THÈSES

PRÉSENTÉES

à la Faculté des Sciences de l'Université de Lille

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M lle Marie-Louise DELWAULLE

Assistante de Chimie Générale à la Faculté des Sciences de Lille

---

1re THÈSE : A TION DES BASES ALCALINES EN SOLUTION SUR L'IODURE MERCURIQUE.
IDENTIFICATION DE NOUVEAUX OXYIODURES MERCURIQUES.

2e THÈSE : PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 16 Janvier 1934 devant la Commission d'Examen

MM. PARISELLE, *Président.*
FLEURY
FRANÇOIS } *Examinateurs.*

PARIS - LILLE

IMPRIMERIE A. TAFFIN-LEFORT

1934

THÈSES

PRÉSENTÉES

à la Faculté des Sciences de l'Université de Lille

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Melle Marie-Louise DELWAULLE

Assistante de Chimie Générale à la Faculté des Sciences de Lille

---

1re THÈSE : ACTION DES BASES ALCALINES EN SOLUTION SUR L'IODURE MERCURIQUE.
IDENTIFICATION DE NOUVEAUX OXYIODURES MERCURIQUES.

2e THÈSE : PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le Janvier 1934 devant la Commission d'Examen

MM. PARISELLE, *Président.*
FLEURY, FRANÇOIS } *Examinateurs.*

PARIS - LILLE

IMPRIMERIE A. TAFFIN-LEFORT

1934

UNIVERSITÉ DE LILLE

FACULTÉ DES SCIENCES

	MM.	
Doyen	MAIGE	Botanique générale et appliquée.
Assesseur	MALAQUIN	Zoologie générale et appliquée.
Doyen honoraire	DAMIEN.	
Professeurs honoraires	HALLEZ, DAMIEN, CHATELET, BARROIS, BRUHAT, FOSSE, PASCAL, PAUTHENIER, PAILLOT, BÉGHIN, CHAZY.	
Professeurs	SWYNGEDAUW	Physique et electricité industrielles.
	GAMBIER	Calcul différentiel et intégral.
	PARISELLE	Chimie générale.
	BERTRAND	Paleobotanique.
	LERICHE	Géologie générale et géographie physique.
	DÉHORNE	Histologie et Embryologie comparées.
	PRUVOST	Géologie et Minéralogie.
	JOUNIAUX	Chimie analytique et agricole.
	CHAUDRON	Chimie appliquée à l'Industrie et à l'Agriculture.
	FLEURY	Physique générale.
	KAMPÉ DE FÉRIET	Mécanique des fluides.
	CHAPELON	Mécanique rationnelle et Calcul des probabilités.
	GALLISSOT	Mathématiques appliquées et astronomie.
Professeur sans chaire	CAU	Physique expérimentale.
	LAMBREY	Radiotélégraphie.
	DOLLÉ	Hydrogéologie.
Maîtres de Conférences et chargés de cours	DÉCARRIÈRE	Chimie industrielle.
	DUPARQUE	Pétrographie des roches combustibles.
	DUTERTRE	Géologie et géographie physique.
	FRANÇOIS	Chimie générale.
	HOCQUETTE	Botanique agricole.
	LEFEBVRE	Chimie de la Houille.
	MAZET	Mécanique.
	ROUELLE	Mécanique, Physique et Électricité industrielles.
Secrétaire	ETLICHER.	
Chargé du Secrétariat de la Faculté des Sciences	DONNART.	
Secrétaires honoraires	GUILLET et LEBRUN.	

A Mes Parents

Hommage de reconnaissance et d'affection.

A la Mémoire de mon Maître

LE PROFESSEUR H. PÉLABON

Professeur de Chimie Générale à la Faculté des Sciences de Lille.

Il a été l'inspirateur de ce travail.

Sous sa direction j'ai pris contact avec la recherche scientifique.

Il m'a communiqué la passion qu'il avait pour le laboratoire auquel il a consacré toute sa vie.

Il a été pour moi un protecteur éclairé, et m'a témoigné jusqu'à sa mort une sollicitude presque paternelle.

Mes regrets sont vifs de n'avoir pu terminer assez tôt ce travail pour qu'il pût lui-même avoir le plaisir de faire partie du jury de cette thèse, comme il l'aurait tant désiré lui-même.

A mon Président de Thèse

M. LE PROFESSEUR H. PARISELLE

Professeur de Chimie Générale à la Faculté des Sciences de Lille.

Grâce à lui, pendant mes classes de préparation à Sèvres, j'ai appris à aimer la Chimie, et pendant mes années de Faculté, j'ai continué à apprécier ses admirables qualités de professeur.

Je lui suis redevable de la plupart de mes connaissances en Chimie.

Je lui exprime ici ma reconnaissance d'avoir bien voulu diriger la fin de mes recherches et accepter la présidence de mon jury de thèse.

A MONSIEUR FRANÇOIS

Maître de Conférences de Chimie Générale à la Faculté des Sciences de Lille.

Qui depuis mon arrivée en Faculté m'a mis en contact avec la pratique du laboratoire.

Il a suivi pas à pas ce travail et m'a toujours aidé de ses conseils.

Je lui en exprime ici toute ma gratitude.

ACTION DES BASES ALCALINES EN SOLUTION SUR L'IODURE MERCURIQUE

IDENTIFICATION DE NOUVEAUX OXYIODURES MERCURIQUES

INTRODUCTION

La formation d'oxyiodure ne semble pas avoir été réalisée par union directe de l'oxyde et de l'iodure mercurique.

RAMMELSBERG [1] signale que par chauffage, un mélange d'oxyde et d'iodure mercurique, ne donne lieu à aucune réaction.

La fusion même de ces deux corps, dans les proportions de trois molécules d'oxyde pour une molécule d'iodure, ne produirait aucune combinaison.

Cependant WEYL [2] parle d'un « oxyiodure », préparé en chauffant un mélange de trois molécules d'oxyde et d'une molécule d'iodure, qui, après refroidissement, serait brun foncé.

WEYL et RAMMELSBERG, d'ailleurs, ne s'étaient pas proposés d'étudier les oxyiodures de mercure pour eux-mêmes, mais de les faire réagir sur l'ammoniaque. Ils n'ont, tous deux, donné aucune preuve ni de l'existence, ni de la non-existence de ces composés.

La formation d'oxyiodures est, au contraire, nettement prouvée dans le cas de l'action des bases en solution sur l'iodure mercurique.

BERTHEMOT [3] semble avoir été le premier à étudier l'action des bases alcalines en solution sur l'iodure mercurique. Il opérait par addition d'iodure mercurique à une solution chaude de potasse. Le produit solide obtenu était de l'oxyde mercurique ; la liqueur laissait déposer par refroidissement, d'abord de l'iodure mercurique, puis l'iodomercurate HgI^2,KI. BERTHEMOT a passé en revue l'action des différentes bases : potasse, soude, baryte, strontiane, chaux, en solution dans l'eau et dans l'alcool. Il ne s'est intéressé qu'aux iodomercurates formés.

Beaucoup plus tard, H. PÉLABON [4] a repris cette étude dans le cas de la potasse. Opérant à la température ordinaire, il a fait varier

---

(1) RAMMELSBERG. *Ann. Chem. Pogg.*, t. XLVIII, p. 184 (1839).
(2) WEYL. *Pogg. Ann.*, t. CXXXI, p. 549 (1867).
(3) BERTHEMOT. J. *Ph. Ch.* (2), t. XIV, p. 185 (1828).
(4) PÉLABON. *C. R.*, t. CLXXVIII, p. 1719 (1924).

systématiquement la concentration des solutions utilisées et la masse d'iodure mercurique mise en jeu.

Ses expériences ont montré l'influence prépondérante de la concentration moléculaire C [1].

1er Cas : $0,3 < C < 1,5$.

Le produit solide de la réaction est l'oxyde mercurique.

Dans la liqueur, de l'iodure mercurique a été dissous, à la faveur de l'iodure de potassium formé et le rapport : $\frac{\text{Nombre de molécules de } HgI^2}{\text{Nombre de molécules de KI}}$ caractérise l'iodomercurate $HgI^2,2KI$.

2e Cas : $1,5 < C \leqslant 7$.

Il se produit, à partir d'une certaine quantité *m* d'iodure mercurique mis en jeu, un corps blanc volumineux qui renferme de l'oxyde et de l'iodure mercurique en proportions variables. Au voisinage de la valeur *m* la combinaison de l'oxyde et de l'iodure peut se produire ou ne pas avoir lieu ; l'analyse du résidu solide donne, dans ces deux cas, des résultats très différents. La valeur de *m* varie avec la concentration de la potasse utilisée ; à partir de la concentration $C = 5$, il ne se produit plus que des oxyiodures et ceux-ci sont d'autant plus riches en oxyde que la solution employée est plus concentrée. La partie solide, blanc pur dans le cas de $C = 2$, se colore de plus en plus. Pour $C = 7$, on a le corps le plus riche en oxyde et le plus coloré. Il est possible, dit H. Pélabon, qu'on ait alors affaire au composé défini $HgI^2,2HgO$.

3e Cas : $C > 7$.

Les solides formés sont à nouveau blancs. Les solutions de concentration supérieures à 11,5 ne donnent plus d'iodomercurate : il n'y a plus d'iodure mercurique en solution.

Pour une même masse d'iodure mercurique mise en jeu et un même volume de solution de potasse on a pour chaque valeur C de la concentration de la solution utilisée, une masse m_1 d'iodure mercurique qui s'est transformée en oxyde, une masse m_2 qui s'est unie à l'oxyde formé et une masse m_3 qui se retrouve dans la liqueur.

---

[1] Les valeurs de C sont exprimées en molecules-grammes par litre.

La courbe représentative de $m_1 = f_1(C)$ présente toujours un point d'inflexion.

La courbe représentative de $m_2 = f_2(C)$ présente toujours un minimum.

C'est pour la même valeur de C que se produisent l'ordonnée minimum de m_2 et l'inflexion de m_1. Pour cette valeur de C on a toujours $m_1 = 2m_2$. Cette constatation est en faveur de l'existence du composé $HgI^2,2HgO$.

La solution saturante de potasse donne toujours un corps de composition $2HgI^2,HgO$ tandis que les solutions plus étendues donnent un mixte de composition voisine de $6HgI^2,HgO$.

En résumé :

1° Le mode d'action des solutions de potasse dépend :

a) de la concentration de la solution alcaline employée.

b) de la masse d'iodure mercurique mise en jeu.

2° La réaction terminée, on trouve dans la liqueur l'iodomercurate $HgI^2,2KI$ tant que la concentration de la solution de potasse n'atteint pas 11,5 molécules par litre.

3° Les produits solides de la réaction sont tantôt de l'oxyde mercurique, tantôt des oxyiodures blancs ou colorés.

Les formules de ces oxyiodures ne sont présentées que comme des hypothèses.

Ce travail a le grand mérite d'être le premier qui ait étudié systématiquement l'action des solutions de potasse sur l'iodure mercurique. Il a nettement mis en évidence l'influence des facteurs : concentration de la solution de potasse, masse d'iodure mercurique mise en jeu. Il a établi la formation, en solution, de l'iodomercurate $HgI^2,2KI$ et a, pour la première fois, montré d'une façon indubitable l'existence d'oxyiodures de mercure. Il n'a cependant pas établi avec certitude la formule des oxyiodures mis en évidence.

Très peu de temps après la publication du travail de H. Pélabon, M. Auger [1], dans une communication orale à la Société chimique

---

[1] Auger. *Bull. Soc. Chim.*, 4° série, t. XXXV, p. 842 (1924).

(13 juin 1924), signalait que, par action des bases alcalines et alcalinoterreuses sur l'iodure mercurique, il obtenait des composés blancs, parfaitement définis, contenant de l'oxyde et de l'iodure mercurique ainsi que de l'alcali constitutif dans des proportions correspondant à la formule $HgI^2,2HgO,M^2O$. Aucune communication ultérieure n'a précisé les conditions ni le mode opératoire de M. Auger.

Les travaux de H. Pélabon et de M. Auger ont donc établi la formation d'oxyiodures de mercure par action, sur l'iodure mercurique, des solutions aqueuses de bases alcalines. Il restait à identifier le ou les oxyiodures formés et à déterminer leurs conditions d'existence.

Sur les conseils de M. Pélabon, j'ai entrepris cette étude dans le cas des solutions de potasse, d'hydrate de rubidium, de soude et de lithine.

J'ai recherché tout d'abord le résultat définitif de l'action de ces différents alcalis sur l'iodure mercurique, puis j'ai déterminé les étapes successives des réactions qui amenaient à ce résultat.

Ces recherches ont été faites dans le laboratoire de Chimie Générale de la Faculté des Sciences de Lille, d'abord sous la direction de mon regretté maître M. H. Pélabon, qui m'a constamment aidée de ses précieux conseils et encouragée par les marques d'estime et d'affectueuse sympathie qu'il m'a toujours prodiguées.

Je garde à sa mémoire un souvenir profondément reconnaissant.

Monsieur Pariselle, mon premier professeur de Chimie, et mon nouveau chef de service, a bien voulu ensuite, avec la plus grande bienveillance, orienter la fin de mes recherches, et m'accorder ses conseils éclairés. Je le prie d'agréer mes plus vifs remerciements.

Je remercie également bien vivement Monsieur François pour l'intérêt constant avec lequel il a suivi mon travail et pour l'aide précieuse qu'il m'a apportée grâce à sa grande expérience du laboratoire.

PREMIÈRE PARTIE

ACTION DES SOLUTIONS DE POTASSE SUR L'IODURE MERCURIQUE A LA TEMPÉRATURE ORDINAIRE

CHAPITRE PREMIER

Résultats définitifs.

I. MODE OPÉRATOIRE

Le mode opératoire employé, quelle que soit d'ailleurs la base utilisée, est le suivant :

Pour chaque concentration, on ajoute, en tubes de verre, à des quantités déterminées et régulièrement croissantes d'iodure mercurique, un même volume (généralement 20 cm^3) de la solution étudiée.

Les tubes de chaque série étaient aussitôt fermés au chalumeau. Dès que l'extrémité des tubes était refroidie, on les soumettait à une agitation à la main, très énergique. Leur contenu subissait une évolution, décelée par une suite de changements de coloration. Dès que leur apparence cessait de varier, ils étaient fixés sur une roue, à laquelle un moteur hydraulique communiquait un mouvement de rotation régulier ; ils étaient ainsi agités d'une façon régulière et continue pendant huit jours. Nous avons vérifié que ce temps était très largement suffisant pour qu'il n'y ait plus à attendre de modifications ultérieures. Les tubes étaient alors ouverts et leur contenu soumis à la centrifugation. La partie solide se rassemblait en un culot surmonté d'une liqueur claire. C'est sur une partie aliquote de cette liqueur que nous avons fait porter nos analyses.

Nous avons toujours déduit la composition des solides de celle de

la liqueur qui les baignait. Nous n'avons en effet jamais pu obtenir ces solides à l'état de pureté. D'une part la richesse en alcali libre des solides eux-mêmes et des liqueurs baignantes rendaient toute filtration, sur papier ou sur filtres de verre, pratiquement impossible. Pour la même raison le séchage de ces solides présentait également de telles difficultés qu'il était impraticable. D'autre part, je n'ai trouvé aucune substance, soit minérale, soit organique, susceptible d'entraîner par lavage la liqueur qui les baignait, sans altérer les solides eux-mêmes ou déterminer, par altération de la liqueur, la précipitation sur le solide des produits de cette décomposition. L'analyse directe des solides m'a donc semblé pratiquement inexécutable d'une façon satisfaisante.

Pour déduire correctement la composition du solide de celle de la liqueur il faut connaître le volume de celle-ci. Ce volume ne peut être déterminé directement puisqu'on ne peut séparer le solide de sa liqueur d'imprégnation. Nous l'avons donc établi par le calcul. Indiquons d'abord comment nous déduisons la composition du solide de celle de la totalité de la liqueur :

Nous avons mis en jeu un nombre m de molécules d'iodure mercurique : une partie, soit a molécules, a réagi sur la base, potasse par exemple, suivant l'équation :

$$HgI^2 + 2KOH = HgO + 2KI + H^2O.$$

Il s'est donc formé a molécules d'oxyde mercurique dans le solide, en même temps que $a' = 2a$ mol. d'iodure de potassium dans la liqueur, ce qui a utilisé $2a$ mol. de potasse.

Une partie b mol. d'iodure mercurique existe dans le solide soit combinée, soit juxtaposée à l'oxyde formé. Le reste (c molécules) est dissous dans la liqueur à la faveur de l'iodure de potassium formé dans la réaction. On a évidemment :

$$m = a + b + c.$$

La solution de potasse contenait n molécules de cette base. $2a$ molécules ont réagi sur l'iodure mercurique pour le transformer en oxyde. Une fraction d mol. s'est fixée sur le solide. Il en reste e mol. à l'état libre dans la liqueur, d'où :

$$n = 2a + d + e.$$

Le solide contient donc :

$$\begin{cases} a \text{ mol. d'oxyde mercurique.} \\ b \text{ » d'iodure} \\ d \text{ » de potasse.} \end{cases}$$

L'analyse de la liqueur nous donne

$$\begin{cases} e \text{ mol. de potasse.} \\ 2a = a' \text{ mol. d'iodure de potassium.} \\ c \text{ mol. d'iodure mercurique.} \end{cases}$$

Pour le solide nous avons donc

$$\begin{cases} a = \frac{a'}{2} \text{ mol. d'oxyde mercurique.} \\ b = m - \left(\frac{a'}{2} + c\right) \text{ mol. d'iodure mercurique.} \\ d = n - (a' + e) \text{ mol. de potasse.} \end{cases}$$

Pour pouvoir calculer le volume V_2 de la liqueur après réaction, nous avons mesuré le volume V_1 de solution de potasse utilisée dont nous avons pris la densité d_1 ; nous avons déterminé également la densité d_2 de la liqueur après réaction.

Si l'analyse de la liqueur nous a donné pour 1 cm³ :

$$\begin{cases} \varepsilon \text{ mol. de potasse.} \\ \alpha' \text{ mol. d'iodure de potassium.} \\ \gamma \text{ mol. d'iodure mercurique.} \end{cases}$$

on a pour le volume V_2

$$\begin{cases} \varepsilon V_2 \text{ mol. de potasse.} \\ \alpha' V_2 \text{ mol. d'iodure de potassium.} \\ \gamma V_2 \text{ mol. d'iodure mercurique.} \end{cases}$$

donc pour le solide :

$$\begin{cases} V_2 \frac{\alpha'}{2} \text{ mol. d'oxyde mercurique.} \\ m - \left(V_2 \frac{\alpha'}{2} + V_2 \gamma\right) \text{ mol. d'iodure mercurique.} \\ n - (V_2 \alpha' + V_2 \varepsilon) \text{ mol. de potasse.} \end{cases}$$

Il nous suffit alors d'appliquer le principe de conservation de la masse.

Masse d'iodure mercurique $+ V_1 d_1 =$ Masse du solide $+ V_2 d_2$. (1)

Posons pour simplifier l'écriture :

O : masse moléculaire de l'oxyde mercurique.
I : » de l'iodure »
B : » de la potasse.
H : masse de l'eau de la solution initiale de potasse.

Explicitons tous les termes de l'équation (1)

$$mI + H + nB = OV_2 \frac{\alpha'}{2} + I\left[m - V_2\left(\frac{\alpha'}{2} + \gamma\right)\right] + B\left[n - V_2\left(\alpha' + \varepsilon\right)\right] + V_2 d_2.$$

en simplifiant et groupant convenablement les termes :

$$H = V_2\left[\alpha'\left(\frac{O}{2} - \frac{I}{2} - B\right) - \gamma I - \varepsilon B\right] + V_2\, d_2.$$

en remplaçant les masses moléculaires par leurs valeurs :

$$H = V_2\,[d_2 - (175\alpha + 454\gamma + 56\varepsilon)].$$

Il faut remarquer tout de suite que ce moyen d'obtenir le volume de la liqueur n'est, malgré tout, qu'un pis-aller. Les erreurs qui entâchent forcément chaque résultat d'analyse peuvent, en effet, s'ajouter ; il en résulte qu'on ne peut compter avoir V_2 avec une grande approximation. Heureusement, pour les solutions de bases de concentrations inférieures à 7 mol. par litre nous avons constaté que l'on pouvait admettre que $V_2 = V_1$. Pour les solutions plus concentrées nous avons calculé V_2 par la méthode indiquée ; signalons dès maintenant que la précision des résultats, en ce qui concerne la composition du solide, s'en est trouvée nettement diminuée. L'erreur relative possible sur la valeur de chacun des constituants (iodure, oxyde, potasse) du solide est, en effet, maintenant la somme de l'erreur relative sur V_2 et sur le résultat d'analyse multiplié par V_2.

Il nous reste à exposer le mode d'analyse que nous avons utilisé pour la liqueur.

Cette liqueur contient : de l'alcali libre, de l'iodure de potassium, de l'iodure mercurique. On en prélève p cm³.

Le dosage le plus commode du mercure, lorsqu'il se présente sous forme de sel mercurique dissous, est la précipitation, à l'état de sulfure mercurique, par barbotage d'hydrogène sulfuré dans la solution, légèrement acidulée par un acide fort.

Ce dosage donne d'excellents résultats en liqueur chlorhydrique ; la présence de chlorures dissous n'empêche aucunement la pureté du sulfure mercurique obtenu.

Il n'en est plus de même en solution iodhydrique ou lorsque la liqueur contient des iodures en solution. Le sulfure obtenu est toujours souillé d'une fraction plus ou moins importante de sulfiodure mercurique. Il fallait donc commencer par éliminer tout l'iode des deux iodures avant de pouvoir doser le mercure.

Pour ce faire nous neutralisions d'abord l'alcali libre, au moyen d'un acide sulfurique titré, en présence de phénol phtaléine comme indicateur coloré. Nous déterminions ainsi le nombre $p\varepsilon$ de molécules d'alcali en solution.

Cette neutralisation amenait dans un certain nombre de cas la précipitation d'une fraction, soit $p\gamma_1$ mol., de l'iodure mercurique dissous.

