sodium.

Sur les résultats obtenus, on peut faire les remarques suivantes :

Molybdate de sodium. — *Pour une solution donnée,* la résistance et l'indice de réfraction diminuent à mesure

que la température s'élève ; et la rotation augmente avec la température.

Pour une température déterminée, la résistance diminue lorsque la quantité de sel augmente ; la rotation augmente et passe par un maximum lorsque la solution contient 2^{gr}.50 d'acide tartrique et 4^{gr}.032 de molybdate de sodium ; l'indice de réfraction augmente avec la quantité de sel ajoutée.

Molybdate d'ammonium. — *Pour une solution donnée*, la résistance diminue à mesure que la température s'élève ; l'indice de réfraction diminue également à mesure que la température s'élève et la rotation diminue lorsque la température augmente.

Pour une température déterminée, la résistance diminue, passe par un minimum lorsque la solution contient 1^{gr}.931 de sel pour 2^{gr}.50 d'acide tartrique, puis augmente et passe par un maximum, lorsque la solution contient 1/3 molécule de sel pour 1 d'acide ; puis, la résistance diminue lorsque la quantité de sel augmente ; l'indice de réfraction augmente avec la proportion de sel.

Si l'on examine les courbes traduisant les variations des conductibilités spécifiques des solutions avec la température (fig. 12 et 14) il y a lieu de considérer :

- 1° *celles relatives au molybdate de sodium,*
- 2° *celles relatives au molybdate d'ammonium.*

Pour les premières, on remarque que les conductibilités spécifiques croissent constamment avec la concentration, quelle que soit la température, et qu'en outre la discontinuité présentée lorsque la solution renferme 1 molécule de sel pour 1 d'acide tend à disparaître à mesure que la température s'élève et qu'elle ne disparaît qu'au delà de 50°.

Pour les courbes relatives au molybdate d'ammonium, on constate : 1° Que les conductibilités croissent rapidement jusqu'à ce que la solution renferme 1^{gr} 931 de sel pour 2^{gr} 50 d'acide.

2° Pour les solutions contenant une quantité de sel comprise entre 1^{er} 931 et 6^{er} 866, les conductibilités diminuent, lorsque la concentration augmente, tant que la température ne dépasse pas 30° ; puis, les conductibilités croissent.

3° Lorsque la température est supérieure à 30°, les conductibilités croissent sans cesse avec la concentration, et la discontinuité présentée par les courbes précédentes pour la solution contenant 6^{er} 866 de sel pour 2^{er} 50 d'acide tend à disparaître à mesure que la température s'élève.

Quant aux courbes $n_d = f(p)$, n_d désignant l'indice de réfraction d'une solution relatif à la raie D et p le poids de molybdate que renferme la solution, elles ne semblent pas indiquer de discontinuité à aucune température, du moins en ce qui concerne le molybdate de sodium. Si l'on examine les courbes correspondant au molybdate d'ammonium, on voit une discontinuité s'accuser à partir de la solution qui contient 5^{er} 150 de sel et cesser à partir de la solution renfermant 7^{er} 725 de sel, de sorte que pour le molybdate d'ammonium les courbes $n = f(p)$, sans mettre en évidence d'une façon bien nette les composés qui se forment dans les solutions, présentent néanmoins une discontinuité indiquant simplement cette formation ou plutôt la non proportionnalité entre l'indice de la solution et le poids de molybdate qu'elle contient.

INFLUENCE DE LA CONCENTRATION

Pour deux températures toujours les mêmes : 15° et 30°, nous avons mesuré les conductibilités spécifiques avec des solutions de dilutions croissantes.

Nous prenions par exemple 2 gr 50 d'acide tartrique et des masses variables de molybdate de sodium, que nous dissolvions dans des volumes croissants d'eau : 50^{cm³}, 250^{cm³}, 500^{cm³}, 1000^{cm³}, 2000^{cm³}, 4000^{cm³}, 8000^{cm³}, 16000^{cm³}.