Après filtration, l'addition d'un léger excès d'une solution de sulfate d'argent précipitait les halogénures restants à l'état d'iodure d'argent, soit $2p[\gamma - \gamma_1]$ mol. provenant de l'iodure mercurique encore dissous et $p\alpha'$ mol. dues à l'iodure de potassium, soit $2p(\gamma - \gamma_1) + p\alpha' = p\alpha''$. Le sulfate d'argent versé progressivement dans la solution d'iodomercurate de potassium donnait d'abord de l'iodomercurate d'argent jaune orangé, celui-ci se transformait finalement en iodure d'argent blanc jaunâtre quand le sulfate d'argent était employé en excès. Nous avons remarqué que l'addition d'un peu d'acide acétique empêchait toute trace d'iodomercurate d'argent de subsister, et en même temps favorisait le rassemblement du précipité.

L'iodure d'argent une fois séparé de la liqueur, l'excès de sel d'argent était éliminé à l'état de chlorure par addition d'acide chlorhydrique.

Après une nouvelle filtration le mercure pouvait enfin être précipité à l'état de sulfure mercurique par barbotage d'hydrogène sulfuré dans la liqueur. On obtenait ainsi $p(\gamma - \gamma_1) = p\gamma_2$ molécule de sulfure de mercure.

Pour 1 cm³ on avait donc

ε mol. d'alcali.
$\alpha' = \alpha'' - 2\gamma_2$ mol. d'iodure de potassium.
$\gamma = \gamma_1 + \gamma_2$ mol. d'iodure mercurique.

Le sulfate d'argent étant peu soluble dans l'eau (5 gr. par litre), son emploi avait l'inconvénient de faire porter nos manipulations sur des volumes relativement considérables de liqueur.

L'emploi de l'azotate d'argent plus commode à ce point de vue et qui vient tout naturellement à l'esprit présentait deux inconvénients graves :

Si on neutralisait l'alcali par l'acide sulfurique, le précipité d'iodure d'argent formé lors de l'addition de nitrate d'argent à la liqueur était toujours souillé de sulfate d'argent dont il était difficile de le débarrasser, comme l'expérience nous l'a montré, même par des lavages prolongés. Il fallait donc neutraliser par l'acide nitrique ; les solutions d'alcali étant en général assez concentrées, la solution d'acide devait l'être aussi, ce qui rendait l'opération très délicate par suite de la présence d'iodure dans la liqueur.

D'autre part, la présence d'acide azotique libre provoquait dans la liqueur, lors de l'action de l'hydrogène sulfuré, une précipitation, de soufre, qui souillait le sulfure mercurique et compliquait ainsi le dosage.

Le sulfate d'argent s'est donc révélé, malgré tout, comme plus pratique à employer que l'azotate.

Pour recueillir les précipités d'iodure mercurique, d'iodure d'argent et de sulfure mercurique nous avons utilisé des filtres à plaques poreuses en verre d'Iéna. Les filtrations pouvaient ainsi se faire sous vide ; le lavage des précipités était facile ; leur dessication sur ces filtres était faite à 80° pour l'iodure et le sulfure mercurique ; à 110° pour l'iodure d'argent.

II. RÉSULTATS OBTENUS PAR ACTION DES SOLUTIONS DE POTASSE SUR L'IODURE MERCURIQUE

Le mode d'action des solutions de potasse, comme du reste celui des autres bases alcalines, sur l'iodure mercurique a été très nettement différent suivant que ces solutions étaient étendues, moyennement concentrées ou très concentrées.

1° Solutions étendues C $\leqslant$ 1,7 mol. par litre.

Le terme ultime de l'action des solutions étendues de potasse sur l'iodure mercurique est l'oxyde mercurique jaune.

Si la concentration de la solution est inférieure à une molécule par litre, il ne se produit tout d'abord, lorsqu'on verse une telle

solution sur l'iodure mercurique, aucune réaction apparente. Ce n'est qu'au bout de quelques jours d'agitation que de l'oxyde jaune se distingue nettement dans la partie solide.

Lorsque la concentration de la potasse atteint une molécule il se produit, dès l'addition de la solution à l'iodure mercurique, un solide *lie de vin foncé*. Nous verrons plus loin qu'il s'agit de l'oxyiodure HgI^2,HgO.

Une agitation ultérieure détruit ce composé et finalement le solide est constitué uniquement d'oxyde jaune ou d'oxyde jaune et d'iodure mercurique inaltéré.

Dès l'instant où l'iodure mercurique coexiste avec l'oxyde jaune, la liqueur garde une constitution constante. Cette constatation est en accord avec la règle des phases, puisque l'iodure mercurique, constituant une phase nouvelle, diminue d'une unité la variance du système.

Nous donnons ci-après quelques résultats d'analyse relatifs à l'action de 20 cm³ de diverses solutions de potasse sur l'iodure mercurique en excès.

L'acide sulfurique employé au titrage était à 0,500 molécule par litre.

C = 1,18 molécule par litre.

Iodure mercurique mis en jeu : 0,00500 *mol.*

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
—		—	—
SO^4H^2 : 10,4 cm³.		HgI^2 : 0,00148 mol.	HgO : 0,00142 mol.
HgI^2 : 0,0782 gr. : 0,00017 mol.	*d'où*	KI : 0,00285 »	HgI^2 : 0,00210 »
AgI : 0,6025 » : 0,00257 »		KOH : 0,00208 »	
HgS : 0,133 » : 0,00114 »			

Iodure mercurique mis en jeu : 0,010000 *mol.*

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
—		—	—
SO^4H^2 : 10,5 cm³.		HgI^2 : 0,00145 mol.	HgO : 0,00142 mol.
HgI^2 : 0,0615 gr. : 0,00018 mol.	*d'où*	KI : 0,00284 »	HgI^2 : 0,00713 »
AgI : 0,6105 » : 0,00260 »		KOH : 0,00210 »	
HgS : 0,1365 » : 0,00059 »			

On voit que la constitution des deux liqueurs est la même aux erreurs d'expérience près.

Le rapport des nombres de molécules d'iodure de potassium et d'iodure mercurique présents dans la liqueur est :

$$\frac{284}{146} = 1,94$$

il est donc très voisin de 2.

C = 1,65 molécule par litre.

Iodure mercurique mis en jeu : 0,01500 *mol.*

Analyse sur 5 cm³		Solution	Solide
—		—	—
SO^4H^2 : 5,9 cm³.		HgI^2 : 0,00485 mol.	HgO : 0,00476 mol.
HgI^2 : 0,091 gr. : 0,00020 mol.	*d'où*	KI : 0,00953 »	HgI^2 : 0,00539 »
AgI : 1,011 » : 0,00441 »		KOH : 0,0236 »	
HgS : 0,235 » : 0,00101 »			

Iodure mercurique mis en jeu : 0,02000 *mol.*

Analyse sur 5 cm³		Solution	Solide
—		—	—
SO^4H^2 : 5 cm³ 9.		HgI^2 : 0,00496 mol.	HgO : 0,00476 mol.
HgI^2 : 0,096 gr. : 0,00021 mol.	*d'où*	KI : 0,00952 »	HgI^2 : 0,01028 »
AgI : 1,044 » : 0,00444 »		KOH : 0,0236 »	
HgS : 0,239 » : 0,00103 »			

Iodure mercurique mis en jeu : 0,0225 *mol.*

Analyse sur 5 cm³		Solution	Solide
—		—	—
SO^4H^2 : 5 cm³ 9.		HgI^2 : 0,00496 mol.	HgO : 0,00474 mol.
HgI^2 : 0,0925 gr. : 0,00020 mol.	*d'où*	KI : 0,00948 »	HgI^2 : 0,01280 »
AgI : 1,0455 » : 0,00445 »		KOH : 0,0236 »	
HgS : 0,242 » : 0,00104 »			

Ici encore on arrive à une liqueur de constitution constante.

Le rapport des nombres de molécules d'iodure de potassium et d'iodure mercurique dans la liqueur est

$$R = 1,92.$$

Il est, comme dans le cas précédent, très voisin de 2.

Conclusion. — Lors de l'action des solutions diluées de potasse sur l'iodure mercurique, il se forme de l'oxyde jaune de mercure. L'iodure de potassium produit en même temps dissout de l'iodure mercurique dans les proportions caractérisant l'iodomercurate de potassium : $HgI^2,2KI$.

La réaction peut donc s'écrire

$$2HgI^2 + 2KOH = HgO + HgI^2,2KI + H^2O.$$

2° Solutions moyennement concentrées $1,7 < C < 7$ mol. par litre.

L'action de ces solutions sur l'iodure mercurique conduit toujours, dès la mise en contact, à l'oxyiodure lie de vin HgI^2,HgO, dont la durée d'existence est extrêmement courte. Le contenu des tubes à réaction est le siège d'une série de transformations sur lesquelles nous reviendrons plus loin.

Nous ne décrirons ici que les états à partir desquels il ne se produit plus de modifications.

Pour chaque concentration étudiée nous avons fait agir la solution alcaline sur des masses d'iodure mercurique régulièrement croissantes.

L'aspect des diverses séries de tubes ainsi obtenues est toujours comparable et on peut les classer en quatre groupes :

1er Groupe :

Les tubes contiennent un résidu solide jaune rougeâtre, assez dense, se séparant rapidement, par décantation, de la liqueur surnageante. La teinte de ce résidu tire de plus en plus vers le rouge, à mesure que la concentration de la solution utilisée augmente.

2e Groupe :

A côté du corps rougeâtre, précédemment signalé, les tubes renferment un solide blanc, volumineux, beaucoup plus léger, d'aspect amorphe ou quelquefois chatoyant.

3e Groupe :

Vient ensuite une série de tubes où ce corps blanc constitue à lui seul la phase solide.

4e Groupe :

De l'iodure mercurique non altéré finit enfin par coexister avec le solide blanc.

L'importance relative des quatre groupes ainsi décrits varie avec la concentration de la solution employée.

Pour une même concentration, dans le cas des groupes 2 et 3, il arrive qu'en opérant dans des conditions aussi identiques que possible, on obtienne des tubes d'aspect différents. L'analyse confirme d'ailleurs parfaitement l'existence de ces différences. L'étude détaillée du mécanisme que nous exposerons dans un autre chapitre nous permettra de les interpréter.

Contentons-nous pour l'instant de reproduire les résultats de nos analyses en faisant suivre chaque série de résultats d'une courbe représentative, à la fois de la composition de la liqueur et de celle de la partie solide, en fonction de la quantité d'iodure mercurique mise en jeu.

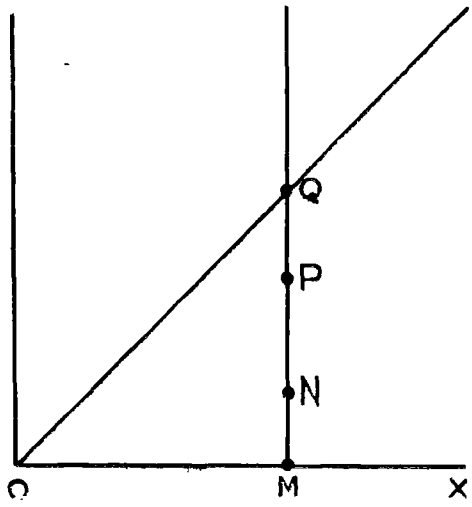

Fig. 1.

Nous avons, dans ce but, employé le diagramme suivant : Soient les axes rectangulaires Ox, Oy. Portons en abscisse suivant OM le nombre m de molécules d'iodure mercurique mises en jeu.

Si nous nous reportons à la page 14 et que nous adoptons les mêmes notations le solide contient :

a mol. d'oxyde mercurique.
b » d'iodure »

la liqueur contient :

$a' = 2a$ mol. d'iodure de potassium.
c mol. d'iodure mercurique.

et on a :

$$a + b + c = m.$$

Portons en ordonnées :

$$MN = b$$
$$NP = a.$$
$$PQ = c.$$

Il vient

$$MQ = MN + NP + PQ.$$
$$= a + b + c = m.$$

Le point Q est donc sur la bissectrice de Ox, Oy. Cette bissectrice figurera dans tous nos graphiques.

L'ensemble des trois points M, N, P, donne la composition du solide.

Dans le cas où le résidu solide est formé d'un corps unique le rapport $\frac{MN}{NP} = \frac{b}{a}$ caractérise l'oxyiodure obtenu.

L'ensemble des trois points N, P, Q donne la composition de la liqueur ; en effet $NP = a = \frac{a'}{2}$.

Le rapport $\frac{PQ}{2NP} = \frac{c}{a'}$ permettra de déterminer s'il existe un iodomercurate dans la liqueur et de l'identifier.

Potasse de concentration : C = 2 mol. par litre.

Nous avons toujours utilisé 20 cm³ de solution de potasse, soit 0,0400 mol. L'acide sulfurique qui nous a servi à neutraliser l'alcali resté libre après réaction était à 0,990 mol. par litre.

1er Groupe : **Tubes pour lesquels le solide obtenu était jaune rougeâtre.**

Iodure mercurique mis en jeu : 0,00125 *mol.*

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
SO^4H^2 : 9 cm³ 7.		HgI^2 : 0,00040 mol.	HgO : 0,00081 mol.
HgI^2 : 0,000 gr. : 0,000 mol.	*d'où*	KI : 0,00162 »	HgI^2 : 0,00004 »
AgI : 0,2845 » : 0,00121 »		KOH : 0,0384 »	KOH : 0,000 »
HgS : 0,0465 » : 0,00020 »			

Iodure mercurique mis en jeu : 0,00250 *mol.*

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
SO^4H^2 : 9 cm³ 4.		HgI^2 : 0,00116 mol.	HgO : 0,00121 mol.
HgI^2 : 0,038 gr. : 0,00008 mol.	*d'où*	KI : 0,00242 »	HgI^2 : 0,00013 »
AgI : 0,519 » : 0,00221 »		KOH : 0,0372 »	KOH : 0,0004 »
HgS : 0,1165 » : 0,00050 »			

Iodure mercurique mis en jeu : 0,00400 *mol.*

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
SO^4H^2 : 9 cm³ 0.		HgI^2 : 0,00194 mol.	HgO : 0,00189 mol.
HgI^2 : 0,057 gr. : 0,000125 mol.	*d'où*	KI : 0,00378 »	HgI^2 : 0,00017 »
AgI : 0,842 » : 0,00358 »		KOH : 0,0359 »	KOH : 0,0003 »
HgS : 0,196 » : 0,000845 »			

Deux conclusions principales peuvent être tirées de ces analyses :

1° Le rapport des nombres de molécules d'iodure de potassium et d'iodure mercurique présents dans la liqueur : $\frac{a'}{c}$, d'abord très nettement supérieur à deux pour le premier tube, lui devient très sensiblement égal pour les deux suivants (soit respectivement : 2,08 et 1,95 pour le 2e et 3e tube).

On aurait donc à partir du second tube l'iodomercurate de potassium $HgI^2,2KI$ dissous dans la liqueur potassique.

2° Le solide est constitué par de l'oxyde mercurique avec des quantités relativement très faibles d'iodure mercurique et de potasse.

La teneur du solide en ces deux corps se détermine comme nous l'avons vu par différence ; les chiffres trouvés étant très petits par rapport aux deux termes de la différence, il n'y a pas lieu de compter les obtenir avec précision. Il faut même se demander s'ils ne correspondraient pas uniquement aux inévitables erreurs d'expériences.

On peut donc dire que, pour ces tubes, le produit solide de la réaction est l'oxyde mercurique sensiblement pur.

Si donc on excepte le premier tube, pour lequel la masse d'iodure mercurique mise en jeu était très faible, la réaction définitive peut se traduire comme dans le cas de l'action des solutions plus étendues de potasse, par l'équation :

$$2HgI^2 + 2KOH = HgO + HgI^2,2KI + H^2O.$$

2e Groupe. — Tubes qui présentent deux phases solides : une blanche et une rougeâtre.

Iodure mercurique mis en jeu : 0,00700 *mol.*

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
—		—	—
SO^4H^2 : 8 cm³ 5.		HgI^2 : 0,00206 mol.	HgO : 0,00205 mol.
HgI^2 : 0,0805 gr. : 0,00018 mol.	*d'où*	KI : 0,00410 »	HgI^2 : 0,00289 »
AgI : 0,906 » : 0,00385 »		KOH : 0,0336 »	KOH : 0,0023 »
HgS : 0,211 » : 0,00090 »			

Iodure mercurique mis en jeu : 0,00750 *mol.*

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
		—	—
SO^4H^2 : 8 cm³ 3.		HgI^2 : 0,00298 mol.	HgO : 0,00307 mol.
HgI^2 : 0,176 gr. : 0,000385 m.	*d'où*	KI : 0,00614 »	HgI^2 : 0,00145 »
AgI : 1,2425 » : 0,00528 »		KOH : 0,0328 »	KOH : 0,0011 »
HgS : 0,257 » : 0,001105 »			

Iodure mercurique mis en jeu : 0,00900 *mol.*

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
		—	—
$SO\ H^2$: 8 cm³ 2.		HgI^2 : 0,00206 mol.	HgO : 0,00193 mol.
HgI^2 : 0,073 gr. : 0,00016 mol.	*d'où*	KI : 0,00386 »	HgI^2 : 0,00501 »
AgI : 0,862 » : 0,00366 »		KOH : 0,0325 »	KOH : 0,0037 »
HgS : 0,204 » : 0,00087 »			

Les résultats de ces analyses mettent en évidence deux faits essentiels :

1° La liqueur contient toujours de l'iodure mercurique et de l'iodure de potassium dans le rapport caractérisant l'iodomercurate : $HgI^2,2KI$.

A mesure que croît la quantité d'iodure mercurique mise en jeu, la quantité de potasse restée libre dans la liqueur décroît.

Si on considère le premier et le troisième tube de ce groupe, la concentration en iodomercurate des deux liqueurs est la même et pratiquement égale à celle du dernier tube du groupe précédent.

L'apparition d'une phase nouvelle dans le résidu solide entraîne donc la constance de la valeur de la concentration de l'iodomercurate dans la liqueur. Ceci est en conformité avec la règle des phases: la variance du système diminue de un par l'apparition d'une phase nouvelle.

Il faut remarquer que le deuxième tube apparaît comme nettement aberrant dans son groupe.

2° Dans le résidu solide, abstraction faite du contenu du deuxième tube, la teneur en oxyde mercurique reste constante, mais l'iodure mercurique et la potasse y apparaissent indubitablement et leur teneur croît rapidement à mesure qu'augmente la masse de l'iodure mercurique initial.

Le composé blanc est donc un oxyiodure contenant de la potasse constitutive.

3e Groupe. — **Les résidus solides sont complétement blancs.**

Iodure mercurique mis en jeu : 0,0100 *mol.*

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
SO^4H^2 : 7 cm³ 7.		HgI^2 : 0,00214 mol.	HgO : 0,00196 mol.
HgI^2 : 0,078 gr. : 0,00017 mol.	*d'où*	KI : 0,00392 »	HgI^2 : 0,00590 »
AgI : 0,886 » : 0,00377 »		KOH : 0,0305 »	KOH : 0,0056 »
HgS : 0,199 » : 0,00090 »			

Iodure mercurique mis en jeu : 0,01500 *mol.*

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
SO^4H^2 : 7 cm³1.		HgI^2 : 0,00314 mol.	HgO : 0,00295 mol.
HgI^2 : 0,152 gr. : 0,00033 mol.	*d'où*	KI : 0,00590 »	HgI^2 : 0,00891 »
AgI : 1,276 » : 0,00543 »		KOH : 0,0281 »	KOH : 0,0060 »
HgS : 0,287 » : 0,00124 »			

On voit que :

1° La liqueur contient encore l'iodomercurate : $HgI^2,2KI$.

2° Le rapport des nombres de molécules d'iodure et d'oxyde mercurique dans le solide est constant et égal à trois.

Comme il est difficile, étant donnée l'imprécision forcée du chiffre trouvé pour la teneur en potasse du précipité, de déduire de ces expériences le coefficient à attribuer à la potasse dans la formule de l'oxyiodure blanc nous écrirons la réaction globale :

$$5HgI^2 + (n + 2)\ KOH = 3HgI^2,HgO,nKOH + HgI^2,2KI + H^2O.$$

4e Groupe. — **L'iodure mercurique coexiste avec l'oxyiodure blanc dans le résidu.**

Iodure mercurique mis en jeu : 0,0200 *mol.*

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
SO^4H^2 : 7 cm³.		HgI^2 : 0,00307 mol.	HgO : 0,00294 mol.
HgI^2 : 0,0835 gr. : 0,00018 mol.	*d'où*	KI : 0,00588 »	HgI^2 : 0,01399 »
AgI : 1,3285 » : 0,00565 »		KOH : 0,0277 »	KOH : 0,0064 »
HgS : 0,3155 » : 0,00135 »			

Iodure mercurique mis en jeu : 0,0300 *mol.*

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
SO^4H^2 : 7 cm³.		HgI^2 : 0,00320 mol.	HgO : 0,00300 mol.
HgI^2 : 0,136 gr. : 0,00030 mol.	*d'où*	KI : 0,00600 »	HgI^2 : 0,02380 »
AgI : 1,318 » : 0,00560 »		KOH : 0,0277 »	KOH : 0,0063 »
HgS : 0,303 » : 0,00130 »			

Il apparaît donc que :

1° La liqueur, tant au point de vue de la potasse libre, qu'au point de vue de la concentration en iodomercurate, garde une composition constante.

L'apparition de la phase nouvelle iodure mercurique rend le système invariant (à température et pression constante évidemment).

2° La teneur en oxyde est constante dans le résidu solide. La masse

d'oxyiodure blanc formée est donc constante et l'iodure mercurique introduit en excès ne fait que s'y surajouter :

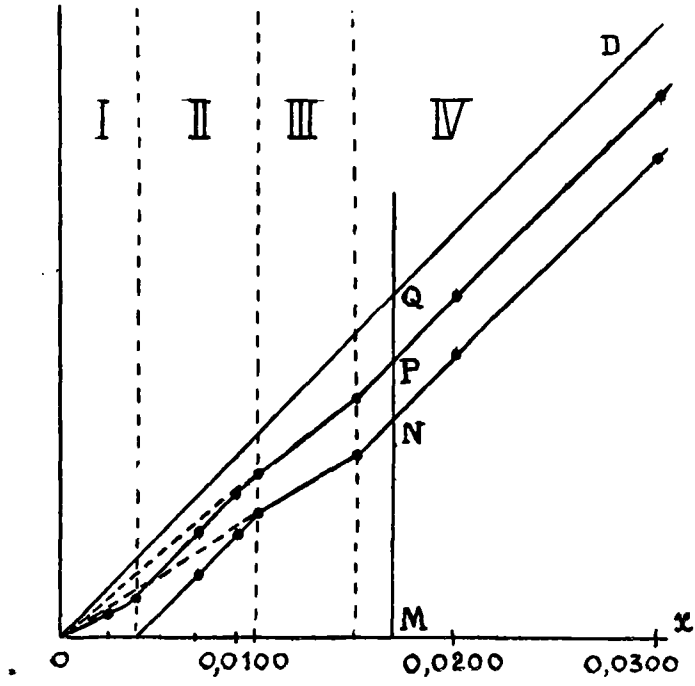

Fig. 2.

OM = MQ = nombre de molécules d'iodure mercurique en réaction.
MN = » » dans le résidu solide.
NP = » d'oxyde mercurique »
2NP = » d'iodure de potassium dans la liqueur.
PQ = » d'iodure mercurique »

Les 4 zones I, II, III, IV correspondent aux quatre groupes de tubes.

Zone I :

Le solide ne contient pas d'iodure mercurique. Le point N est constamment sur l'axe des x.

Si l'on excepte le premier tube, l'équation de réaction est :

$$2HgI^2 + 2KOH = HgO + HgI^2,2KI + H^2O.$$

Le point P est donc sur la bissectrice OD de Ox, Oy.

Zone II :

L'iodure mercurique apparaît dans le résidu solide.

Dans la liqueur, la concentration en iodomercurate reste constante. Les points N et P sont donc sur des parallèles à la bissectrice OD.

Le tube aberrant donne des points N et P qui ne se placent évidemment pas sur ces parallèles.

Zone III :

L'équation de réaction est maintenant :

$$5HgI^2 + 2KOH = 3HgI^2,HgO + HgI^2,2KI + H^2O.$$

N et P sont sur des droites passant par O et d'équations :

$$\text{pour N :} \quad y = \frac{3}{5}x$$

$$\text{pour P :} \quad y = \frac{4}{5}x.$$

Zone IV :

La concentration de l'iodomercurate est à nouveau constante : les lieux de N et P deviennent à nouveau des parallèles à OD.

Conclusion. — L'action sur l'iodure mercurique d'une solution de potasse de concentration C = 2 peut donc, si la quantité d'iodure mercurique est comprise entre deux limites, donner comme résidu solide un oxyiodure pur.

Cet oxyiodure, identifié pour la première fois, a pour formule :

$$3HgI^2,HgO.$$

Il contient certainement de la potasse constitutive.

Potasse de concentration : C = 3 mol. par litre.

Nous avons toujours fait réagir 20 cm³ de la solution de potasse employée, soit 0,0600 molécules.

L'acide sulfurique qui a servi aux neutralisations était à 0,990 molécules par litre.

1er Groupe. — **Les résidus solides sont uniquement jaune rougeâtre.**

Iodure mercurique mis en jeu : 0,00125 *mol.*

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
SO^4H^2 : 14 cm³ 8.		HgI^2 : 0,00050 mol.	HgO : 0,00068 mol.
HgI^2 : 0	*d'où*	KI : 0,00136 »	HgI^2 : 0,00007 »
AgI : 0,2785 gr. : 0,00118 mol.		KOH : 0,0586 »	KOH : 0
HgS : 0,059 » : 0,00025 »			

Iodure mercurique mis en jeu : 0,00300 *mol.*

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
SO^4H^2 : 14 cm³ 3.		HgI^2 : 0,00142 mol.	HgO : 0,00159 mol.
HgI^2 : 0,0115 gr. : 0,000025 m.	*d où*	KI : 0,00318 »	HgI^2 : 0
AgI : 0,694 » : 0,00295 »		KOH : 0,0568 »	KOH : 0
HgS : 0,158 » : 0,00068 »			

Iodure mercurique mis en jeu : 0,00400 *mol.*

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
SO^4H^2 : 14 cm³ 1.		HgI^2 : 0,00190 mol.	HgO : 0,00192 mol.
HgI^2 : 0,0275 gr. : 0,00006 mol.	*d'où*	KI : 0,00384 »	HgI^2 : 0,00018 »
AgI : 0,8705 » : 0,00370 »		KOH : 0,0558 »	KOH : 0,0004 »
HgS : 0,2065 » : 0,00089 »			

Il résulte de ces nombres que :

1° Dans la liqueur, le rapport du nombre de molécules d'iodure de potassium et d'iodure mercurique est d'abord supérieur, puis égal à 2.

2° Le solide jaune rougeâtre est de l'oxyde mercurique sensiblement pur.

2e Groupe. — **Le résidu solide contient les 2 phases rouge et blanche.**

Iodure mercurique mis en jeu : 0,00500 *mol.*

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
SO^4H^2 : 13 cm³ 9.		HgI^2 : 0,00198 mol.	HgO : 0,00194 mol.
HgI^2 : 0,030 gr. : 0,00006 mol.	*d'où*	KI : 0,00388 »	HgI^2 : 0,00096 »
AgI : 0,895 » : 0,00380 »		KOH : 0,0551 »	KOH : 0,0010 »
HgS : 0,217 » : 0,00093 »			

Iodure mercurique mis en jeu : 0,00600 *mol.*

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
SO^4H^2 : 13 cm³ 7.		HgI^2 : 0,00179 mol.	HgO : 0,00179 mol.
HgI^2 : 0,050 gr. : 0,00011 mol.	*d'où*	KI : 0,00358 »	HgI^2 : 0,00242 »
AgI : 0,790 » : 0,00332 »		KOH : 0,0543 »	KOH : 0,0021 »
HgS : 0,183 » : 0,000785 »			

Iodure mercurique mis en jeu : 0,00700 *mol.*

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
SO^4H^2 : 13 cm³ 6.		HgI^2 : 0,00160 mol.	HgO : 0,00153 mol.
HgI^2 : 0,052 gr. : 0,000115 m.	*d'où*	KI : 0,00306 »	HgI^2 : 0,00387 »
AgI : 0,6815 » : 0,00290 »		KOH : 0,0539 »	KOH : 0,0030 »
HgS : 0,1595 » : 0,000687 »			

Iodure mercurique mis en jeu : 0,00800 *mol.*

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
SO^4H^2 : 13 cm³ 2.		HgI^2 : 0,00184 mol.	HgO : 0,00179 mol.
HgI^2 : 0,050 gr. : 0,00011 mol.	*d'où*	KI : 0,00358 »	HgI^2 : 0,00437 »
AgI : 0,802 » : 0,00341 »		KOH : 0,0523 »	KOH : 0,0041 »
HgS : 0,189 » : 0,00081 »			

Iodure mercurique mis en jeu : 0,00900 *mol.*

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
SO^4H^2 : 12 cm³ 8.		HgI^2 : 0,00193 mol.	HgO : 0,00193 mol.
HgI^2 : 0,052 gr. : 0,000115 mol.	*d'où*	KI : 0,00386 »	HgI^2 : 0,00516 »
AgI : 0,854 » : 0,00363 »		KOH : 0,0507 »	KOH : 0,0054 »
HgS : 0,197 » : 0,00085 »			

Il est facile de constater que :

1° Dans la liqueur existe l'iodomercurate $HgI^2,2KI$ en solution. La concentration de cet iodomercurate dans les liqueurs des premier, deuxième, quatrième et cinquième tubes de ce groupe est sensiblement la même. C'est celle du dernier tube du groupe précédent.

Celle du troisième tube est différent.

2° L'iodure mercurique et la potasse apparaissent dans le résidu

solide. Leur proportion dans ce résidu croît en même temps que l'iodure mercurique mis en jeu.

3e Groupe. — **Les résidus solides sont blancs purs.**

Iodure mercurique mis en jeu : 0,01000 *mol.*

Analyse sur 7 cm³		Solution	Solide
SO^4H^2 : 8 cm³ 6.		HgI^2 : 0,00211 mol.	HgO : 0,00194 mol.
HgI^2 : 0,033 gr. : 0,00007 mol.	*d'où*	KI : 0,00388 »	HgI^2 : 0,00595 »
AgI : 0,632 » : 0,00269 »		KOH : 0,0487 »	KOH : 0,0073 »
HgS : 0,145 » : 0,00062 »			

Iodure mercurique mis en jeu : 0,01250 *mol.*

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
SO^4H^2 : 11 cm³ 8.		HgI^2 : 0,00261 mol.	HgO : 0,00248 mol.
HgI^2 : 0,066 gr. : 0,00027 mol.	*d'où*	KI : 0,00496 »	HgI^2 : 0,00741 »
AgI : 1,1335 » : 0,00482 »		KOH : 0,0468 »	KOH : 0,0082 »
HgS : 0,271 » : 0,00117 »			

Iodure mercurique mis en jeu : 0,0150 *mol.*

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
SO^4H^2 : 11 cm³ 25.		HgI^2 : 0,00306 mol.	HgO : 0,00298 mol.
HgI^2 : 0,0805 gr. : 0,00017 mol.	*d'où*	KI : 0,00596 »	HgI^2 : 0,00896 »
AgI : 1,340 » : 0,00570 »		KOH : 0,0446 »	KOH : 0,0095 »
HgS : 0,317 » : 0,00136 »			

Iodure mercurique mis en jeu : 0,01750 *mol.*

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
SO^4H^2 : 10 cm³ 6.		HgI^2 : 0,00362 mol.	HgO : 0,00345 mol.
HgI^2 : 0,120 gr. : 0,00026 mol.	*d'où*	KI : 0,00690 »	HgI^2 : 0,01043 »
AgI : 1,540 » : 0,00655 »		KOH : 0,0420 »	KOH : 0,0111 »
HgS : 0,362 » : 0,00155 »			

Iodure mercurique mis en jeu : 0,0200 *mol.*

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
SO^4H^2 : 10 cm³ 2.		HgI^2 : 0,00418 mol.	HgO : 0,00396 mol.
HgI^2 : 0,1235 gr. : 0,00025 mol.	*d'où*	KI : 0,00793 »	HgI^2 : 0,01186 »
AgI : 1,780 » : 0,00755 »		KOH : 0,0404 »	KOH : 0,0117 »
HgS : 0,424 » : 0,00182 »			

Iodure mercurique mis en jeu : 0,0250 *mol.*

Analyse sur 5 cm³		Solution	Solide
SO^4H^2 : 4 cm³ 5.		HgI^2 : 0,00528 mol.	HgO : 0,00492 mol.
HgI^2 : 0,086 gr. : 0,00019 mol.	*d'où*	KI : 0,00984 »	HgI^2 : 0,01480 »
AgI : 1,110 » : 0,00472 »		KOH : 0,0356 »	KOH : 0,0146 »
HgS : 0,263 » : 0,00113 »			

Iodure mercurique mis en jeu : 0,0300 *mol.*

Analyse sur 5 cm³		Solution	Solide
SO^4H^2 : 4 cm³ 2.		HgI^2 : 0,00636 mol.	HgO : 0,00582 mol.
HgI^2 : 0,120 gr. : 0,00026 mol.	*d'où*	KI : 0,01164 »	HgI^2 : 0,01782 »
AgI : 1,310 » : 0,00557 »		KOH : 0,0332 »	KOH : 0,0152 »
HgS : 0,309 » : 0,00133 »			

L'examen des résultats ci-dessus montre que :

1° Dans la liqueur, le rapport des nombres de molécules d'iodure de potassium et d'iodure mercurique est toujours voisin de 2, mais légèrement inférieur.

2° Dans le solide blanc, le rapport des nombres de molécules d'iodure et d'oxyde mercurique est bien constamment égal à trois. Ce fait caractérise l'oxyiodure de mercure : $3HgI^2,HgO$. Cet oxyiodure contient de la potasse constitutive. Le coefficient entier à lui attribuer et qui s'accorde le mieux avec les résultats de nos mesures est de trois molécules de potasse pour une molécule d'oxyde mercurique.

La formule complète de l'oxyiodure serait donc :

$$3HgI^2,HgO,3KOH.$$

Et la réaction peut se traduire par l'équation :

$$5HgI^2 + 5KOH = 3HgI^2,HgO,3KOH + HgI^2,2KI + H^2O.$$

Nous n'avons pas pu faire croître davantage la quantité d'iodure mercurique mise en jeu. Le résidu solide devient, en effet, si volumineux que toute agitation satisfaisante est illusoire.

La courbe représentant cette série ne peut évidemment plus pré-

senter que trois zones et l'on constate que la troisième zone a pris une extension considérable.

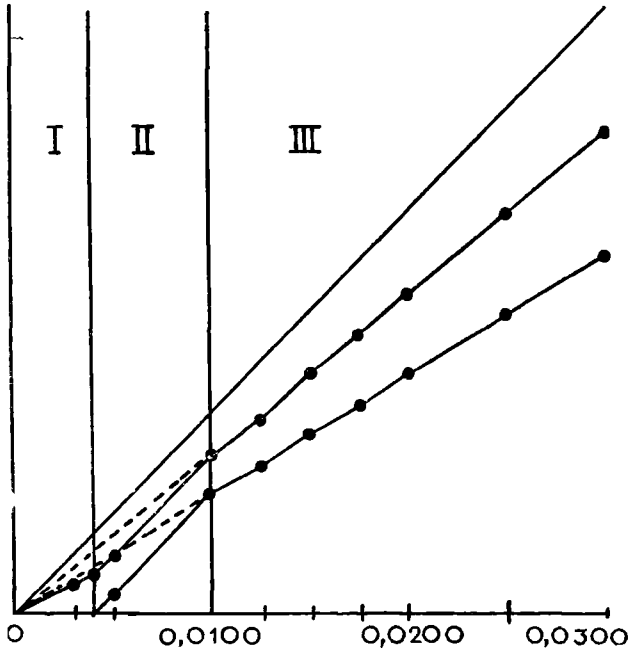

Fig. 3.

Il y a lieu de remarquer que si on compare le diagramme obtenu à celui relatif à C = 2, on obtient une parfaite coïncidence dans les zones I et III.

Potasse de concentration : C = 4 mol. par litre.

Le volume de solution de potasse utilisée pour la réaction est toujours de 20 cm³ : il contient donc 0,0800 molécule de potasse. L'acide sulfurique employé pour le titrage était à 1,041 molécule par litre.

Les tubes pour lesquels on a pu obtenir plusieurs états définitifs très différents deviennent ici très nombreux.

1er Groupe. — **Le résidu solide est uniquement rougeâtre.**

Iodure mercurique mis en jeu : 0,00125 mol.

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
SO^4H^2 : 19 cm³ 6.		HgI^2 : 0,00043 mol.	HgO : 0,00080 mol.
HgI^2 : 0	d'où	KI : 0,00161 »	HgI^2 : 0,00004 »
AgI : 0,291 gr. : 0,001236 m.		KOH : 0,0776 »	KOH : 0,00075 »
HgS : 0,0505 » : 0,000215 »			

Iodure mercurique mis en jeu : 0,00250 mol.

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
SO^4H^2 : 17 cm³ 9.		HgI^2 : 0,00111 mol.	HgO : 0,00132 mol.
HgI^2 : 0	d'où	KI : 0,00264 »	HgI^2 : 0,00007 »
AgI : 0,571 gr. : 0,00243 mol.		KOH : 0,0761 »	KOH : 0,0012 »
HgS : 0,129 » : 0,00556 »			

Iodure mercurique mis en jeu : 0,00500 mol.

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
SO^4H^2 : 17 cm³ 3.		HgI^2 : 0,00229 mol.	HgO : 0,00247 mol.
HgI^2 : 0,008 gr. : 0,000017 mol.	d'où	KI : 0,00494 »	HgI^2 : 0,00024 »
AgI : 1,112 » : 0,00473 »		KOH : 0,0742 »	KOH : 0,001 »
HgS : 0,263 » : 0,00113 »			

2e Groupe. — **Le résidu solide contient les phases rouge et blanche.**

Iodure mercurique mis en jeu : 0,00500 mol.

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
SO^4H^2 : 17 cm³ 2.		HgI^2 : 0,00118 mol.	HgO : 0,00125 mol.
HgI^2 : 0,019 gr. : 0,00004 mol.	d'où	KI : 0,00251 »	HgI^2 : 0,00257 »
AgI : 0,552 » : 0,00235 »		KOH : 0,0733 »	KOH : 0,0040 »
HgS : 0,127 » : 0,00055 »			

Iodure mercurique mis en jeu : 0,00750 mol.

1) Dans le résidu solide la phase blanche est prédominante.

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
SO^4H^2 : 17 cm³ 1.		HgI^2 : 0,00164 mol.	HgO : 0,00157 mol.
HgI^2 : 0,027 gr. : 0,000059 mol.	d'où	KI : 0,00315 »	HgI^2 : 0,00429 »
AgI : 0,730 » : 0,00310 »		KOH : 0,0727 »	KOH : 0,00420 »
HgS : 0,177 » : 0,00076 »			

2) Dans le résidu solide la phase rouge est prédominante.

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
SO^4H^2 : 17 cm³ 0.		HgI^2 : 0,00350 mol.	HgO : 0,00356 mol.
HgI^2 : 0,072 gr. : 0,00016 mol.	*d'où*	KI : 0,00713 »	HgI^2 : 0,00044 »
AgI : 1,5875 » : 0,00675 »		KOH : 0,0712 »	KOH : 0,0017 »
HgS : 0,370 » : 0,00159 »			

Iodure mercurique mis en jeu : 0,0150 *mol.*

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
SO^4H^2 : 13 cm³, 9.		HgI^2 : 0,00637 mol.	HgO : 0,00582 mol.
HgI^2 : 0,1285 gr. : 0,00028 mol.	*d'où*	KI : 0,01164 »	HgI^2 : 0,00281 »
AgI : 2,734 » : 0,01163 »		KOH : 0,0600 »	KOH : 0,0083 »
HgS : 0,675 » : 0,00290 »			

3e Groupe. — **Résidu solide uniquement blanc.**

Iodure mercurique mis en jeu : 0,00500 *mol.*

Un tel tube qui, par agitation mécanique, a donné le mélange des deux phases rouge et blanche, peut conduire à la phase oxyiodure blanc pur si l'on prend la précaution de réduire notablement l'agitation en remuant simplement le contenu du tube avec un agitateur.

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
SO^4H^2 : 18 cm³.		HgI^2 : 0,00105 mol.	HgO : 0,00100 mol.
HgI^2 : 0,034 gr. : 0,000075 m.	*d'où*	KI : 0,00200 »	HgI^2 : 0,00295 »
AgI : 0,446 » : 0,00190 »		KOH : 0,0750 »	KOH : 0,00301 »
HgS : 0,1044 » : 0,00045 »			

Iodure mercurique mis en jeu : 0,01000 *mol.*

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
SO^4H^2 : 16 cm³ 8.		HgI^2 : 0,00199 mol.	HgO : 0,00202 mol.
HgI^2 : 0,048 gr. : 0,000105 m.	*d'où*	KI : 0,00405 »	HgI^2 : 0,00599 »
AgI : 0,8975 » : 0,00381 »		KOH : 0,0700 »	KOH : 0,00595 »
HgS : 0,253 » : 0,00089 »			

Iodure mercurique mis en jeu : 0,01500 *mol.*

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
SO^4H^2 : 15 cm³ 7.		HgI^2 : 0,00304 mol.	HgO : 0,00302 mol.
HgI^2 : 0,010 gr. : 0,00002 mol.	*d'où*	KI : 0,00604 »	HgI^2 : 0,00894 »
AgI : 1,415 » : 0,00602 »		KOH : 0,0655 »	KOH : 0,00840 »
HgS : 0,3485 » : 0,00150 »			

Iodure mercurique mis en jeu : 0,02000 mol.

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
SO^4H^2 : 14 cm³ 7.		HgI^2 : 0,00418 mol.	HgO : 0,00401 mol.
HgI^2 : 0,059 gr. : 0,00013 mol.	*d'où*	KI : 0,00802 »	HgI^2 : 0,01181 »
AgI : 1,8655 » : 0,00793 »		KOH : 0,0615 »	KOH : 0,0105 »
HgS : 0,457 » : 0,00196 »			

Iodure mercurique mis en jeu : 0,0300 mol.

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
SO^4H^2 : 12 cm³ 5.		HgI^2 : 0,00617 mol.	HgO : 0,00590 mol.
HgI^2 : 0,0975 gr. : 0,000215 m.	*d'où*	KI : 0,01180 »	HgI^2 : 0,01793 »
AgI : 2,725 » : 0,01164 »		KOH : 0,0522 »	KOH : 0,0160 »
HgS : 0,666 » : 0,00287 »			

Les résultats de toutes ces analyses concordent pour attribuer à l'oxyiodure blanc la formule :

$$3HgI^2,HgO,3KOH.$$

L'équation traduisant l'état définitif est donc :

$$5HgI^2 + 5KOH = 3HgI^2,HgO,3KOH + HgI^2,2KI + H^2O.$$

Il nous a été impossible, comme dans le cas de la potasse de concentration C = 3, d'obtenir des tubes contenant encore de l'iodure mercurique inaltéré.

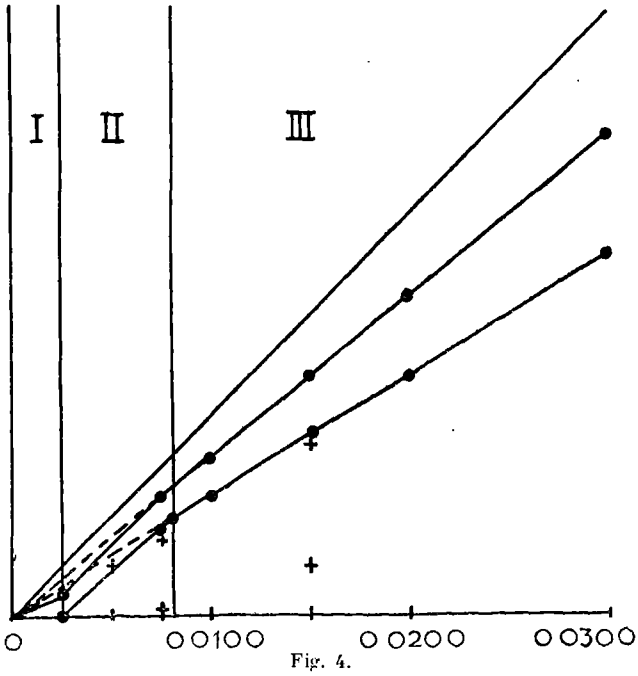

Fig. 4.