Nous avons obtenu les résultats suivants :

VOLUME 50 cm³

TEMPÉRATURE 15°						
Poids de Molybdate de sodium	0	3 gr.360	3 gr.698	4 gr.032	4 gr.374	4 gr. 06
Résistances	10 ⁰⁹⁴	3 ⁰⁵⁷	3 ⁰²⁷	2 ⁰⁸¹	1 ⁰⁴⁶	0 ⁰⁷⁵
Conductibilités spécifiques	$7,42 \times 10^{-3}$ =	22,7	24,8	28,9	55,6	108
TEMPÉRATURE 30°						
Poids de Molybdate de sodium	0	3 gr.360	3 gr.698	4 gr.032	4 gr.374	4 gr.706
Résistances	8 ⁰⁸⁵	2 ⁰⁴⁸	2 ⁰²²	2 ⁰⁰⁴	1 ⁰⁰⁶	0 ⁰⁵⁶
Conductibilités spécifiques	$9,1 \times 10^{-3}$ =	32,7	36,5	39,8	76,6	145

VOLUME 250 cm³

Poids de Molybdate de sodium	0 gr.	3 gr.360	3 gr.698	4 gr.032	4 gr.374	4 gr.706	
Résistances	25 ^o 23	13 ^o 20	12 ^o 9	12 ^o 3	11 ^o 1	9 ^o 8	} 15 ^o
Conductibilités spécifiques : 10 ⁻³	3,2	6,1	6,3	6,6	7,3	8,2	
Résistances	19,86	9,16	8,7	8,2	7,35	6,56	} 30 ^o
Conductibilités spécifiques : 10 ⁻³	4	8,9	9,3	9,9	11	12,3	

VOLUME 500 cm³

Poids de Molybdate de sodium	0 gr.	3 gr.360	3 gr.698	4 gr.032	4 gr.374	4 gr.706	
Résistances	36 ^o 67	21 ^o 35	20 ^o 1	19 ^o	17 ^o	15 ^o 3	} 15 ^o
Conductibilités spécifiques : 10 ⁻³	2,2	3,8	4	4,3	4,7	5,3	
Résistances	28,66	15,30	14,05	12,9	11,7	10,65	} 30 ^o
Conductibilités spécifiques : 10 ⁻³	2,8	5,3	5,7	6,3	6,9	7,6	

VOLUME 1000 cm³

TEMPÉRATURE 15°						
Poids de Molybdate de sodium	0 gr.	3 gr.360	3 gr.698	4 gr.032	4 gr.374	4 gr.706
Résistances	53 ⁰ 92	35 ⁰ 47	31 ⁰ 5	27 ⁰ 87	25 ⁰ 8	23 ⁰ 72
Conductibilités spécifiques	1,5×10 ⁻³ =	2,29	2,57	2,91	3,14	3,42
TEMPÉRATURE 30°						
Poids de Molybdate de sodium	0 gr.	3 gr.360	3 gr.698	4 gr.032	4 gr.374	4 gr.706
Résistances	42 ⁰ 16	24 ⁰ 40	22 ⁰	19 ⁰ 90	18 ⁰ 05	16 ⁰ 8
Conductibilités spécifiques	1,92×10 ⁻³ =	3,32	3,69	4,08	4,49	4,83

VOLUME 2000 cm³

TEMPÉRATURE 15°						
Poids de Molybdate de sodium	0 gr.	3 gr.360	3 gr.698	4 gr.032	4 gr.374	4 gr.706
Résistances	79 ⁰ 27	61 ⁰ 20	55 ⁰ 60	50 ⁰ 76	48 ⁰	45 ⁰ 61
Conductibilités spécifiques	1,02×10 ⁻³ =	1,32	1,46	1,60	1,69	1,78
TEMPÉRATURE 30°						
Poids de Molybdate de sodium	0 gr.	3 gr.360	3 gr.698	4 gr.032	4 gr.374	4 gr.706
Résistances	60 ⁰ 9	44 ⁰ 98	40 ⁰ 26	37 ⁰ 44	34 ⁰ 70	32 ⁰ 25
Conductibilités spécifiques	1,33×10 ⁻³ =	1,80	2,01	2,17	2,34	2,51

VOLUME 4.000 cm³

TEMPÉRATURE 15°						
Poids de Molybdate de sodium	0 gr.	3 gr.360	3 gr.698	4 gr.032	4 gr.374	4 gr.706
Résistances	128 ⁰⁰	117 ⁰⁰ 75	106 ⁰⁰	95 ⁰⁰ 09	86 ⁰⁰ 07	80 ⁰⁰
Conductibilités spécifiques	63×10^{-5} =	68,9	76,6	85,4	94,3	101
TEMPÉRATURE 30°						
Poids de Molybdate de sodium	0 gr.	3 gr.360	3 gr.698	4 gr.032	4 gr.374	4 gr.706
Résistances	99 ⁰⁰ 62	84 ⁰⁰ 02	75 ⁰⁰ 09	69 ⁰⁰ 23	64 ⁰⁰	60 ⁰⁰ 39
Conductibilités spécifiques	$81,5 \times 10^{-5}$ =	96,6	108	117	127	134