L'existence de nombreux points aberrants rend difficile la délimitation précise de la zone II.

Potasse de concentration : C = 5 mol. par litre.

Le volume de la solution de potasse utilisée est toujours 20 cm³, ce qui correspond à 0,100 molécule de potasse mise en jeu. L'acide sulfurique titré qui a servi aux dosages contenait 0,99 molécule par litre.

1er Groupe. — **Le résidu solide est uniquement rouge.**

Iodure mercurique mis en jeu : 0,00125 *mol.*

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
SO^4H^2 : 24 cm³ 6.		HgI^2 : 0,00034 mol.	HgO : 0,00085 mol.
HgI^2 : 0	*d'où*	KI : 0,00170 »	HgI^2 : 0,00006 »
AgI : 0,2795 gr. : 0,00119 mol.		KOH : 0,0974 »	KOH : 0,001 »
HgS : 0,040 » : 0,00017 »			

Iodure mercurique mis en jeu : 0,00250 *mol.*

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
SO^4H^2 : 24 cm³ 4.		HgI^2 : 0,00091 mol.	HgO : 0,00153 mol.
HgI^2 : 0.	*d'où*	KI : 0,00306 »	HgI^2 : 0,00006 »
AgI : 0,5735 gr. : 0,00244 mol.		KOH : 0,0965 »	KOH : 0,0005 »
HgS : 0,106 » : 0,000455 »			

Iodure mercurique mis en jeu : 0,00500 *mol.*

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
SO^4H^2 : 23 cm³ 7.		HgI^2 : 0,00208 mol.	HgO : 0,00265 mol.
HgI^2 : 0.	*d'où*	KI : 0,00531 »	HgI^2 : 0,00025 »
AgI : 1,118 gr. : 0,00475 mol.		KOH : 0,0940 »	KOH : 0,0007 »
HgS : 0,242 » : 0,00104 »			

Iodure mercurique mis en jeu : 0,00750 *mol.*

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
SO^4H^2 : 23 cm³ 1.		HgI^2 : 0,00344 mol.	HgO : 0,00376 mol.
HgI^2 : 0.	*d'où*	KI : 0,00752 »	HgI^2 : 0,00030 »
AgI : 1,670 gr. : 0,00720 mol.		KOH : 0,0915 »	KOH : 0,00100 »
HgS : 0,397 » : 0,00172 »			

Iodure mercurique mis en jeu : 0,0100 mol.

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
SO^4H^2 : 22 cm³ 3.		HgI^2 : 0,00440 mol.	HgO : 0,00488 mol.
HgI^2 : 0,011 gr. : 0,000025 mol.	*d'où*	KI : 0,00976 »	HgI^2 : 0,00072 »
AgI : 2,170 » : 0,00923 »		KOH : 0,0883 »	KOH : 0,0020 »
HgS : 0,505 » : 0,002175 »			

2e Groupe. — **Le résidu solide contient les 2 phases rouge et blanche.**

Iodure mercurique mis en jeu : 0,0125 mol.

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
SO^4H^2 : 21 cm³ 9.		HgI^2 : 0,00332 mol.	HgO : 0,00369 mol.
HgI^2 : 0.	*d'où*	KI : 0,00738 »	HgI^2 : 0,00549 »
AgI : 1,647 gr. : 0,007008 mol.		KOH : 0,0870 »	KOH : 0,00560 »
HgS : 0,392 » : 0,00166 »			

Iodure mercurique mis en jeu : 0,01500 mol.

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
SO^4H^2 : 21 cm³ 3.		HgI^2 : 0,00330 mol.	HgO : 0,00361 mol.
HgI^2 : 0.	*d'où*	KI : 0,00722 »	HgI^2 : 0,00809 »
AgI : 1,625 gr. : 0,00691 mol.		KOH : 0,00845 »	KOH : 0,0083 »
HgS : 0,3835 » : 0,00165 »			

3e Grou e. — **L'oxyiodure blanc existe seul dans le résidu solide.**

Iodure mercurique mis en jeu : 0,0200 mol.

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
SO^4H^2 : 20 cm³ 2.		HgI^2 : 0,00398 mol.	HgO : 0,00406 mol.
HgI^2 : 0,0035 gr. : 0,000007 m.	*d'où*	KI : 0,00812 »	HgI^2 : 0,01196 »
AgI : 1,889 » : 0,00804 »		KOH : 0,08034 »	KOH : 0,0116 »
HgS : 0,461 » : 0,001985 »			

Iodure mercurique mis en jeu : 0,0250 mol.

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
SO^4H^2 : 19 cm³		HgI^2 : 0,00508 mol.	HgO : 0,00496 mol.
HgI^2 : 0,0795 gr. : 0,00017 mol.	*d'où*	KI : 0,00992 »	HgI^2 : 0,01496 »
AgI : 2,279 » : 0,00970 »		KOH : 0,0749 »	KOH : 0,0152 »
HgS : 0,5515 : 0,00237 »			

Iodure mercurique mis en jeu : 0,0300 *mol.*

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
—		—	—
SO^4H^2 : 18 cm³ 0.		HgI^2 : 0,00602 mol.	HgO : 0,00586 mol.
HgI^2 : 0,110 gr. : 0,00024 m.	*d'où*	KI : 0,01172 »	HgI^2 : 0,01812 »
AgI : 2,680 » : 0,01140 »		KOH : 0,0708 »	KOH : 0,0175 »
HgS : 0,643 » : 0,00277 »			

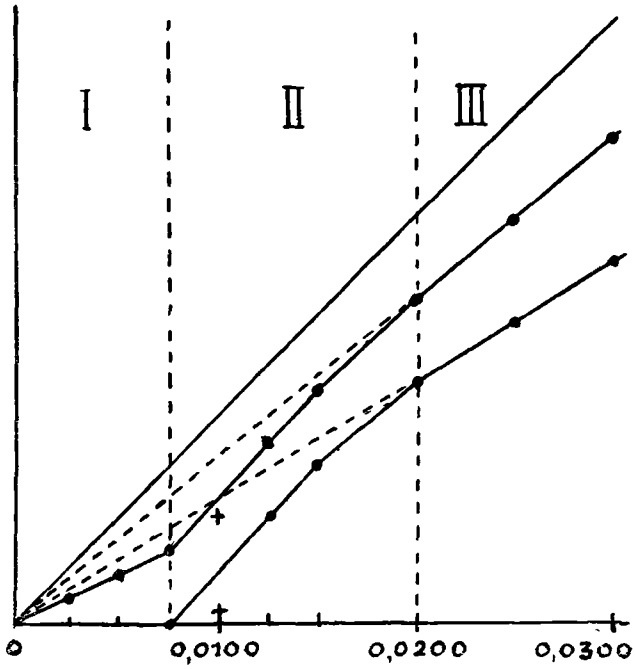

Fig. 5.

La première et la deuxième zone sont ici très nettes. Leur importance relative a beaucoup augmenté.

Potasse de concentration : C = 6 mol. par litre.

Nous utilisons toujours 20 cm³ de solution de potasse.

Nous ne traduirons pas les résultats d'analyse relatifs à l'alcali libre de la solution. La teneur en potasse du résidu solide n'est, en effet, intéressante à connaître que dans le cas où l'oxyiodure blanc existe seul dans le résidu solide. Or, dans ces conditions, l'équation

qui peut traduire le résultat final de la réaction est toujours la même, quelle que soit la concentration. Pour une même quantité d'iodure mercurique mise en jeu, la quantité de potasse ($2a$ molécules) qui par action sur l'iodure de mercure a donné de l'oxyde, et celle qui s'est fixée (d molécules) sur l'oxyiodure sont constantes. Dans la liqueur après réaction il reste e molécules de potasse pour n molécules introduites initialement et :

$$d = n \quad (2a + e).$$

Puisque d et a sont constants, c'est que e croît avec n. Les deux termes de la différence croissant avec n, l'erreur absolue que l'on peut commettre sur chacun d'eux augmente également avec n. Il en est donc de même pour l'erreur relative sur d. La précision sur les valeurs de d obtenues dans cette série d'expériences sera donc moins bonne que celle que nous avions pour les séries précédentes. La connaissance de ces valeurs n'ajouterait donc rien à ce que nous savons déjà.

1er Groupe. — **Les résidus solides sont rouges.**

Iodure mercurique mis en jeu : 0,00125 *mol.*

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
HgI^2 : 0.		HgI^2 : 0,000172 m.	HgO : 0,001045 m.
AgI : 0,286 gr. : 0,001217 m.	*d'où*	KI : 0,00208 »	HgI^2 : 0,000033 »
HgS : 0,020 » : 0,000086 »			

Iodure mercurique mis en jeu : 0,00250 *mol.*

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
HgI^2 : 0.		HgI^2 : 0,000724 m.	HgO : 0,001712 m.
AgI : 0,5725 gr. : 0,002436 m.	*d'où*	KI : 0,003424 »	HgI^2 : 0,000064 »
HgS : 0,084 » : 0,000362 »			

Iodure mercurique mis en jeu : 0,00500 *mol.*

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
HgI^2 : 0.		HgI^2 : 0,00186 mol.	HgO : 0,00286 mol.
AgI : 1,110 gr. : 0,00472 mol.	*d'où*	KI : 0,00572 »	HgI^2 : 0,00028 »
HgS : 0,2165 » : 0,00093 »			

Iodure mercurique mis en jeu : 0,00750 *mol.*

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
HgI^2 : 0.		HgI^2 : 0,00305 mol.	HgO : 0,00410 mol.
AgI : 1,680 gr. : 0,00715 mol.	*d'où*	KI : 0,00820 »	HgI^2 : 0,00035 »
HgS : 0,354 » : 0,001525 »			

Iodure mercurique mis en jeu : 0,01000 *mol.*

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
HgI^2 : 0.		HgI^2 : 0,00429 mol.	HgO : 0,00507 mol.
AgI : 2,201 gr. : 0,00936 mol.	*d'où*	KI : 0,01014 »	HgI^2 : 0,00064 »
HgS : 0,498 » : 0,002146 »			

On remarque que, même pour le dernier tube de ce groupe, le rapport des nombres de molécules d'iodure de potassium et d'iodure mercurique dans la liqueur est encore supérieur à deux.

On constate corrélativement qu'il ne se précipite plus d'iodure mercurique lors de la neutralisation de l'alcali libre.

2e Groupe. — **Le résidu solide est composé des deux phases rouge et blanche.**

Iodure mercurique mis en jeu : 0,01000 *mol.*

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
HgI^2 : 0.		HgI^2 : 0,00378 mol.	HgO : 0,00488 mol.
AgI : 2,035 gr. : 0,00866 mol.	*d'où*	KI : 0,00976 »	HgI^2 : 0,00134 »
HgS : 0,439 » : 0,00189 »			

Iodure mercurique mis en jeu : 0,0125 *mol.*

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
HgI^2 : 0.		HgI^2 : 0,00504 mol.	HgO : 0,00550 mol.
AgI : 2,477 gr. : 0,01054 mol.	*d'où*	KI : 0,01100 »	HgI^2 : 0,00196 »
HgS : 0,585 » : 0,00252 »			

Iodure mercurique mis en jeu : 0,0150 *mol.*

1) Tube pour lequel la phase rouge est prédominante.

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
HgI^2 : 0.		HgI^2 : 0,00662 mol.	HgO : 0,00706 mol.
AgI : 3,215 gr. : 0,01368 mol.	*d'où*	KI : 0,01412 »	HgI^2 : 0,00132 »
HgS : 0,768 » : 0,00331 »			

2) Tube pour lequel la phase blanche est prédominante.

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
HgI^2 : 0.		HgI^2 : 0,00478 mol.	HgO : 0,00504 mol.
AgI : 2,308 gr. : 0,00982 mol.	*d'où*	KI : 0,01008 »	HgI^2 : 0,00518 »
HgS : 0,5535 » : 0,00239 »			

Iodure mercurique mis en jeu : 0,01750 *mol.*

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
HgI^2 : 0.		HgI^2 : 0,00568 mol.	HgO : 0,00525 mol.
AgI : 2,569 gr. : 0,01093 mol.	*d'où*	KI : 0,01050 »	HgI^2 : 0,00658 »
HgS : 0,6595 » : 0,00284 »			

Iodure mercurique mis en jeu : 0,0200 *mol.*

1) Tube qui contient le plus d'oxyde rouge.

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
HgI^2 : 0,117 gr. : 0,00026 mol.		HgI^2 : 0,00647 mol.	HgO : 0,00634 mol.
AgI : 2,8985 » : 0,01229 »	*d'où*	KI : 0,01268 »	HgI^2 : 0,00719 »
HgS : 0,6905 » : 0,002975 »			

2) Tube qui contient le moins d'oxyde rouge.

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
HgI^2 : 0.		HgI^2 : 0,00494 mol.	HgO : 0,00509 mol.
AgI : 2,358 gr. : 0,01003 mol.	*d'où*	KI : 0,01018 »	HgI^2 : 0,00997 »
HgS : 0,574 » : 0,00247 »			

Iodure mercurique mis en jeu : 0,0225 *mol.*

Analyse sur 5 cm³		Solution	Solide
HgI^2 : 0.		HgI^2 : 0,00452 mol.	HgO : 0,00510 mol.
AgI : 1,1305 gr. : 0,00481 mol.	*d'où*	KI : 0,01020 »	HgI^2 : 0,01238 »
HgS : 0,262 » : 0,00113 »			

3e Groupe. — **Les résidus solides sont blancs pur.**

Iodure mercurique mis en jeu : 0,0250 *mol.*

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
HgI^2 : 0.		HgI^2 : 0,00494 mol.	HgO : 0,00506 mol.
AgI : 2,350 gr. : 0,0100 mol.	*d'où*	KI : 0,01012 »	HgI^2 : 0,01500 »
HgS : 0,5731 » : 0,00247 »			

Iodure mercurique mis en jeu : 0,0275 mol.

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
—		—	—
HgI^2 : 0.		HgI^2 : 0,00552 mol.	HgO : 0,00560 mol.
AgI : 2,613 gr. : 0,01112 mol.	*d'où*	KI : 0,01120 »	HgI^2 : 0,01638 »
HgS : 0,642 » : 0,002764 »			

Iodure mercurique mis en jeu : 0,0300 mol.

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
—		—	—
HgI^2 : 0.		HgI^2 : 0,00598 mol.	HgO : 0,00614 mol.
AgI : 2,848 gr. : 0,01212 mol.	*d'où*	KI : 0,001228 »	HgI^2 : 0,01788 »
HgS : 0,693 » : 0,00599 »			

On constate donc que la liqueur contient bien l'iodomercurate $HgI^2,2KI$, toutes les fois que l'oxyiodure blanc existe à l'état de pureté dans le résidu solide.

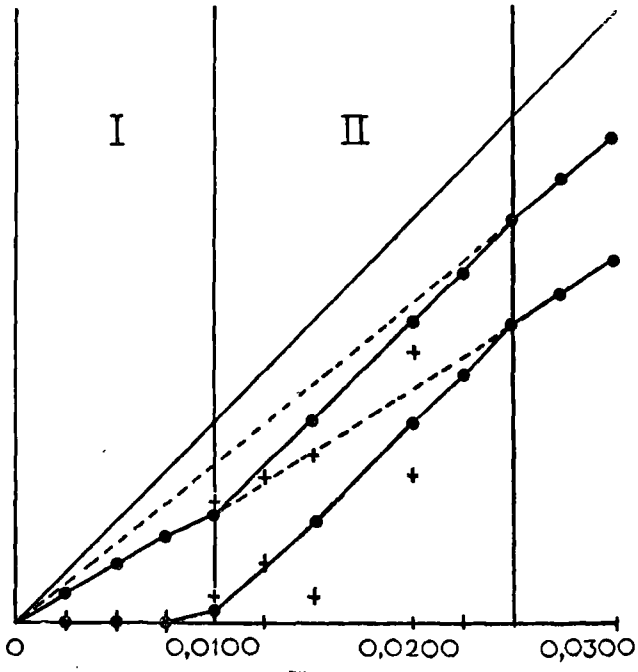

Fig. 6.

L'importance relative des zones I et II a encore augmenté par rapport aux zones correspondantes du diagramme précédent.

La zone III tend à disparaître.

Le rapport $\frac{\text{Nombre de molécules d'iodure de potassium}}{\text{Nombre de molécules d'iodure mercurique}}$ n'atteint la valeur 2 que de plus en plus tardivement.

On remarque, ici encore, un certain nombre de points aberrants.

Conclusions

a) L'action des solutions moyennement concentrées de potasse ($1,5 < C < 7$) sur l'iodure mercurique peut donner naissance à deux corps dans le résidu solide :

1° l'oxyde mercurique, qui est d'un jaune de plus en plus rougeâtre à mesure que la concentration de la potasse employée croît.

2° un oxyiodure blanc, non encore signalé, auquel de multiples mesures nous ont fait attribuer la formule :

$$3HgI^2,HgO,3KOH.$$

Ces deux corps peuvent se former seuls ou coexister. Pour un volume V d'une solution de potasse de concentration C qu'on fait réagir sur un nombre m de molécules d'iodure mercurique :

l'oxyde se forme seul pour $m < m_1$

l'oxyiodure se forme seul pour $m > m_2$.

On obtient en même temps les deux solides pour $m_1 < m < m_2$ m_1 et m_2 varient d'ailleurs avec C.

On peut même, en augmentant la quantité d'iodure mercurique mis en jeu, arriver à avoir, en même temps que l'oxyiodure, de l'iodure mercurique inaltéré. Ceci n'est observable que pour les plus faibles concentrations de potasse. Pour les autres, en effet, il faudrait employer tant d'iodure mercurique que l'agitation deviendrait impossible.

Il est assez curieux que, dans des conditions opératoires aussi identiques que possible, il nous est arrivé un certain nombre de fois d'obtenir, à partir du même état initial, des états définitifs notablement différents. Nous verrons dans un chapitre ultérieur la cause de ces anomalies.

b) Dans la liqueur on trouve toujours de l'iodure mercurique dissous à la faveur de l'iodure de potassium formé.

A partir d'un nombre de molécules d'iodure mercurique mis en jeu : $m > m'$, les masses de ces corps existant dans la liqueur sont dans le rapport caractérisant l'iodomercurate :

$$HgI^2,2KI.$$

La valeur de m' croît en même temps que C.

Les deux équations caractérisant le résultat de l'action des solutions moyennement concentrées de potasse sur l'iodure mercurique sont donc :

(1) $$2HgI^2 + 2KOH = HgO + HgI^2,2KI + H^2O.$$

(2) $$5HgI^2 + 5KOH \quad 3HgI^2,HgO + HgI^2,2KI + H^2O.$$

En faisant abstraction des résultats correspondants aux tubes que nous considérons comme aberrants, nous constatons que, pour une même valeur de C et tant que les deux phases solides oxyde et oxyiodure coexistent, la concentration des liqueurs en iodomercurate $HgI^2,2KI$ reste la même. Cette concentration garde également une valeur constante quand l'iodure mercurique inaltéré existe en présence de l'oxyiodure blanc.

Ceci est une conséquence de la règle des phases : l'apparition d'une phase nouvelle diminuant de un la variance du système.

3° Solutions très concentrées C > 7 mol. par litre.

Par action sur l'iodure mercurique d'une solution de potasse de concentration C — 7 on obtient encore des tubes à résidu rouge et des tubes à résidus blanc et rouge. Cette concentration constituant la transition entre les solutions moyennement concentrées et très concentrées, les résultats obtenus sont irréguliers et difficiles à interpréter.

Nous ne considérerons donc dans le présent paragraphe que les solutions de concentration C > 7.

Pour ces concentrations, les plus faibles exceptées (dans ce cas les premiers tubes présentent encore un résidu solide rouge), on n'ob-

serve plus dans tous les tubes qu'une masse blanche d'aspect homogène, très volumineuse.

La formation transitoire de l'oxyiodure lie de vin ne se produit plus jamais.

Dans la liqueur, la concentration en iodure mercurique n'atteint plus, dans aucun cas, celle qui correspondrait à l'iodomercurate $HgI^2,2KI$. Elle décroît jusqu'à s'annuler quand C croît.

D'ailleurs, l'addition d'iodomercurate $HgI^2,2KI$ à des solutions de potasse de même concentration que celles étudiées amène la précipitation du même corps blanc.

L'alcali existe toujours incontestablement dans les oxyiodures formés. La masse d'alcali ainsi utilisée est de plus en plus petite relativement à la masse d'alcali mise en jeu, de sorte que sa détermination par le calcul est de plus en plus imprécise.

Pour les solutions très concentrées, la variation de volume de la liqueur lors de la réaction n'est plus négligeable. Nous avons donc calculé pour chaque expérience le volume final de la solution (voir p. 16).

Il est facile de se rendre compte, par un calcul d'erreur, que la valeur de V n'est connue ainsi qu'à un centième près, ce qui diminue la précision des résultats obtenus.

Dans la liqueur, lorsqu'il apparaît de l'iodure mercurique, le rapport $\frac{\text{Nombre de molécules d'iodure mercurique}}{\text{Nombre de molécules d'iodure de potassium}}$ varie constamment, que l'on considère les tubes d'une même série ou les tubes correspondants des différentes séries.

Les résultats sont donc plus difficiles à interpréter que dans le cas de l'action des solutions plus étendues de potasse pour lesquelles les liqueurs, après réaction, contenaient toujours l'iodomercurate $HgI^2,2KI$.

Nous n'interpréterons les résultats obtenus qu'après les avoir transcrits pour toutes les concentrations étudiées, soient : 8, 9, 10, 11, 12.

Potasse de concentration : C = 7.78 mol. par litre.

On utilise toujours 20 cm³ de la solution étudiée. Sa densité est $d_1 = 1,316$.

L'acide sulfurique titré est à 2,006 molécules par litre.

Le premier tube de cette série est encore rouge :

Iodure mercurique mis en jeu : 0,00125 *mol.*

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
AgI : 0,2875 gr. : 0,00122 mol.	*d'où*	HgI^2 : 0 mol.	HgO : 0,00122 mol.
HgS : 0.		KI : 0,00244 »	HgI^2 : 0,00003 »

On voit que la liqueur ne contient pas d'iodure mercurique.
Le résidu solide est de l'oxyde mercurique sensiblement pur.

Tous les autres tubes présentent un résidu solide blanc.

L'oxyde devenant prépondérant dans le résidu solide, nous considérerons maintenant dans ce résidu le rapport R du nombre de molécules d'oxyde au nombre de molécules d'iodure, et non le rapport inverse.

Iodure mercurique mis en jeu : 0,00250 *mol.*

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
AgI : 0,429 gr. : 0,00182 mol.	*d'où*	HgI^2 : 0 mol.	HgO : 0,00182 mol.
HgS : 0.		KI : 0,00364 »	HgI^2 : 0,00068 »
			R = 2,67.

Iodure mercurique mis en jeu : 0,00500 *mol.*

$d_2 = 1,340$ le calcul donne $V_2 = 20$ cm³ 2.

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
SO^4H^2 : 18 cm³ 1.		HgI^2 : 0,00062 mol.	HgO : 0,00320 mol.
AgI : 0,8925 gr. : 0,000379 m.	*d'où*	KI : 0,00640 »	HgI^2 : 0,00118 »
HgS : 0,072 » : 0,0000310 »		KOH : 0,1462 »	KOH : 0,0026 »
			R = 2,70.

Iodure mercurique mis en jeu : 0,0100 *mol.*

$d_2 = 1,386$ le calcul donne $V_2 = 20$ cm³ 2.

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
SO^4H^2 : 17 cm³ 1.		HgI^2 : 0,00226 mol.	HgO : 0,00554 mol.
AgI : 1,817 gr. : 0,00773 mol.	*d'où*	KI : 0,01108 »	HgI^2 : 0,00225 »
HgS : 0,260 » : 0,00112 »		KOH : 0,1406 »	KOH : 0,00340 »
			R = 2,46.

Iodure mercurique mis en jeu : 0,0150 *mol.*
$d_2 = 1,425$ le calcul donne $V_2 = 20$ cm³ 8.

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
SO^4H^2 : 16 cm³ 1.		HgI^2 : 0,00436 mol.	HgO : 0,00764 mol.
AgI : 2,715 gr. : 0,01155 mol.	*d'où*	KI : 0,01528 »	HgI^2 : 0,00300 »
HgS : 0,487 » : 0,00210 »		KOH : 0,1341 »	KOH : 0,00620 »
			R = 2,54.

Iodure mercurique mis en jeu : 0,0200 *mol.*
$d_2 = 1,471$ le calcul donne $V_2 = 21$ cm³.

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
SO^4H^2 : 15 cm³ 1.		HgI^2 : 0,00661 mol.	HgO : 0,00952 mol.
AgI : 3,6095 gr. : 0,001536 m.	*d'où*	KI : 0,01904 »	HgI^2 : 0,00387 »
HgS : 0,732 » : 0,000315 »		KOH : 0,1270 »	KOH : 0,00960 »
			R = 2,46.

Iodure mercurique mis en jeu : 0,0250 *mol.*
$d_2 = 1,520$ le calcul donne $V_2 = 21$ cm³ 4.

Analyse sur 5 cm³		Solution	Solide
SO^4H^2 : 7 cm³ 3.		HgI^2 : 0,00911 mol.	HgO : 0,01132 mol.
AgI : 2,244 gr. : 0,00955 mol.	*d'où*	KI : 0,02264 »	HgI^2 : 0,00457 »
HgS : 0,494 » : 0,00213 »		KOH : 0,1252 »	KOH : 0,00780 »
			R = 2,48.

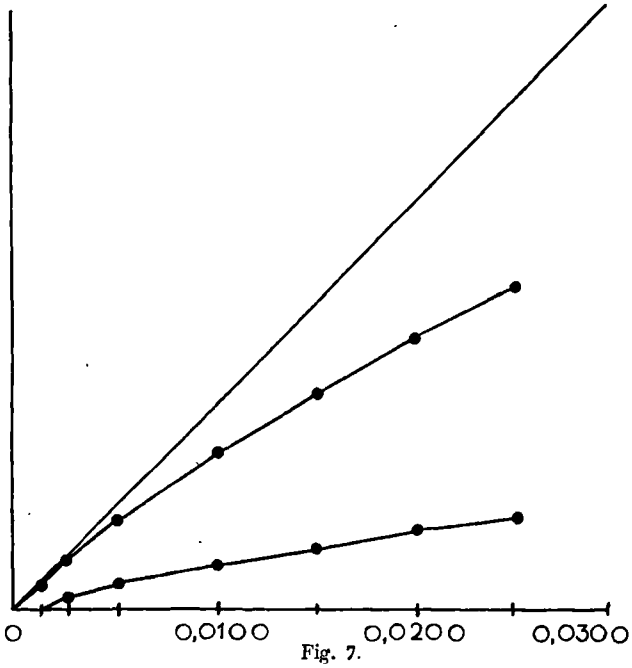

Fig. 7.

Potasse de concentration : C = 9.05 mol. par litre.

On a toujours $V_1 = 20cm^3$ soit 0,1810 molécule de potasse mise en jeu, $d_1 = 1,366$.

L'acide sulfurique titré est à 2,080 molécules par litre.

Tous les tubes de cette série sont blancs.

Pour les deux premiers tubes on peut prendre comme volume définitif $V_2 = 20\ cm^3$.

Iodure mercurique mis en jeu : 0,00125 *mol.*

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
SO^4H^2 : 21 cm³ 6.		HgI^2 : 0.	HgO : 0,00091 mol.
AgI : 0,216 gr. : 0,00091 mol.	*d'où*	KI : 0,00182 mol.	HgI^2 : 0,00034 »
HgS : 0.		KOH : 0,1786 »	KOH : 0,0006 »
			R = 2,67.

Iodure mercurique mis en jeu : 0,00250 *mol.*

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
SO^4H^2 : 20 cm³ 75.		HgI^2 : 0.	HgO : 0,001817 m.
AgI : 0,427 gr. : 0,001817 mol.	*d'où*	KI : 0,003634 m.	HgI^2 : 0,000683 »
HgS : 0.		KOH : 0,1726 »	KOH : 0,0048 »
			R = 2,65.

Iodure mercurique mis en jeu : 0,00500 *mol.*

$d_2 = 1,390$ le calcul donne $V_2 = 20\ cm^3\ 1$.

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
SO^4H^2 : 20 cm³ 35.		HgI^2 : 0.	HgO : 0,00364 mol.
AgI : 0,8545 gr. : 0,00363 mol.	*d'où*	KI : 0,00729 mol.	HgI^2 : 0,00136 »
HgS : 0.		KOH : 0,1700 »	KOH : 0,0037 »
			R = 2,67.

Iodure mercurique mis en jeu : 0,0100 *mol.*

$d_2 = 1,416$ le calcul donne $V_2 = 20\ cm^3\ 57$.

Analyse sur 5 cm³		Solution	Solide
SO^4H^2 : 9 cm³ 6.		HgI^2 : 0,00133 mol.	HgO : 0,00625 mol.
AgI : 0,867 gr. : 0,00369 mol.	*d'où*	KI : 0,01250 »	HgI^2 : 0,00242 »
HgS : 0,075 » : 0,000323 »		KOH : 0,1643 »	KOH : 0,0042 »
			R = 2,58.

Iodure mercurique mis en jeu : 0,0150 *mol.*
$d_2 = 1,460$ le calcul donne V_2 : 20 cm³ 80.

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
SO^4H^2 : 18 cm³ 20.		HgI^2 : 0,00310 mol.	HgO : 0,00850 mol.
AgI : 2,630 gr. : 0,00817 mol.	*d'où*	KI : 0,0170 »	HgI^2 : 0,00340 »
HgS : 0,3465 » : 0,00149 »		KOH : 0,1574 »	KOH : 0,0066 »
			R = 2,50.

Iodure mercurique mis en jeu : 0,0200 *mol.*
$d_2 = 1,502$ le calcul donne $V_2 = 21$ cm³ 45.

Analyse sur 5 cm³		Solution	Solide
SO^4H^2 : 8 cm³ 65.		HgI^2 : 0,00529 mol.	HgO : 0,01052 mol.
AgI : 1,763 gr. : 0,00499 mol.	*d'où*	KI : 0,02105 »	HgI^2 : 0,00419 »
HgS : 0,292 » : 0,001255 »		KOH : 0,1517 »	KOH : 0,0083 »
			R = 2,51.

Iodure mercurique mis en jeu : 0,0250 *mol.*
$d_2 = 1,544$ le calcul donne $V_2 = 21$ cm³ 45.

Analyse sur 5 cm³		Solution	Solide
SO^4H^2 : 8 cm³ 2.		HgI^2 : 0,00748 mol.	HgO : 0,01248 mol.
AgI : 2,1878 gr. : 0,00931 mol.	*d'où*	KI : 0,02496 »	HgI^2 : 0,00504 »
HgS : 0,4055 » : 0,001745 »		KOH : 0,1462 »	KOH : 0,0099 »
			R = 2,48.

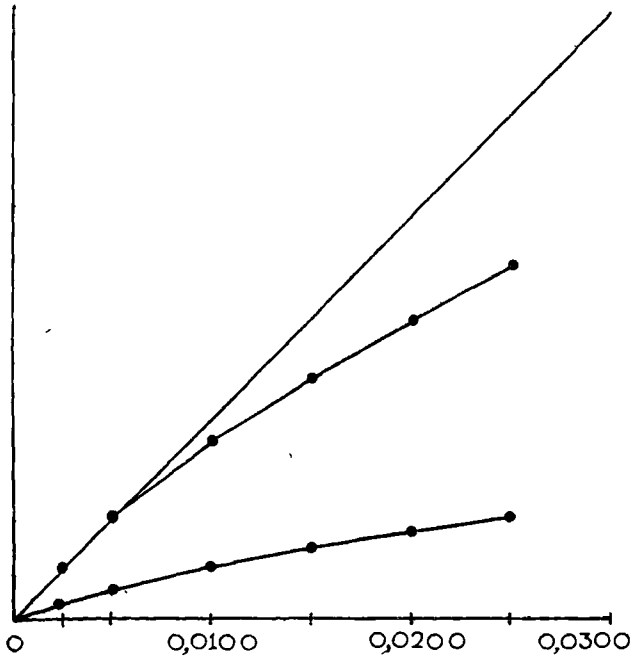

Fig. 8.

Potasse de concentration : C = 10,1 mol. par litre.

On a opéré sur le même volume $V_1 = 20$ cm³ de solution initiale, soit 0,202 molécule de potasse mise en jeu. La densité de cette solution est $d_1 = 1,405$.

L'acide sulfurique titré était à 2,08 molécules par litre.

Tous les tubes sont blancs.

Iodure mercurique mis en jeu : 0,00250 *mol.*
$d_2 = 1,412$ volume calculé $V_2 = 20$ cm³.

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
SO^4H^2 : 23 cm³ 1.		HgI^2 : 0.	HgO : 0,00182 mol.
AgI : 0,427 gr. : 0,00182 mol.	*d'où*	KI : 0,00364 mol.	HgI^2 : 0,00068 »
HgS : 0.		KOH : 0,1928 »	KOH : 0,0060 »
			R = 2,67.

Iodure mercurique mis en jeu : 0,00500 *mol.*
$d_2 = 1,419$ volume calculé $V_2 = 20$ cm³ 2.

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
SO^4H^2 : 22 cm³ 95.		HgI^2 : 0.	HgO : 0,00363 mol.
AgI : 0,8435 gr. : 0,00360 mol.	*d'où*	KI : 0,00727 mol.	HgI^2 : 0,00137 »
HgS : 0.		KOH : 0,1927 »	KOH : 0,0020 »

Iodure mercurique mis en jeu : 0,0100 *mol.*
$d_2 = 1,460$ volume calculé $V_2 = 20$ cm³ 2.

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
SO^4H^2 : 21 cm³ 55.		HgI^2 : 0,000480 m.	HgO : 0,00677 mol.
AgI : 1,688 gr. : 0,00718 mol.	*d'où*	KI : 0,01355 »	HgI^2 : 0,00275 »
HgS : 0,0555 » : 0,000238 »		KOH : 0,01810 »	KOH : 0,0065 »
			R = 2,47.

Iodure mercurique mis en jeu : 0,0150 *mol.*
$d_2 = 1,475$ volume calculé $V_2 = 20$ cm³ 7.

Analyse sur 5 cm³		Solution	Solide
SO^4H^2 : 10 cm³ 2.		HgI^2 : 0,00174 mol.	HgO : 0,00945 mol.
AgI : 1,268 gr. : 0,00540 mol.	*d'où*	KI : 0,01890 »	HgI^2 : 0,00381 »
HgS : 0,0975 » : 0,000420 »		KOH : 0,170 »	KOH : 0,0124 »
			R = 2,48.

Iodure mercurique mis en jeu : 0,0200 *mol.*

d_2 — 1,515 Volume calculé V_2 = 21 cm³ 1.

Analyse sur 5 cm³		Solution	Solide
SO^4H^2 : 9 cm³ 65.		HgI^2 : 0,00348 mol.	HgO : 0,01185 mol.
AgI : 1,7095 gr. : 0,007275 m.	*d'où*	KI : 0,0237 »	HgI^2 : 0,00467 »
HgS : 0,1915 » : 0,000825 »		KOH : 0,1694 »	KOH : 0,018 »
			R = 2,53.

Iodure mercurique mis en jeu : 0,0250 *mol.*

d_2 = 1,556 Volume calculé V_2 = 21 cm³ 4.

Analyse sur 5 cm³		Solution	Solide
SO^4H^2 : 9 cm³ 15.		HgI^2 : 0,00571 mol.	HgO : 0,01371 mol.
AgI : 2,134 gr. : 0,00908 mol.	*d'où*	KI : 0,02743 »	HgI^2 : 0,00558 »
HgS : 0,3095 » : 0,001335 »		KOH : 0,1628 »	KOH : 0,0120 »
			R = 2,46.

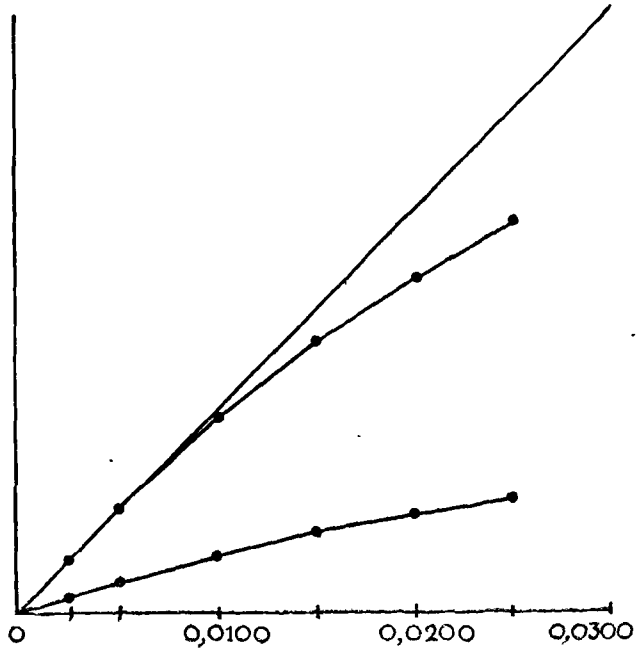

Fig. 9.

Potasse de concentration : C = 11,06 mol. par litre.

La densité de cette solution était : $d_1 = 1,434$. Nous avons comme toujours fait agir 20 cm³, soit 0,2212 molécule de potasse.

L'acide sulfurique qui nous a servi était à 2,08 molécules par litre.

Iodure mercurique mis en jeu : 0,00250 *mol.*

Le volume liquide n'a pas changé.

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
AgI : 0,427 gr. : 0,00182 mol. HgS : 0.	d'où	HgI^2 : 0. KI : 0,00364 mol.	HgO : 0,00182 mol. HgI^2 : 0,00068 » R = 2,67.

Iodure mercurique mis en jeu : 0,00500 *mol.*

$d_2 = 1,451$ le calcul donne $V_2 = 20,2$.

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
SO^4H^2 : 25 cm³ 25. AgI : 0,8455 gr. : 0,00359 mol. HgS : 0.	d'où	HgI^2 : 0. KI : 0,00727 mol. KOH : 0,213 »	HgO : 0,00363 mol. HgI^2 : 0,00137 » KOH : 0,001 » R = 2,65.

Iodure mercurique mis en jeu : 0,01000 *mol.*

$d_2 = 1,470$ le calcul donne $V_2 = 20$ cm³ 3.

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
SO^4H^2 : 23 cm³ 7. AgI : 1,688 gr. : 0,00718 mol. HgS : 0.	d'où	HgI^2 : 0. KI : 0,01457 mol. KOH : 0,201 »	HgO : 0,00728 mol. HgI^2 : 0,00272 » KOH : 0,0055 » R = 2,67.

Iodure mercurique mis en jeu : 0,01500 *mol.*

$d_2 = 1,496$ le calcul donne $V_2 = 20$ cm³ 4.

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
SO^4H^2 : 22 cm³ 3. AgI : 2,5115 gr. : 0,01068 mol. HgS : 0,079 » : 0,000340 »	d'où	HgI^2 : 0,00069 mol. KI : 0,0204 » KOH : 0,189 »	HgO : 0,0102 mol. HgI^2 : 0,0040 » KOH : 0,012 » R = 2,55.

Iodure mercurique mis en jeu : 0,02000 *mol.*

$d_2 = 1,525$ le calcul donne $V_2 = 20$ cm³ 8.

Analyse sur 5 cm³		Solution	Solide
SO^4H^2 : 10 cm³ 6.		HgI^2 : 0,00195 mol.	HgO : 0,01292 mol.
AgI : 1,6845 gr. : 0,00716 mol.	*d'où*	KI : 0,02585 »	HgI^2 : 0,00513 »
HgS : 0,1105 » : 0,00047 »		KOH : 0,1834 »	KOH : 0,012 »
			R = 2,50.

Iodure mercurique mis en jeu : 0,0250 *mol.*

$d_2 = 1,563$ le calcul donne $V_2 = 21$ cm³ 1.

Analyse sur 5 cm³		Solution	Solide
SO^4H^2 : 10 cm³ 1.		HgI^2 : 0,00373 mol.	HgO : 0,01523 mol.
AgI : 2,103 gr. : 0,00895 mol.	*d'où*	KI : 0,03046 »	HgI^2 : 0,00604 »
HgS : 0,206 » : 0,000885 »		KOH : 0,170 »	KOH : 0,021 »
			R = 2,52.

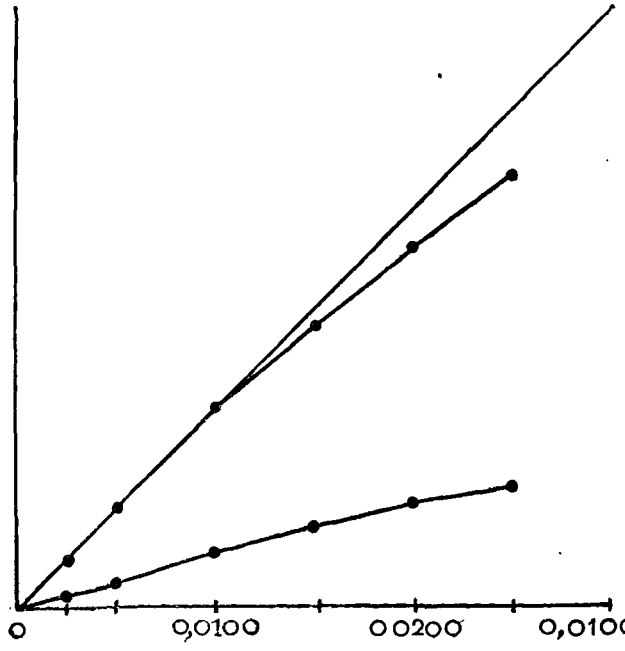

Fig. 10.

Potasse de concentration : C = 12,12 mol. par litre.

La densité de cette solution est $d_1 = 1,466$.

On a toujours fait réagir 20 cm³ de solution, soit 0,2424 molécule de potasse.

L'acide sulfurique employé était à 2,08 molécules par litre.

Iodure mercurique mis en jeu : 0,00250 *mol.*

$d_2 = 1,470$ le calcul donne $V_2 = 20$ cm³ 2.

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
SO^4H^2 : 28 cm³ 35.		HgI^2 : 0.	HgO : 0,00182 mol.
AgI : 0,424 gr. : 0,001804 mol.	*d'où*	KI : 0,00364 mol.	HgI^2 : 0,00068 »
HgS : 0.		KOH : 0,2383 »	KOH : 0,0005 »
			R = 2,65.

Iodure mercurique mis en jeu : 0,00500 *mol.*

$d_2 = 1,482$ le calcul donne $V_2 = 20$ cm³ 28.

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
SO^4H^2 : 27 cm³ 6.		HgI^2 : 0.	HgO : 0,00365 mol.
AgI : 0,846 gr. : 0,00360 mol.	*d'où*	KI : 0,00730 mol.	HgI^2 : 0,00135 »
HgS : 0.		KOH : 0,2328 »	KOH : 0,0023 »
			R = 2,70.

Iodure mercurique mis en jeu : 0,01000 *mol.*

$d_2 = 1,499$ le calcul donne $V_2 = 20$ cm³ 44.

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
SO^4H^2 : 26 cm³.		HgI^2 : 0.	HgO : 0,00727 mol.
AgI : 1,6725 gr. : 0,007117 m.	*d'où*	KI : 0,01454 mol.	HgI^2 : 0,00273 »
HgS : 0.		KOH : 0,2209 »	KOH : 0,0070 »
			R = 2,66.

Iodure mercurique mis en jeu : 0,01500 *mol.*

$d_2 = 1,518$ le calcul donne $V_2 = 20$ cm³ 71.

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
SO^4H^2 : 24 cm³ 6.		HgI^2 : 0,000161 m.	HgO : 0,01076 mol.
AgI : 2,480 gr. : 0,01055 mol.	*d'où*	KI : 0,02152 »	HgI^2 : 0,00408 »
HgS : 0,018 » : 0,000080 »		KOH : 0,2118 »	KOH : 0,0091 »
			R = 2,67.