VOLUME 8 000 cm³

TEMPÉRATURE 15°						
Poids de Molybdate de sodium	0 gr.	3 gr.360	3 gr.698	4 gr.032	4 gr.374	4 gr.706
Résistances	206 ⁰⁰ 53	197 ⁰⁰ 43	189 ⁰⁰ 66	175 ⁰⁰ 96	160 ⁰⁰ 45	145 ⁰⁰ 82
Conductibilités spécifiques	$39,7 \times 10^{-5}$ =	41,1	42,8	46,1	50,6	55,6
TEMPÉRATURE 30°						
Poids de Molybdate de sodium	0 gr.	3 gr.360	3 gr.698	4 gr.032	4 gr.374	4 gr.706
Résistances	160 ⁰⁰ 59	149 ⁰⁰ 58	137 ⁰⁰ 84	126 ⁰⁰ 13	115 ⁰⁰ 04	105 ⁰⁰
Conductibilités spécifiques	$50,5 \times 10^{-5}$ =	54,2	58,9	64,3	70,5	77,3

VOLUME 16.000 cm³

TEMPÉRATURE 15°						
Poids de Molybdate de sodium	0 gr.	3 gr.360	3 gr.698	4 gr.032	4 gr.374	4 gr.706
Résistances	346 ⁰ 16	362 ⁰ 46	333 ⁰ 22	315 ⁰ 36	300 ⁰ 6	286 ⁰ 5
Conductibilités spécifiques	23,4×10 ⁻⁵ =	22,4	24,3	25,7	27	28,3
TEMPÉRATURE 30°						
Poids de Molybdate de sodium	0 gr.	3 gr.360	3 gr.698	4 gr.032	4 gr.374	4 gr.706
Résistances	268 ⁰ 07	259 ⁰ 1	241 ⁰ 3	230 ⁰ 5	220 ⁰	210 ⁰
Conductibilités spécifiques	30,2×10 ⁻⁵ =	31,3	33,6	35,2	36,9	38,6

En construisant les courbes⁽¹⁾, on voit très nettement (fig. 16) que la dilution agit dans le même sens qu'une élévation de température et fait disparaître plus nettement encore la discontinuité observée pour les composés définis. Ceci

(1) Nous ne donnons que les courbes correspondant aux dilutions 250 cm³ et 500 cm³ aux deux températures 15° et 30° (fig. 16) ; il serait facile de construire les autres de la même façon.

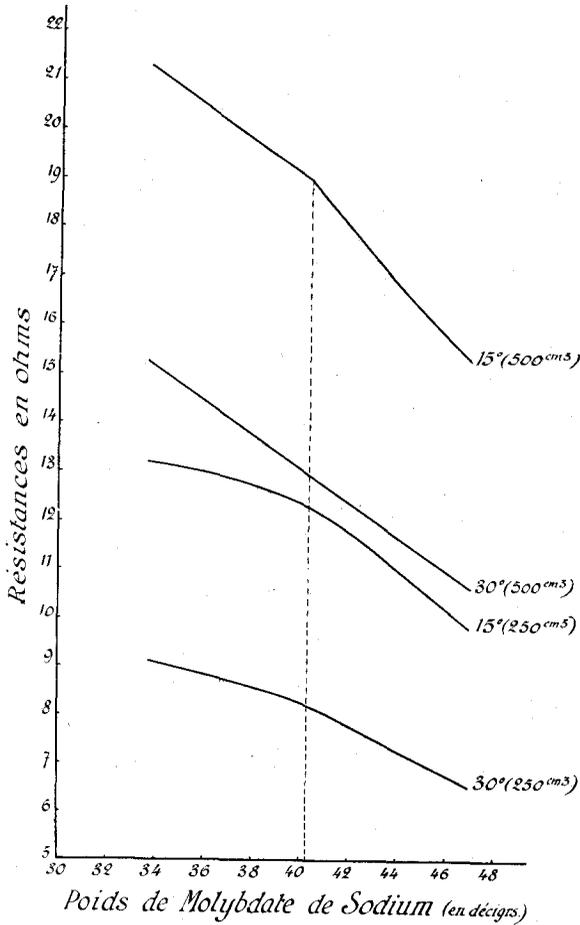


FIG. 16

s'explique très bien, si l'on admet que tous les sels dans les solutions très étendues et les sels qu'ils pourraient former sont complètement dissociés.