Pour de plus fortes quantités d'iodure mercurique mis en jeu la liqueur est très dense et très visqueuse. La centrifugation ne permet que très difficilement la séparation du résidu solide et de la liqueur. Nous nous sommes, pour cette raison, limitée aux premiers tubes de nos séries habituelles.

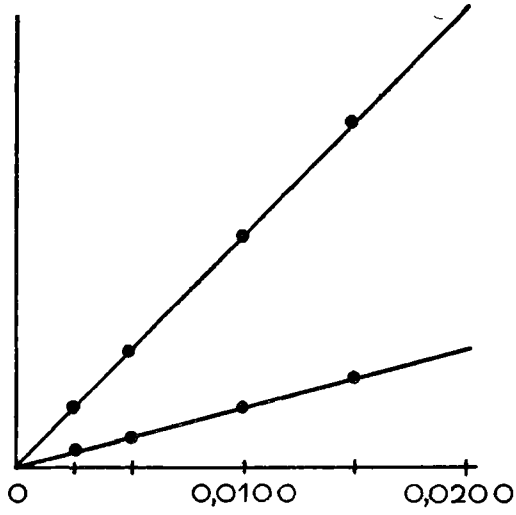

Fig. 11.

Conclusions

L'examen des résultats obtenus et des courbes représentatives nous amène aux constatations suivantes :

1° Dans la liqueur le rapport $\frac{\text{Nombre de molécules d'iodure mercurique}}{\text{Nombre de molécules d'iodure de potassium}}$ est toujours inférieur à 0,5.

Il est d'abord nul (c'est ce qui nous a amené à considérer ce rapport et non son inverse comme nous l'avions fait dans le cas des solutions moins concentrées de potasse) pour les plus petites quantités d'iodure mercurique mises en jeu. Il croît ensuite en même temps que l'iodure mercurique en réaction.

Tant que ce rapport est nul il est remarquable que :

a) Pour une même masse d'iodure mercurique mise en jeu, la liqueur, quelle que soit la concentration de la solution employée, contient la même quantité d'iodure de potassium.

b) Cette quantité croît linéairement en fonction de l'iodure mercurique mis en jeu.

Sur les courbes représentatives, P est sur la bissectrice de Ox, Oy, N est sur une droite passant par O.

2° Le résidu solide est toujours blanc. Il ne s'est jamais présenté sous un aspect cristallin.

Le rapport $R = \frac{\text{Nombre de molécules d'oxyde mercurique}}{\text{Nombre de molécules d'iodure mercurique}}$ est maintenant toujours supérieur à 1.

On n'a donc plus affaire à l'oxyiodure blanc $3HgI^2,HgO$, obtenu dans le cas des solutions de concentrations moyennes.

Tant que l'iodure mercurique n'apparaît pas dans la liqueur on trouve pour R, quelle que soit la concentration de la solution employée et la masse d'iodure mercurique mise en jeu, une valeur constante et égale à 2,66.

Les corrections de variation de volume, qui diminuent beaucoup la précision de nos résultats, sont d'autant moins importantes que la masse d'iodure mercurique mise en jeu est plus petite.

Le nombre 2,66 obtenu pour les premiers tubes de nos séries ne doit donc pas être entaché d'une erreur importante.

La constance de ce rapport nous fait conclure à l'existence d'un oxyiodure blanc dont la formule serait $8HgO,3HgI^2$.

Cet oxyiodure contient de la potasse constitutive. Le coefficient à attribuer à la potasse semblerait être, d'après le plus grand nombre des résultats obtenus, une molécule de potasse par molécule d'oxyde. L'approximation avec laquelle ce coefficient est déterminé laisse d'ailleurs à désirer.

Dès que l'iodure mercurique apparaît dans la liqueur, le rapport R cesse d'être égal à 2,66.

La série d'expériences que nous avons traduites ici, et pour laquelle nous avons essayé d'obtenir le maximum de précision en ce qui concerne la correction de variation de volume, nous a donné pour R une nouvelle valeur encore sensiblement constante et égale à 2,50.

Malgré la constance de ce rapport, nous ne pensons pas pouvoir déduire de sa valeur la formule d'un nouvel oxyiodure.

En effet : d'une part la valeur de R est connue avec peu de précision : une erreur sur V_2 entraîne une erreur beaucoup plus grande sur R. Une augmentation de V_2 augmente la quantité d'iodure de potassium et d'iodure mercurique dans la liqueur, elle augmente donc la valeur trouvée pour la teneur en oxyde du résidu solide, par contre la teneur en iodure mercurique obtenue par différence est diminuée du fait de l'augmentation de l'oxyde mercurique du solide et de l'iodure mercurique de la liqueur. Les deux termes du rapport varient donc en sens inverse ; il en résulte que leurs erreurs absolues s'ajoutent toujours arithmétiquement.

D'autre part, rien dans l'examen, soit de l'aspect des tubes, soit des courbes, ne met en évidence l'existence d'un corps à l'état de pureté dans le résidu solide.

Pour les concentrations moyennes de potasse, lorsque deux phases coexistaient dans le résidu solide, elles se distinguaient par des couleurs différentes. Sur les courbes représentatives on avait alors un système de parallèles à la bissectrice de Ox,Oy traduisant la teneur constante de la liqueur en iodomercurate :

Ici les résidu solides sont toujours blancs.

On ne peut espérer obtenir une liqueur de concentration constante puisque le rapport $\frac{\text{Nombre de molécules de } HgI^2}{\text{Nombre de molécules de } KI}$ lui-même varie constamment.

Les courbes ont donc une allure extrêmement régulière et ne sont plus susceptibles d'aucune interprétation vraiment nette.

Nous conclurons donc simplement que lorque l'iodure mercurique apparaît dans la liqueur on n'a plus affaire à l'oxyiodure $8HgO,3HgI^2$ à l'état de pureté. On obtient alors soit un autre oxyiodure soit un mélange d'oxyiodures blancs.

L'action des solutions très concentrées de potasse sur l'iodure mercurique donnent donc des oxyiodures blancs, riches en oxyde mercurique.

L'un d'entre eux, le seul que nous ayons pu nettement identifier est $8HgO,3HgI^2$, qui contient probablement une molécule de potasse par molécule d'oxyde.

Après réaction le rapport $\frac{\text{Nombre de molécules d'iodure mercurique}}{\text{Nombre de molécules d'iodure de potassium}}$ dans la liqueur, d'abord nul quand cet oxyiodure existe à l'état de pureté, croît ensuite avec l'iodure mercurique mis en jeu, sans jamais atteindre la valeur : 0,5.

III. CONCLUSIONS

Nous voyons qu'au point de vue de leur mode d'action sur l'iodure mercurique, les solutions de potasse se classent nettement en trois catégories :

1° Les solutions étendues : $C < 1,5$ mol. par litre.

Le produit de leur action sur l'iodure mercurique est l'oxyde mercurique jaune.

A la faveur de l'iodure de potassium formé, de l'iodure mercurique se dissout dans la liqueur, le rapport du nombre de molécules d'iodure de potassium au nombre de molécules d'iodure mercurique étant égal à 2, ce qui caractérise l'iodomercurate $HgI^2,2KI$.

La réaction s'écrit donc :

$$2HgI^2 + 2KOH = HgO + HgI^2,2KI + H^2O.$$

2° Les solutions moyennement concentrées : $1,5 < C \leqslant 6$.

Pour de faibles quantités d'iodure mercurique mis en jeu, le produit solide de la réaction est encore de l'oxyde mercurique. Cet oxyde est de plus en plus rougeâtre à mesure que l'on fait croître la concentration de la potasse utilisée.

Si l'on fait croître la masse d'iodure mercurique utilisée, on obtient d'abord comme résidu solide un mélange de cet oxyde rougeâtre et d'un oxyiodure blanc.

Pour de plus fortes quantités d'iodure mercurique on obtient cet oxyiodure à l'état de pureté.

C'est un corps blanc qui peut se présenter à l'état cristallisé ; il est alors extrêmement chatoyant.

Sa formule est :

$$3HgI^2,HgO,3KOH.$$

La liqueur est ici encore une solution d'iodomercurate dans la potasse et la réaction s'écrit :

$$5HgI^2 + 5KOH = 3HgI^2,HgO,3KOH + HgI^2,2KI + H^2O.$$

Cet oxyiodure blanc n'est stable qu'en présence de solutions suffisamment concentrées en potasse et en iodomercurate. Il nous a été impossible d'en isoler les cristaux.

3° Les solutions très concentrées : C > 7 mol. par litre.

Elles conduisent à des oxyiodures blancs, d'aspect colloïdal.

Le seul que nous ayons pu identifier est l'oxyiodure $8HgO, 3HgI^2, nKOH$ (n ayant vraisemblablement la valeur 8).

Il constitue à lui seul la phase solide, tant qu'il n'existe pas d'iodure mercurique dissous dans la liqueur.

Remarques :

Lors de l'action des solutions très concentrées de potasse sur l'iodure mercurique on obtient immédiatement le résidu solide blanc.

Au contraire, lorsque la concentration est inférieure à 6 molécules, on constate dès la mise en contact la formation d'un composé lie de vin qui ne résiste jamais à une agitation ultérieure.

D'autre part, dans l'action des solutions moyennement concentrées de potasse, nous avons assez souvent constaté qu'à partir de conditions initiales aussi identiques que possible on pouvait aboutir à plusieurs états définitifs nettement différents.

Ceci nous a conduit à aborder l'étude du mécanisme de l'action sur l'iodure mercurique des solutions de potasse de concentration C < 7, dans le double but d'identifier le composé intermédiaire, et, en cherchant comment il donne naissance aux produits définitifs de la réaction, d'expliquer les anomalies observées dans le cas de l'action des solutions moyennement concentrées. Les résultats de ces recherches feront l'objet du chapitre II.

CHAPITRE II

Mécanisme de la Réaction des solutions de Potasse de concentration C < 6 mol. par litre sur l'Iodure Mercurique.

Décrivons d'abord avec un peu plus de détails que nous ne l'avons fait jusqu'ici les divers aspects présentés par le contenu de nos tubes au cours de l'évolution de la réaction.

Lorsqu'on verse dans un tube, sur de l'iodure mercurique pulvérisé, une solution de potasse de concentration comprise entre les limites 1,5 et 6 molécules par litre et qu'on agite le tube, on observe tout d'abord la formation d'un composé lie de vin, lourd, se séparant facilement d'une liqueur surnageante parfaitement claire.

Puis, peu à peu, en même temps que le solide change de couleur, la liqueur se trouble.

L'évolution ultérieure dépend à la fois de la concentration de la potasse et, pour un même volume de solution utilisée, de la quantité d'iodure mercurique mise en jeu.

I. Solutions de Potasse de concentration C < 2 mol. par litre.

Le précipité lie de vin vire au jaune. Il devient finalement jaune et rouge si la quantité d'iodure mercurique mis en jeu dépasse une certaine limite.

Le précipité qui se forme au sein de la liqueur est également jaune.

II. Solutions de Potasse de concentration C > 2 mol. par litre.

A) Pour de faibles quantités d'iodure mercurique mis en jeu.

La couleur du précipité qui prend naissance dans la liqueur et celle du solide définitif est d'un jaune d'autant plus rougeâtre que la concentration de la solution utilisée croît.

Accidentellement et transitoirement, il peut apparaître soit dans

la liqueur, soit dans le précipité, des cristaux blancs qui ne résistent pas à une agitation ultérieure.

B) Pour de plus fortes quantités d'iodure mercurique.

Après la formation du composé lie de vin, la teinte du résidu solide vire au jaune pâle, mais, bientôt, l'agitation fait apparaître contre les parois des traînées d'un blanc chatoyant. C'est l'amorce d'une cristallisation au sein de la liqueur : des cristaux blancs s'y développent, en effet, et leur nombre augmente rapidement ; en même temps le résidu solide blanchit. Le nouveau composé formé est extrêmement volumineux, de telle sorte qu'on observe une véritable prise en masse à l'intérieur du tube que l'on pourrait renverser sans perte de liquide. Bientôt d'ailleurs, une agitation énergique rend de la fluidité au contenu du tube qui s'était collé contre les parois.

Le résidu solide est alors soit l'oxyiodure blanc pur, soit cet oxyiodure souillé d'oxyde rouge, ou d'iodure mercurique employé en excès.

L'action des solutions de potasse de concentration $1,5 < C < 6$ donne donc toujours un composé lie de vin baignant dans une liqueur claire.

Puis une réaction a lieu au sein de la liqueur, cependant que l'oxyiodure intermédiaire est détruit.

L'état définitif varie avec la concentration de la solution de potasse utilisée et la masse d'iodure mercurique mise en jeu.

Afin de déterminer la suite des réactions qui amenaient au résultat définitif nous avons tout d'abord cherché à établir la formule de l'oxyiodure intermédiaire lie de vin.

Identification de l'Oxyiodure lie de vin.

S'il est facile de s'apercevoir de la destruction de ce composé par le changement de sa teinte et l'apparition simultanée d'un trouble dans la liqueur, il est, par contre, difficile de savoir s'il est pur ou mélangé d'iodure mercurique n'ayant pas réagi. Les densités de ces deux solides doivent, en effet, être du même ordre de grandeur, car la centrifugation du contenu du tube fournit alors un culot parfaitement homogène d'aspect. Au contraire, lorsque de très petites

quantités d'oxyde de mercure ou d'oxyiodure l'accompagnent, le culot de centrifugation présente toujours à sa partie supérieure une pellicule plus claire extrêmement nette.

Nos analyses ont été pratiquées au bout de temps croissants de façon à encadrer par deux mesures et d'aussi près que possible le moment précis de la décomposition.

D'autre part, nous avons fait décroître la quantité d'iodure mercurique mise en jeu de façon à déterminer la proportion minimum d'iodure mercurique dans le solide, compatible avec la couleur lie de vin.

Les résultats qui suivent ont été obtenus avec des solutions de potasse de concentration C = 2 et C = 2,5. L'expérience est plus commode que pour des concentrations plus faibles ou plus fortes : les premières exigeraient une masse trop faible d'iodure mercurique, les secondes conduiraient à une évolution trop rapide.

Un même volume V = 20 cm³ de la solution utilisée était versé sur la masse d'iodure mercurique mise en expérience. On agitait aussitôt pendant un temps *t*. Le contenu du tube était instantanément essoré. L'analyse portait comme précédemment sur une partie aliquote de la liqueur.

On faisait croître *t* jusqu'au moment où le solide commençait à pâlir.

Dans les tableaux d'analyse suivants, R_1 et R_2 désigneront respectivement le rapport $\frac{\text{Nombre de molécules d'iodure de potassium}}{\text{Nombre de molécules d'iodure mercurique}}$ dans la liqueur et le rapport $\frac{\text{Nombre de molécules d'iodure mercurique}}{\text{Nombre de molécules d'oxyde mercurique}}$ dans le solide.

Potasse de concentration : C = 2.

Iodure mercurique mis en jeu : 0,00400 mol.

t = 1 minute.

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
HgI^2 : 0,205 gr. : 0,000451 m.		HgI^2 : 0,00157 mol.	HgO : 0,00094 mol.
AgI : 0,307 » : 0,001612 »	*d'où*	KI : 0,00189 »	HgI^2 : 0,00149 »
HgS : 0,0775 » : 0,000334 »		R_1 = 1,20.	R_2 = 1,59.

t = 2 minutes.

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
HgI^2 : 0,216 gr. : 0,000475 m.		HgI^2 : 0,001705 m.	HgO : 0,00101 mol.
AgI : 0,415 » : 0,001765 »	*d'où*	KI : 0,00202 »	HgI^2 : 0,00130 »
HgS : 0,0875 » : 0,000377 »		R_1 = 1,18.	R_2 = 1,30.

t = 3 minutes.

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
HgI^2 : 0,218 gr. : 0,000481 m.		HgI^2 : 0,00183 mol.	HgO : 0,00100 mol.
AgI : 0,4395 » : 0,00187 »	*d'où*	KI : 0,00200 »	HgI^2 : 0,00117 »
HgS : 0,101 » : 0,000435 »		R_1 = 1,09.	R_2 = 1,17.

t = 4 minutes. La liqueur commence à se troubler.

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
HgI^2 : 0,217 gr. : 0,000478 m.		HgI^2 : 0,00192 mol.	HgO : 0,00110 mol.
AgI : 0,4855 » : 0,002065 »	*d'où*	KI : 0,00220 »	HgI^2 : 0,00098 »
HgS : 0,1115 » : 0,000480 »		R_1 = 1,14.	R_2 = 0,89.

C'est au moment où le solide a une composition voisine de HgI^2,HgO que commence l'altération.

La liqueur avant de se troubler contient de l'iodure de potassium et de l'iodure mercurique dans un rapport très inférieur à celui qui correspond à l'iodomercurate HgI^2,2KI, il est voisin de celui qui correspond à HgI^2,KI.

Potasse de concentration : C = 2,5.

Iodure mercurique mis en jeu : 0,00500 *mol.*

t = 30 secondes.

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
HgI^2 : 0,254 gr. : 0,000559 m.		HgI^2 : 0,00221 mol.	HgO : 0,00133 mol.
AgI : 0,569 » : 0,00242 »	*d'où*	KI : 0,00266 »	HgI^2 : 0,00146 »
HgS : 0,1265 » : 0,000545 »		R_1 = 1,20.	R_2 = 1,10.

t = 45 secondes.

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
HgI^2 : 0,263 gr. : 0,000579 m.		HgI^2 : 0,00227 mol.	HgO : 0,00135 mol.
AgI : 0,5795 » : 0,002466 »	*d'où*	KI : 0,00270 »	HgI^2 : 0,00138 »
HgS : 0,129 » : 0,000558 »		R_1 = 1,18.	R_2 = 1,02.

t = 60 secondes.

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
HgI^2 : 0,263 gr. : 0,000579 m.		HgI^2 : 0,00227 mol.	HgO : 0,00138 mol.
AgI : 0,599 » : 0,00255 »	*d'où*	KI : 0,00276 »	HgI^2 : 0,00135 »
HgS : 0,1295 » : 0,000558 »		R_1 = 1,21.	R_2 = 0,98.

t = 90 secondes. Le précipité commence à changer de teinte.

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
HgI^2 : 0,268 gr. : 0,000590 mol.		HgI^2 : 0,00231 mol.	HgO : 0,00157 mol.
AgI : 0,634 » : 0,00270 »	*d'où*	KI : 0,00314 »	HgI^2 : 0,00112 »
HgS : 0,131 » : 0,000564 »		R_1 = 1,35.	R_2 = 0,71.

La formule de l'oxyiodure lie de vin est bien HgI^2,HgO.

Iodure mercurique mis en jeu : 0,00400 mol.

t = 20 secondes.

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
HgI^2 : 0,2155 gr. : 0,000474 m.		HgI^2 : 0,00179 mol.	HgO : 0,00100 mol.
AgI : 0,4345 » : 0,001848 »	*d'où*	KI : 0,00201 »	HgI^2 : 0,00121 »
HgS : 0,0975 » : 0,00420 »		R_1 = 1,12.	R_2 = 1,21.

t = 30 secondes.

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
HgI^2 : 0,224 gr. : 0,00491 mol.		HgI^2 : 0,00183 mol.	HgO : 0,00108 mol.
AgI : 0,454 » : 0,00183 »	*d'où*	KI : 0,00217 »	HgI^2 : 0,00109 »
HgS : 0,098 » : 0,000422 »		R_1 = 1,18.	R_2 = 1,00.

t = 45 secondes. La liqueur commence à se troubler.

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
HgI^2 : 0,211 gr. : 0,000464 m.		HgI^2 : 0,00171 mol.	HgO : 0,00125 mol.
AgI : 0,478 » : 0,002034 »	*d'où*	KI : 0,00251 »	HgI^2 : 0,00104 »
HgS : 0,0905 » : 0,000390 »		R_1 = 1,46.	R_2 = 0,83.

Dans cette 3e série d'expériences, la composition du solide correspondait à la formule HgI^2,HgO exactement avant l'altération du solide et de la liqueur.

Ces trois séries d'expériences donnent des résultats parfaitement concordants.

L'oxyiodure lie de vin qui se forme transitoirement par action des solutions de potasse de concentration comprises entre C = 1,5 et C = 6 a donc pour formule HgI^2,HgO.

Ces expériences mettent également en évidence ce fait qu'avant l'altération visible de la liqueur le rapport des nombres de molécules d'iodure de potassium et d'iodure mercurique qui s'y trouvaient dissous est très voisin de 1, donc bien inférieur à celui que nous observons après une très longue agitation.

Obtention de Composés définitifs par action sur l'Iodure mercurique de solutions d'iodomercurate dans la potasse.

Ayant remarqué, lors de l'analyse des liqueurs qui commençaient à se troubler, que la précipitation, une fois amorcée au sein de la liqueur, continuait même si on séparait celle-ci du solide, nous avons été conduits à essayer d'obtenir systématiquement les solides oxyde et oxyiodure, à partir de solutions d'iodomercurate, corps qui est le constituant fondamental des liqueurs.

L'iodure mercurique est susceptible de se dissoudre dans les solutions alcalines de l'iodomercurate $HgI^2,2KI$; mais ces solutions ne sont pas stables et abandonnent par agitation, soit de l'oxyde mercurique rouge ou jaune, soit de l'oxyiodure blanc.

1er CAS. — La concentration en iodomercurate est inférieure à une limite c_1. On n'évite pas la formation intermédiaire de l'oxyiodure lie de vin. Mais, à condition d'ajouter l'iodure mercurique par petites portions à la solution étudiée, cet oxyiodure, une fois formé, se dissout dans la liqueur. Une agitation énergique amène, à partir de cette liqueur claire, une précipitation :

a) d'oxyde jaune quand la concentration de la solution de potasse est inférieure à 2 molécules par litre.

b) d'oxyde de plus en plus rouge à mesure qu'on augmente C à partir de la valeur 2.

Cette précipitation une fois terminée, ce qui nécessite une agitation de plusieurs jours, la liqueur ne contient plus, à côté de l'alcali libre,

que l'iodomercurate $HgI^2,2KI$. Tout l'iodure mercurique supplémentaire introduit a donc donné la réaction :

$$2HgI^2 + 2KOH = HgO + HgI^2,2KI + H^2O$$

enrichissant ainsi la liqueur en iodomercurate.

Si l'on continue les additions d'iodure mercurique, malgré la précipitation au sein de la liqueur, on constate que cet oxyiodure se dissout à la faveur du nouvel iodomercurate formé, puis, qu'il est à son tour attaqué par la potasse, de telle sorte que la concentration en iodomercurate va toujours en croissant. On passe ainsi du cas étudié au suivant.

2e CAS. — Pour les concentrations en iodomercurate supérieur à la limite c_1.

L'iodure mercurique bien pulvérisé, ajouté par petites portions à la solution étudiée, s'y dissout d'abord complètement, sans formation de composé intermédiaire. Puis, à peu près au moment où la la dissolution n'a plus lieu, un solide apparaît dans la liqueur :

a) il est jaune dans le cas des solutions de potasse de concentration $C < 2$.

b) il est blanc cristallin pour $C > 2$.

On peut d'ailleurs, la précipitation étant commencée, continuer l'addition d'iodure mercurique : il se dissout dans le nouvel iodomercurate formé, toujours sans formation d'oxyiodure intermédiaire.

Quelque petite que soit la masse d'iodure mercurique introduite, il y aura toujours ultérieurement une précipitation au sein de la liqueur, mais elle nécessite une agitation d'autant plus longue que cette masse est plus petite.

Dans une solution de potasse de concentration $C = 3,36$ nous avons dissous de l'iodomercurate $HgI^2,2KI$ pour obtenir environ un centième de molécule de ce sel pour 20 cm^3 de solution.

Dans quatre tubes contenant 20 cm^3 de cette liqueur nous avons ajouté par petites portions de l'iodure mercurique : 0,00250 molécule pour le premier, 0,00500 molécule pour le deuxième, 0,00750 molécule pour le troisième, 0,0100 molécule pour le quatrième.

Dans les trois premiers tubes l'iodure mercurique s'est d'abord complètement dissous. Le quatrième en contenait encore une très petite quantité à l'état libre au moment de l'apparition des premiers cristaux blancs.

On peut donc arriver avant la précipitation au sein de la liqueur, à avoir pour le rapport $\frac{\text{Nombre de molécules d'iodure de potassium}}{\text{Nombre de molécules d'iodure mercurique}}$ sensiblement la valeur un.

La cristallisation a commencé pour le deuxième et le troisième tube quelques minutes après la dissolution de l'iodure mercurique. Le premier a dû être agité pendant plusieurs heures avant qu'elle soit amorcée. L'agitation de ces tubes a été prolongée pendant deux jours. La phase solide obtenue pour tous était constituée par de l'oxyiodure blanc cristallisé pur.

Nous reproduirons ici les résultats de l'analyse des tubes II et IV. Pour avoir la composition du solide formé nous écrirons que la différence des quantités d'iodure mercurique introduites, soit 0,00500 molécule, a produit la différence de la composition des deux liqueurs.

Les liqueurs étant très concentrées en iodomercurate, nous avons fait porter l'analyse sur 5 cm³ seulement :

Pour ces fortes concentrations nous n'avons pas observé de précipitation d'iodure mercurique lors de la neutralisation, par l'acide sulfurique, de l'excès de base libre.

Tube II.

Analyse sur 5 cm³		Solution
HgI^2 : 0.		HgI^2 : 0,01160 mol.
AgI : 2,7045 gr. : 0,01166 mol.	*d'où*	KI : 0,02344 »
HgS : 0,674 » : 0,00290 »		$R_1 = 2,02$.

Tube IV.

Analyse sur 5 cm³		Solution
HgI^2 : 0.		HgI^2 : 0,01264 mol.
AgI : 2,9815 gr. : 0,01268 mol.	*d'où*	KI : 0,02544 »
HgS : 0,7345 » : 0,00316 »		$R_1 = 2,00$.

Pour 0,00500 molécule d'iodure mercurique mis en jeu, on a donc obtenu :

SOLUTION		SOLIDE
HgI^2 : 0,00104 mol.	*d'où*	HgO : 0,00100 mol.
KI : 0,00200 »		HgI^2 : 0,00296 »
$R_1 = 1,92$.		$R_2 = 2,96$.

On voit que les deux liqueurs analysées contiennent bien l'iodure mercurique et l'iodure de potassium dans le rapport caractérisant l'iodomercurate $HgI^2,2KI$.

La composition du solide obtenu est bien $3HgI^2,HgO$.

Il faut cependant remarquer que, bien que les résultats de l'analyse du solide soient ici extrêmement bons, il n'y a pas lieu de croire qu'ils puissent être obtenus avec précision.

En effet, l'erreur possible sur chacun des résultats d'analyse des deux liqueurs est de l'ordre de un pour cent. L'erreur absolue peut être doublée lors du calcul des différences de composition des deux liqueurs obtenues ; comme les valeurs des différences obtenues sont de l'ordre de la dixième partie des quantités considérées, l'erreur relative sur ces différences peut atteindre vingt pour cent.

Cette imprécision inévitable n'est d'ailleurs pas un écueil pour l'interprétation des expériences décrites : le fait que les solutions, après réaction, contiennent bien toujours l'iodomercurate $HgI^2,2KI$ (ceci est vérifié à 1 % près) et l'aspect du solide blanc cristallin parfaitement caractéristique sont deux critériums dont l'ensemble est suffisant pour nous faire conclure à la transformation intégrale de l'iodure mercurique introduit en oxyiodure blanc suivant la réaction :

$$5HgI^2 + 5KOH = 3HgI^2,HgO,3KOH + HgI^2,2KI + H^2O.$$

On établirait de la même façon que, dans le cas des faibles concentrations de potasse, la réaction s'écrit :

$$2HgI^2 + 2KOH = HgO + HgI^2,2KI + H^2O.$$

On peut donc, par l'intermédiaire de liqueurs, obtenir les différents solides décrits au début du premier chapitre : oxyde jaune

ou rouge, oxyiodure blanc. On peut même arriver au mélange oxyde rouge et oxyiodure blanc il suffit pour cela d'ajouter par petites portions de l'iodure mercurique à une solution faiblement concentrée d'iodomercurate dans une solution de potasse de concentration $C > 2$. La précipitation dans la liqueur donne d'abord de l'oxyde rouge. Dès que la concentration en iodomercurate devient suffisante, les nouvelles additions donnent après dissolution l'oxyiodure blanc.

Il est évidemment possible, en introduisant suffisamment d'iodure mercurique, d'en avoir en excès dans la phase solide. On peut donc obtenir a volonté n'importe lequel des résidus solides décrits au premier chapitre.

Ce mode opératoire a l'avantage d'éviter les irrégularités dues au contact imparfait solide-liquide et à une agitation difficile.

Il nous a permis de vérifier que les solutions qui contiennent plus d'iodure mercurique que la quantité qui correspondrait à la présence de l'iodomercurate $HgI^2,2KI$ ne sont pas stables et donnent par agitation les différents produits définitifs décrits.

C'est ce qui se passe effectivement lors de l'action des solutions de potasse versées directement sur l'iodure mercurique ; en même temps que l'oxyiodure lie de vin prenait naissance dans le résidu solide, de l'iodure mercurique se dissolvait dans la liqueur et le rapport, $\frac{\text{Nombre de molécule d'iodure de potassium.}}{\text{Nombre de molécules d'iodure mercurique.}}$ devenait sensiblement égal à un. Cette solution n'était pas stable et se troublait par précipitation.

Non seulement cette étude nous rend compte d'une partie du mécanisme de l'action de la potasse sur l'iodure mercurique, mais encore elle met en évidence un point particulièrement important :

L'impossibilité de l'existence de l'oxyiodure blanc dans une solution potassique dont la concentration en iodomercurate est inférieure à une certaine limite.

L'existence d'un minimum pour la concentration en iodomercurate c_1 compatible avec l'existence de l'oxyiodure blanc nous permet de mieux interpréter nos courbes et de déterminer, lorsque nous

arrivons à plusieurs états possibles, lesquels sont véritablement aberrants.

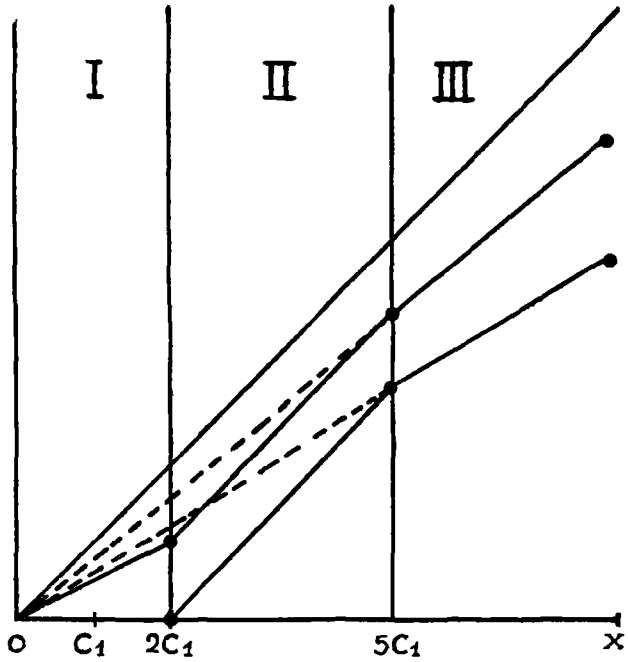

Fig. 12.

Soit c_1 la concentration minima correspondant à la solution de potasse étudiée et m le nombre de molécules d'iodure mercurique introduites. Trois cas sont à envisager :

1°) $m < 2\ c_1$.

Le corps blanc ne peut pas exister. S'il apparaît transitoirement il se détruit par agitation.

La réaction globale s'écrit :

$$HgI^2 + 2KOH = HgO + HgI^2,2KI + H^2O.$$

C'est la zone I de nos courbes.

2°) $2c_1 < m < 5c_1$.

La totalité de l'iodure ne peut pas se transformer en oxyiodure blanc. Pour que de l'oxyiodure puisse subsister il faut qu'il y ait

une fraction C_1 molécule d'iodure mercurique transformée en oxyde : il n'y a pas assez d'iodure mercurique pour que tout cet oxyde soit à l'état d'oxyiodure. On a donc les deux phases oxyde et oxyiodure. La concentration de l'iodomercurate reste constamment égale à C_1 quel que soit x dans l'intervalle considéré.

C'est la zone II de nos courbes.

3°) $m > 5c_1$.

Tout l'iodure mercurique mis en jeu peut se transformer suivant la réaction :

$$5HgI^2 + 5KOH = 3HgI^2,HgO,3KOH + HgI^2,2KI + H^2O.$$

C'est la zone III de nos courbes.

L'examen de l'ensemble de nos courbes montre que la valeur de C_1 dépend de la concentration en potasse des solutions utilisées. Cette valeur ne peut être déterminée directement en partant de solution d'iodomercurate dans la potasse, à cause de l'imprécision forcée des dosages auxquels conduirait cette méthode.

Les expériences précédentes vont nous permettre, en outre, d'expliquer l'existence des points aberrants de certaines de nos courbes, après quoi nous pourrons examiner utilement la fin des transformations conduisant de l'oxyiodure lie de vin aux composés définitifs.

Explication des tubes aberrants.

Nous avons essayé de reproduire systématiquement les tubes qui contenaient trop d'oxyde rouge et conduisaient à des points aberrants. Nous avons vu que si l'on voulait empêcher l'apparition de l'oxyiodure blanc, la concentration en iodomercurate devait rester faible.

Pour observer cette condition aussi longtemps que possible, nous avons, quelle que soit la masse d'iodure, opéré constamment par additions successives de faibles quantités d'iodure, en agitant énergiquement après chaque introduction d'iodure jusqu'à la précipitation complète du corps rouge. Nous avons toujours atteint ainsi la concentration c_1, l'oxyde rouge constituant seul la phase solide. En opérant de cette façon il nous est impossible d'augmenter encore l'oxyde libre, car nous savons que les nouvelles portions d'iodure

mercurique introduites vont donner l'oxyiodure blanc, mais nous pouvons ajouter à cet oxyde une quantité quelconque d'oxyiodure blanc.

Alors que l'oxyiodure blanc ne résiste pas à l'agitation énergique au sein d'une liqueur dont la concentration en iodomercurate est inférieure à c_1, l'oxyde rouge peut parfaitement continuer à exister dans une liqueur de concentration supérieure à c_1. Nous avons vérifié quantitativement ce résultat d'observation dans le cas d'une solution de potasse de concentration $C = 3,36$ pour laquelle c_1 est sensiblement égal à 0,00250 molécule pour 20 cm³ de solution.

Dans quatre tubes contenant 20 cm³ de cette solution de potasse, nous avons ajouté, par petites portions, 0,00500 molécules d'iodure mercurique.

Après une longue agitation, nous avons ainsi obtenu quatre tubes identiques d'aspect, pour lesquels le résidu solide était uniquement jaune rougeâtre.

Le premier tube ayant été conservé intact,

au deuxième, nous avons ajouté 0,00500 molécule d'iodure mercurique,

au troisième, nous avons ajouté 0,0100 molécule d'iodure mercurique,

au quatrième, nous avons ajouté 0,0150 molécule d'iodure mercurique.

Puis les quatre tubes ont été à nouveau soumis à l'agitation. Au bout de trois jours, nous avons arrêté l'expérience.

Le résidu solide du premier tube était évidemment toujours rouge.

Celui des trois autres était blanc et rouge.

Nous avons analysé le liquide de ces tubes et en avons déduit comme toujours la composition globale du solide.

Le résidu solide des trois derniers tubes étant constitué d'oxyiodure blanc et d'oxyde non altéré, tout l'iodure du solide était à l'état d'oxyiodure ; il était donc facile de calculer la quantité d'oxyde libre.

1er tube : *Iodure mercurique mis en jeu :* 0,00500 mol.

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
		—	—
HgI^2 : 0,045 gr. : 0,000099 m.		HgI^2 : 0,00246 mol.	HgO : 0,00235 m.
AgI : 1,0835 » : 0,00461 »	*d'où*	KI : 0,00470 »	HgI^2 : 0,00019 »
HgS : 0,264 » : 0,00113 »			HgO libre : 0,00229

2e tube : *Iodure mercurique mis en jeu :* 0,00500 *mol.* + 0,00500 *mol.*

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
		—	—
HgI^2 : 0,130 gr. : 0,000286 m.	*d'où*	HgI^2 : 0,00346 mol.	HgO : 0,00338 m.
AgI : 1,4735 » : 0,00627 »		KI : 0,00676 »	HgI^2 : 0,00316 »
HgS : 0,3355 » : 0,001446 »			HgO libre : 0,00233

3e tube : *Iodure mercurique mis en jeu :* 0,00500 *mol.* + 0,0100 *mol.*

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
—		—	—
HgI^2 : 0,1285 gr. : 0,000283 m.	*d'où*	HgI^2 : 0,004525 m.	HgO : 0,00426 m.
AgI : 1,932 » : 0,00822 »		KI : 0,00852 »	HgI^2 : 0,00621 »
HgS : 0,4595 » : 0,00198 »			HgO libre : 0,00219

4e tube : *Iodure mercurique mis en jeu :* 0,00500 *mol.* + 0,0150 *mol.*

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
—		—	—
HgI^2 : 0,001535 g. : 0,000340m.	*d'où*	HgI^2 : 0,00484 mol.	HgO : 0,00505 m.
AgI : 2,1655 » : 0,00921 »		KI : 0,01010 »	HgI^2 : 0,01011 »
HgS : 0,4835 » : 0,00208 »			HgO libre : 0,00168

On voit que pour le deuxième et le troisième tube la quantité d'oxyde rouge formée initialement s'est bien intégralement conservée; tout l'iodure mercurique ajouté après sa formation a donné de l'oxyiodure blanc et de l'iodomercurate.

Pour le quatrième, le calcul indique encore une notable proportion d'oxyde mercurique libre, mais la quantité calculée est nettement inférieure à celle de l'oxyde initialement formée ; cet écart s'explique par la nature du précipité qui, dans ce cas, était si volumineux que, malgré une longue agitation, une partie de l'iodure mercurique ajouté n'a pu entrer en réaction ; le mode de calcul de la constitution du précipité s'est trouvée ainsi en défaut.

L'oxyde mercurique rouge, une fois formé, subsiste donc dans le résidu solide sans pouvoir se transformer en oxyiodure blanc.

Nous avons remarqué, au contraire, que l'oxyiodure blanc pouvait disparaître de nos tubes par agitation.

Les tubes aberrants sont donc bien toujours des tubes qui contiennent trop d'oxyde rouge.

D'autre part, en se basant sur les deux faits suivants précédemment établis, à savoir que :

1° Les solutions de potasse en réagissant sur l'iodure mercurique donnent d'abord l'oxyiodure HgI^2,HgO suivant la réaction :

$$4HgI^2 + 2KOH = HgI^2,HgO + 2[HgI^2,KI] + H^2O,$$

l'iodomercurate HgI^2,KI n'étant pas stable en liqueur potassique et pouvant être considéré comme une combinaison transitoire d'iodure mercurique et de l'iodomercurate $HgI^2,2KI$.

2° Les solutions d'iodure mercurique dans les solutions potassiques d'iodomercurate $HgI^2,2KI$ précipitent par agitation : de l'oxyde rouge, si elles sont peu concentrées en iodomercurate, de l'oxyiodure blanc dans le cas contraire.

On peut en conclure que les tubes aberrants sont obtenus chaque fois que, lors de l'agitation du début, la liqueur se trouble avant que la potasse ait réagi sur une quantité suffisante d'iodure mercurique pour que la concentration en iodomercurate permette la formation de l'oxyiodure blanc.

Enfin, comme la formation de l'oxyiodure lie de vin et le début de l'altération de la liqueur ont lieu au bout de temps très courts, on s'explique l'énorme influence du mode d'agitation du début.

Il nous reste maintenant à chercher à mettre en évidence les dernières transformations du résidu solide, dans le cas où le produit définitif est l'oxyiodure blanc.

Évolution du Résidu solide.

Nous savons que l'action de 20 cm³ d'une solution de potasse de concentration C = 3,36 sur 0,01000 molécule d'iodure mercurique donne finalement de l'oxyiodure blanc pur.

Suivons complètement l'évolution de la réaction dans le temps :

Au bout de quinze et même de trente secondes, aucun trouble ne s'est encore produit dans la liqueur. Le résidu solide a toujours la teinte lie de vin caractéristique.

Les résultats des analyses sont les suivants :

$t = 15$ secondes.

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
HgI^2 : 0,4605 gr. : 0,00101 mol.	*d'où*	HgI^2 : 0,00489 mol.	HgO : 0,00248 mol.
AgI : 1,2545 » : 0,005338 »		KI : 0,00496 »	HgI^2 : 0,00263 »
HgS : 0,3325 » : 0,001428 »		$R_1 = 1,01$.	$R_2 = 1,06$.

$t = 30$ secondes.

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
HgI^2 : 0,466 gr. : 0,001026 m.	*d'où*	HgI^2 : 0,00488 mol.	HgO : 0,00259 mol.
AgI : 1,2745 » : 0,005423 »		KI : 0,00518 »	HgI^2 : 0,00253 »
HgS : 0,329 » : 0,001418 »		$R_1 = 1,06$.	$R_2 = 0,98$.

Le résidu solide est donc avant 30 secondes constitué par de l'oxyiodure lie de vin pur et le premier terme de la réaction peut s'écrire :

$$4HgI^2 + 2KOH = HgO,HgI^2 + 2[HgI^2,KI] + H^2O,$$

réaction qui montre que le quart de l'iodure mis en jeu a été transformé en oxyde.

Au bout de quarante-cinq secondes, la liqueur commence à précipiter un peu d'oxyiodure blanc, le solide lie de vin n'est pas encore sensiblement altéré.

$t = 45$ secondes.

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
HgI^2 : 0,4525 gr. : 0,000996 m.	*d'où*	HgI^2 : 0,00480 mol.	HgO : 0,00270 mol.
AgI : 1,290 » : 0,00550 »		KI : 0,00540 »	HgI^2 : 0,00250 »
HgS : 0,335 » : 0,001444 »		$R_1 = 1,13$.	$R_2 = 0,92$.

On voit que l'iodure mercurique de la liqueur commence à être attaqué et que le résidu solide s'enrichit encore en oxyde.

On observe ensuite, en même temps que la liqueur précipite de l'oxyiodure blanc, une teinte jaune assez pâle pour l'ensemble du solide. Immédiatement après, d'ailleurs, il se produit une prise en masse au sein de la liqueur et le solide devient blanc presque pur.

La liqueur continue à précipiter de l'oxyiodure blanc.

$t = 1$ minute.

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
HgI^2 : 0,0995 gr. : 0,000218 m.		HgI^2 : 0,00239 mol.	HgO : 0,00174 mol.
AgI : 0,8695 » : 0,00370 »	*d'où*	KI : 0,00348 »	HgI^2 : 0,00587 »
HgS : 0,2275 » : 0,000980 »		$R_1 = 1,46$.	$R_2 = 3,3$.

$t = 75$ secondes.

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
HgI^2 : 0,0905 gr. : 0,000200 m.		HgI^2 : 0,00232 mol.	HgO : 0,00182 mol.
AgI : 0,8805 » : 0,003747 »	*d'où*	KI : 0,00363 »	HgI^2 : 0,00586 »
HgS : 0,2245 » : 0,000967 »		$R_1 = 1,56$.	$R_2 = 3,2$.

Lors de l'attaque de l'oxyiodure lie de vin par la liqueur qui le baignait, il y a apparition très fugitive d'oxyde jaune. Les deux éléments oxyde et iodure sont transitoirement dissous dans la liqueur, l'oxyde après transformation en iodure ; c'est à partir de ce nouvel iodure dissous que la solution continue à former l'oxyiodure blanc. Nous avons vu, en effet, que l'oxyiodure lie de vin était susceptible de se dissoudre par petites portions dans les solutions d'iodomercurate.

La partie oxyde est d'ailleurs certainement attaquée, tout au moins partiellement, puisque l'on passe pour la teneur en oxyde du résidu solide de 0,00270 molécule à 0,00174 molécule. La réaction de destruction de l'oxyiodure lie de vin est extrêmement rapide. Au bout d'une minute, il ne reste plus qu'un excès d'iodure mercurique encore dissous dans la liqueur et qui donnera ultérieurement l'oxyiodure blanc, et dans le résidu un léger excès d'iodure mercurique qui après dissolution transitoire donnera lui aussi l'oxyiodure blanc.