Mais les nombres obtenus pour la conductibilité moléculaire ne semblent pas tendre vers une limite, peut-être n'avons-nous pas dilué suffisamment. Dans un cas particulier, celui du molybdate de sodium, la dilution a été poussée beaucoup plus loin et les nombres indiqués dans le

tableau suivant montrent qu'avec un volume moléculaire final de 98000 litres environ la limite n'a pas encore été atteinte.

VOLUMES MOLÉCULAIRES	CONDUCTIBILITÉS SPÉCIFIQUES	CONDUCTIBILITÉS MOLÉCULAIRES
12 litres	116949×10^{-7}	140
24 —	69556 —	167
48 —	46621 —	223
96 —	28325 —	272
192 —	16397 —	314
384 —	8933 —	343
768 —	5031 —	386
1536 —	2670 —	410
3072 —	1462 —	449
6144 —	879 —	540
12288 —	520 —	639
24576 —	293 —	720
49152 —	185 —	909
98304 —	145 —	1425

CONCLUSIONS

En résumé, les recherches que nous avons faites nous ont conduit aux résultats suivants :

En ce qui concerne les solutions aqueuses : les *rotations*, les *résistances*, les *points de congélation* des solutions d'acide tartrique droit ou d'acide malique et des molybdates de sodium, d'ammonium, de magnésium de lithium et de cuivre permettent de mettre en évidence la formation de composés définis prenant naissance au sein des solutions, les indications de toutes ces propriétés physiques sont concordantes.

Les *densités* et les *indices de réfraction* sont, les premières surtout, des propriétés physiques qui indiquent avec le moins de netteté l'existence de combinaisons dont il s'agit.

Les indications des *résistances*, des *rotations* et particulièrement celles des *points de congélation* sont beaucoup plus nettes ; ces dernières montrent non seulement l'existence des composés décelés par les autres propriétés, mais elles en indiquent encore d'autres avec non moins de netteté.

La *température* et la *dilution* influent dans le même sens sur les résultats obtenus dans les différentes mesures précédentes ; les cassures observées dans les courbes perdent de plus en plus de leur netteté au fur et à mesure que la dilution croît ou que la température augmente.

En ce qui concerne les rotations en particulier, nous avons fait les constatations suivantes : pour le *molybdate de sodium*, elles augmentent avec la température ; pour le

molybdate d'ammonium, elles diminuent quand la température augmente.

Les résistances, particulièrement celles qui correspondent aux molybdates de sodium et d'ammonium, varient comme suit :

Molybdate de sodium. . . .	<i>Pour une solution donnée, la résistance diminue à mesure que la température s'élève.</i> <i>Pour une température déterminée, la résistance diminue lorsque la quantité de sel augmente.</i>
Molybdate d'ammonium. . .	<i>Pour une solution donnée, la résistance diminue à mesure que la température s'élève.</i> <i>Pour une température déterminée, la résistance diminue, passe par un minimum, puis augmente, passe par un maximum, puis diminue lorsque la quantité de sel augmente.</i>

En adjoignant de l'alcool au dissolvant, nous avons pu vérifier la relation d'Arrhénius :

$$\lambda_p = \lambda_0 \left(1 - \frac{a}{2} p\right)^2$$

Enfin la détermination des indices nous a procuré l'occasion de montrer que dans la relation de Pulfrich :

$$\frac{R - R_v}{R} = q \frac{D - D_v}{D}$$

le coefficient q n'était pas toujours positif.

Il résulte aussi de nos mesures que dans le cas du molybdate de sodium la dispersion ne varie pas sensiblement

avec la température alors que l'indice varie avec elle ; que dans le cas du molybdate d'ammonium les résultats sont les mêmes et que de plus la dispersion est sensiblement la même pour les deux sels.

Bref, si l'on veut par l'étude d'une propriété physique déceler des composés au sein de leurs solutions, il ressort de nos recherches que c'est d'abord à la *congélation* que l'on devra s'adresser, puis aux *rotations* et enfin aux *résistances*.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Synthèses de l'acide azotique et de l'ammoniaque ainsi que
de leurs sels respectifs.

Vu et approuvé :

Lille, le 29 Mai 1911

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

B.-C. DAMIEN.

Vu et permis d'imprimer :

Lille, le 30 Mai 1911

POUR LE RECTEUR DE L'ACADÉMIE,

L'Inspecteur d'Académie délégué,

P. DUBUC.