La fin de la réaction qui n'est plus en somme qu'une précipitation d'oxyiodure blanc dans la liqueur est assez longue et dure environ quatre heures.

Les résultats sont alors :

Solution	Solide
HgI^2 : 0,00200 mol.	HgO : 0,00200 mol.
KI : 0,00400 »	HgI^2 : 0,00600 »
$R_1 = 2$.	$R_2 = 3$.

On voit donc que le mécanisme de la formation de l'oxyiodure blanc peut se résumer comme il suit :

Sur la totalité de l'iodure mercurique introduit on a la réaction :

(1) $4HgI^2 + 2KOH = HgI^2,HgO + 2\,[HgI^2,KI] + H^2O.$

Dès que cette réaction est complète au sein de la liqueur se produit la réaction (2).

(2) $10[HgI^2,KI] + 5KOH = 3HgI^2,HgO,3KOH + 6\,[HgI^2,2KI] + H^2O.$

L'iodomercurate $HgI^2,2KI$ réagit ensuite sur l'oxyiodure lie de vin qu'il dissout par petites portions successives : soit sans décomposition, soit, pour une part tout au moins, après qu'il s'est scindé en ses éléments. Schématiquement on peut écrire les deux réactions :

(3) $HgI^2,2KI + HgI^2 = 2[HgI^2,KI].$

(4) $3[HgI^2,2KI] + HgO + H^2O = 4[HgI^2,2KI] + 2KOH.$

Les nouvelles dissolutions sont rendues possibles par la précipitation continuelle de l'oxyiodure blanc.

La réaction globale revient à :

(5) $5HgI^2 + 5KOH = 3HgI^2,HgO,3KOH + HgI^2,2KI + H^2O.$

Il est curieux de noter que le premier produit formé, l'oxyiodure HgI^2,HgO, est beaucoup plus riche en oxyde que l'oxyiodure définitif $3HgI^2,HgO,3KOH$.

Au point de vue même de la quantité d'oxyde formé on a à un moment donné plus du quart de l'iodure mercurique transformé en oxyde puisque la réaction (1) est complète et que la réaction (2) commence avant la destruction de l'oxyiodure lie de vin. Or, la réaction une fois terminée, le cinquième seulement de l'iodure mercurique mis en jeu a donné de l'oxyde.

On voit donc que pour arriver à l'état définitif à partir du stade de l'oxyiodure lie de vin on a une véritable rétrogradation de la réaction, une partie de l'oxyde devant se transformer en iodure.

Il faut souligner aussi l'importance de la dissolution transitoire de l'iodure mercurique dans l'iodomercurate; c'est elle qui permet la transformation du premier oxyiodure dans l'autre.

— ——— —

DEUXIÈME PARTIE

ACTION DE L'HYDRATE DE RUBIDIUM EN SOLUTION SUR L'IODURE MERCURIQUE

Cette action est complètement superposable à celle des solutions de potasse.

Il faut pour les solutions d'hydrate de rubidium comme pour celles de potasse distinguer le cas des solutions étendues, moyennement concentrées, très concentrées.

1° Solutions étendues $C < 1,5$.

Ces solutions transforment l'iodure mercurique en oxyde jaune. L'iodure de rubidium formé maintient en liqueur de l'iodure mercurique.

2° Solutions moyennement concentrées $1,5 < C < 8$.

Lorsqu'on verse une solution moyennement concentrée d'hydrate de rubidium sur l'iodure mercurique, on observe, en agitant constamment le tube à réaction, la même suite d'aspects que nous avons décrits dans le cas de l'action des solutions moyennement concentrées de potasse. L'iodure mercurique donne tout d'abord un composé lie de vin baignant dans une liqueur claire, puis en même temps que la teinte du résidu solide change, la liqueur se trouble par précipitation :

d'un solide rougeâtre, pour de faibles quantités d'iodure mercurique mises en jeu,

de cristaux blancs, pour de plus fortes quantités.

L'évolution une fois terminée, le résidu solide est rougeâtre ou blanc.

Vu le prix très élevé de l'hydrate de rubidium nous n'avons fait qu'un nombre restreint de tubes.

Il s'est trouvé que nous n'en avons pas obtenu qui contenaient en même temps soit les corps rougeâtre et blanc, soit le corps blanc et l'iodure mercurique rouge.

Nos expériences ont porté sur des volumes de solution d'hydrate de rubidium au plus égaux à 10 cm³. Nous rapporterons cependant nos résultats à 20 cm³ pour les rendre plus comparables à ceux que nous avons obtenus dans le cas de la potasse.

Hydrate de Rubidium de concentration C = 1,7.

Le résidu solide était blanc pur.

Iodure mercurique mis en jeu : 0,00750 *mol.*

(L'expérience a été faite avec 10 cm³ de liqueur et 0,00375 molécules d'iodure mercurique.)

Analyse sur 5 cm³		Solution	Solide
HgI^2 : 0,049 gr. : 0,000108 m.	*d'où*	HgI^2 : 0,00165 mol.	HgO : 0,00145 mol.
AgI : 0,313 » : 0,001331 »		RbI : 0,00290 »	HgI^2 : 0,00440 »
HgS : 0,0705 » : 0,000304 »		$R_1 = 1,80$.	$R_2 = 3,03$.

L'oxyiodure blanc est bien comme dans le cas de la potasse :

$$3HgI^2,HgO.$$

Hydrate de Rubidium de concentration C = 2,30.

1° Tubes dont les résidus solides sont jaune rougeâtre.

Iodure mercurique mis en jeu : 0,00250 *mol.*

(L'expérience a été faite sur 0,00125 molécules de HgI^2 et 10 cm³ de solution.)

Analyse sur 5 cm³		Solution	Solide
HgI^2 : 0,001 gr. : 0,000002 mol.	*d'où*	HgI^2 : 0,00121 mol.	HgO : 0,00119 mol.
AgI : 0,281 » : 0,001195 »		RbI : 0,00238 »	HgI^2 : 0,00020 »
HgS : 0,070 » : 0,000301 »		$R_1 = 1,96$.	$R_2 = 0,17$.

Iodure mercurique mis en jeu : 0,00500 *mol.*

(L'expérience a été faite sur 0,00250 molécules de HgI^2 et 10 cm^3 de solution.)

Analyse sur 5 cm^3		Solution	Solide
HgI^2 : 0,033 gr. : 0,000072 m.		HgI^2 : 0,00249 mol.	HgO : 0,00232 mol.
AgI : 0,5285 » : 0,002249 »	*d'où*	RbI : 0,00464 »	HgI^2 : 0,00019 »
HgS : 0,1275 » : 0,000542 »		$R_1 = 1,86.$	$R_2 = 0,08.$

On voit que le résidu solide rougeâtre est de l'oxyde mercurique sensiblement pur, comme le solide également rougeâtre obtenu dans les mêmes conditions par action de solution de potasse.

2° Tubes dont les résidus solides sont blancs pur.

L'acide sulfurique qui nous a servi pour les neutralisations était à 0,200 molécule par litre.

Iodure mercurique mis en jeu : 0,01000 *mol.*

(L'expérience a été faite avec 5 cm^3 de solution d'hydrate de rubidium et 0,00250 molécule d'iodure mercurique.)

Analyse sur 3 cm^3		Solution	Solide
SO^4H^2 : 13 cm^3 65.		HgI^2 : 0,00225 m.	HgO : 0,00196 m.
HgI^2 : 0,037 gr. : 0,000081 m.	*d'où*	RbI : 0,00393 »	HgI^2 : 0,00580 »
AgI : 0,259 » : 0,001102 »		RbOH : 0,0364 »	RbOH : 0,0057 »
HgS : 0,0595 » : 0,000256 »		$R_1 = 1,74.$	$R_2 = 2,95.$

Iodure mercurique mis en jeu : 0,01250 *mol.*

(L'expérience a été faite avec 10 cm^3 de solution et 0,00625 mol. d'iodure mercurique.)

Analyse sur 5 cm^3		Solution	Solide
SO^4H^2 : 21 cm^3 7.		HgI^2 : 0,00290 m.	HgO : 0,00234 m.
HgI^2 : 0,071 gr. : 0,000158 m.	*d'où*	RbI : 0,00468 »	HgI^2 : 0,00726 »
AgI : 0,5425 » : 0,002308 »		RbOH : 0,0348 »	RbOH : 0,00660 »
HgS : 0,132 » : 0,000568 »		$R_1 = 1,61.$	$R_2 = 3,10.$

Iodure mercurique mis en jeu : 0,01500 *mol.*

(L'expérience a été faite avec 8 cm^3 de solution et 0,00600 mol. d'iodure mercurique.)

Analyse sur 4 cm^3		Solution	Solide
SO^4H^2 : 15 cm^3 85.		HgI^2 : 0,00338 m.	HgO : 0,00287 m.
HgI^2 : 0,066 gr. : 0,000145 m.	*d'où*	RbI : 0,00576 »	HgI^2 : 0,00876 »
AgI : 0,5207 » : 0,002215 »		RbOH : 0,00317 »	RbOH : 0,00860 »
HgS : 0,1235 » : 0,000532 »		$R_1 = 1,70.$	$R_2 = 3,04.$

La formule à attribuer à l'oxyiodure blanc est :

$$3HgI^2,HgO,3RbOH.$$

Cet oxyiodure est donc tout à fait du même type que l'oxyiodure blanc obtenu dans les mêmes conditions par action des solutions de potasse.

Dans la liqueur le rapport $\frac{\text{Nombre de molécules d'iodure de potassium}}{\text{Nombre de molécules d'iodure mercurique}}$ est sensiblement constant et légèrement inférieur à celui que nous avions trouvé dans le cas de l'action de la potasse (1,70 au lieu de 2). On obtient donc de l'iodomercurate $HgI^2,2RbI$, mais en même temps un peu d'un autre iodomercurate plus riche en iodure mercurique.

La courbe représentative est tout à fait du même type que celle que nous avions obtenue (fig. 2) dans le cas de l'action de la potasse de concentration C = 2.

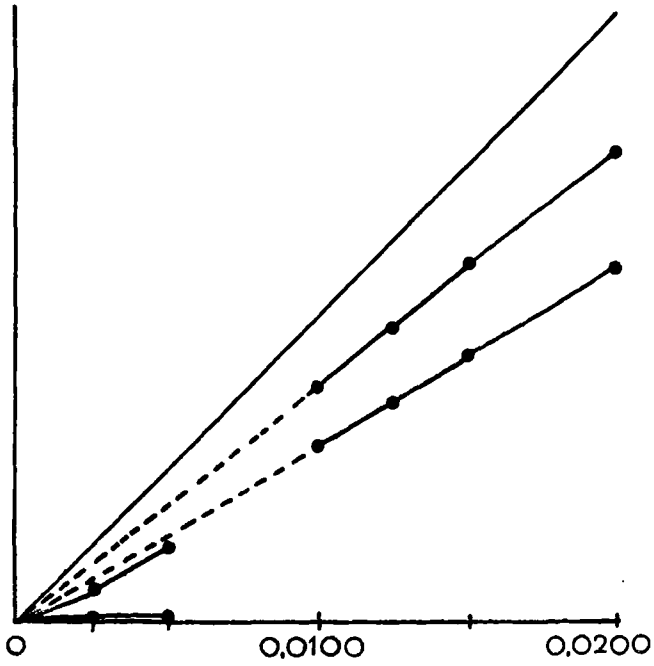

Fig. 13.

Nous retrouvons très nettement les zones I et III.

Si on fait croître la concentration de la solution d'hydrate de rubidium on constate, comme dans le cas de l'action de la potasse, que l'importance de la zone I augmente :

Pour 0,02000 mol. d'iodure de mercure et 20 cm³ d'une solution d'hydrate de rubidium de concentration C = 7, le résidu solide est encore complètement rouge.

3° Solutions très concentrées C > 8.

En versant une solution d'hydrate de rubidium de concentration C = 12 sur l'iodure mercurique on constate la formation immédiate d'un résidu solide blanc pur ne présentant pas l'aspect cristallin.

Iodure mercurique mis en jeu : 0,00375 *mol.*

(L'expérience a été faite avec 5 cm³ de solution et 0,0009375 mol. d'iodure mercurique.)

Analyse sur 3 cm³ 9		Solution	Solide
—		—	—
HgI^2 : 0.	*d'où*	HgI^2 : 0.	HgO : 0,00315 mol.
AgI : 0,2885 gr. : 0,001228 m.		RbI : 0,00630 mol.	HgI^2 : 0,000604 »
HgS : 0.			

Le solide blanc est un oxyiodure très riche en oxyde ; il correspondrait sensiblement à la formule $5HgO,HgI^2$.

Étant donnée l'imprécision des mesures le coefficient 5 ne donne évidemment qu'un ordre de grandeur. Il montre malgré tout l'analogie d'action des solutions concentrées de potasse et d'hydrate de rubidium.

Dans la liqueur il ne subsiste pas d'iodure mercurique et ceci constitue une nouvelle analogie avec l'action des solutions très concentrées de potasse.

Conclusion

Une fois de plus on peut constater l'identité d'action de la potasse et de l'hydrate de rubidium.

Le rubidium et le potassium, voisins dans la classification de Mendelejeef, font tous deux partie du même sous-groupe des métaux alcalins.

Le troisième métal de ce sous-groupe, le cœsium, est si rare que nous n'avons pu nous procurer son hydrate et vérifier ainsi l'identité probable de son action et de celle des deux autres bases du sous-groupe.

TROISIÈME PARTIE

ACTION DES SOLUTIONS DE SOUDE SUR L'IODURE MERCURIQUE

Pour la soude comme pour la potasse nous avons été conduits à distinguer trois catégories de concentration.

1° Solutions étendues C < 3 mol. par litre.

Elles agissent sur l'iodure mercurique de la même façon que les solutions de potasse de concentration inférieure à deux molécules par litre.

A partir de C = 1 on constate, dès le contact de l'iodure mercurique et de la solution de soude, la formation d'un composé lie de vin tout à fait analogue à celui qui prend naissance dans les mêmes conditions de centration dans le cas de l'action de la potasse. Nous établirons ultérieurement que la formule de ce composé est HgI^2,HgO : c'est celle de l'oxyiodure lie de vin obtenu avec la solution de potasse.

Cet oxyiodure ne subsiste pas et on obtient finalement comme résidu solide soit de l'oxyde jaune, soit cet oxyde et de l'iodure mercurique, si ce corps avait été employé en excès.

Prenons comme exemple l'action d'une solution de soude de concentration C = 2.

Pour les premiers tubes le résidu solide est jaune pur.

Iodure mercurique mis en jeu : 0,00250 *mol.*

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
HgI^2 : 0,042 gr. : 0,00009 mol. AgI : 0,5085 » : 0,00216 » HgS : 0,1195 » : 0,000515 »	*d'où*	HgI^2 : 0,00121 mol. NaI : 0,00226 »	HgO : 0,00113 mol. HgI^2 : 0,00016 »

Iodure mercurique mis en jeu : 0,00500 *mol.*

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
HgI^2 : 0,112 gr. : 0,00025 mol.		HgI^2 : 0,00245 mol.	HgO : 0,00216 mol.
AgI : 0,965 » : 0,004105 »	*d'où*	NaI : 0,00431 »	HgI^2 : 0,00039 »
HgS : 0,226 » : 0,000975 »			

On voit que pour ces deux tubes le solide jaune formé est de l'oxyde pur.

Pour les tubes suivants le résidu solide est rouge et jaune :

Iodure mercurique mis en jeu : 0,01000 *mol.*

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
HgI^2 : 0,086 gr. : 0,000185 mol.		HgI^2 : 0,00215 mol.	HgO : 0,00216 mol.
AgI : 0,926 » : 0,00394 »	*d'où*	NaI : 0,00432 »	HgI^2 : 0,00569 »
HgS : 0,207 » : 0,00089 »		$R_1 = 2,00$.	

Iodure mercurique mis en jeu : 0,01250 *mol.*

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
HgI^2 : 0,092 gr. : 0,00020 mol.		HgI^2 : 0,00210 mol.	HgO : 0,00218 mol.
AgI : 0,913 » : 0,003885 »	*d'où*	NaI : 0,00437 »	HgI^2 : 0,00822 »
HgS : 0,199 » : 0,00085 »		$R_1 = 2,08$.	

Iodure mercurique mis en jeu : 0,01500 *mol.*

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
HgI^2 : 0,0805 gr. : 0,000175 m.		HgI^2 : 0,00196 mol.	HgO : 0,00206 mol.
AgI : 0,857 » : 0,00365 »	*d'où*	NaI : 0,00412 »	HgI^2 : 0,01098 »
HgS : 0,187 » : 0,000805 »		$R_1 = 2,10$.	

Iodure mercurique mis en jeu : 0,01750 *mol.*

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
HgI^2 : 0,0835 gr. : 0,00018 m.		HgI^2 : 0,00202 mol.	HgO : 0,00206 mol.
AgI : 0,873 » : 0,003715 »	*d'où*	NaI : 0,00411 »	HgI^2 : 0,01242 »
HgS : 0,193 » : 0,00083 »		$R_1 = 2,03$.	

Iodure mercurique mis en jeu : 0,02000 *mol.*

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
HgI^2 : 0,0845 gr. : 0,00018 m. AgI : 0,867 » : 0,00369 » HgS : 0,189 » : 0,000815 »	*d'où*	HgI^2 : 0,00199 mol. NaI : 0,00412 » $R_1 = 2,06$.	HgO : 0,00206 mol. HgI^2 : 0,01595 »

Iodure mercurique mis en jeu : 0,02750 *mol.*

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
HgI^2 : 0,084 gr. : 0,00018 » AgI : 0,873 » : 0,003715 » HgS : 0,1935 » : 0,00083 »	*d'où*	HgI^2 : 0,00202 mol. NaI : 0,00411 » $R_1 = 2,03$.	HgO : 0,00206 mol. HgI^2 : 0,02342 »

Le solide jaune et rouge est formé d'oxyde jaune et d'iodure mercurique rouge.

La quantité d'oxyde présente dans le résidu solide des quatre derniers tubes est la même, elle est légèrement inférieure à la quantité également constante présente dans les deux premiers tubes.

La liqueur contient, en même temps qu'un excès de soude, de l'iodure de sodium et de l'iodure mercurique et le rapport :

$$\frac{\text{Nombre de molécules d'iodure de sodium}}{\text{Nombre de molécules d'iodure mercurique}}$$

est très sensiblement constant et égal à 2, ce qui caractérise l'iodomercurate $HgI^2,2NaI$.

La réaction de la soude en solution étendue sur l'iodure mercurique peut donc se traduire par la réaction :

$$(1) \qquad 2HgI^2 + 2NaOH = HgO + HgI^2,2NaI + H^2O.$$

Dès que l'iodure mercurique est employé en excès, il s'accumule dans le résidu solide, constituant une phase solide nouvelle. La liqueur à partir de ce moment garde une concentration constante en iodomercurate. En fait, on a deux valeurs, ici très peu différentes, de la concentration de l'iodomercurate dans la liqueur : l'une d'elles est relative aux premiers tubes qui contiennent les deux phases ; l'autre, très légèrement inférieure, est relative aux suivants.

Courbe représentative :

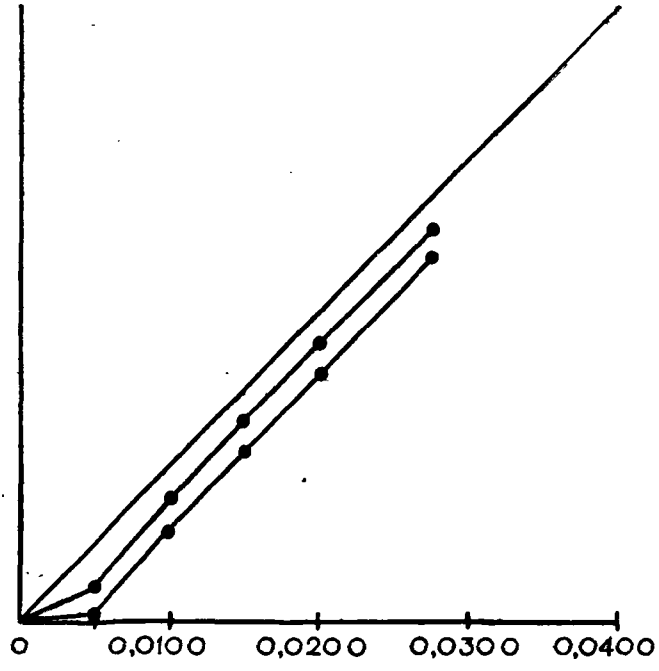

Fig. 14.

Nous adoptons exactement le même mode de représentation que dans le cas de l'action des solutions de potasse.

Le rapport $\frac{\text{Nombre de molécules d'iodure de sodium}}{\text{Nombre de molécules d'iodure mercurique}}$ étant égal à 2, on a NP = PQ.

La concentration de la solution en iodomercurate est donnée par la valeur de PQ.

La deuxième concentration constante ne différant de la première que du vingtième de sa valeur, il est impossible de mettre cette différence en évidence sur la courbe.

On n'a donc que deux zones :

zone I : la réaction (1) est totale ;

zone II : l'iodure mercurique s'accumule dans le résidu solide, la concentration de l'iodomercurate dans la liqueur est constante.

2° Solutions moyennement concentrées $3 \leqslant C < 6$.

L'action des solutions moyennement concentrées de soude est très différente de celle des solutions de potasse de même concentration.

Dans le cas de la soude, quelle que soit la masse d'iodure mercurique mise en jeu, nous n'avons jamais obtenu l'oxyiodure blanc $3HgI^2,HgO,3MOH$.

Nous avons ajouté pour chaque concentration des solutions de soude utilisées, à des masses régulièrement croissantes d'iodure mercurique, le même volume : 20 cm³ de la solution dans des tubes qui ont ensuite été agités pendant huit jours environ. Après ce temps l'examen de chaque série de tubes nous a amené aux constatations suivantes :

a) Le résidu solide des premiers tubes était constitué par de l'oxyde jaune pur.

b) Celui des suivants par un mélange d'oxyde jaune et d'iodure rouge.

c) Celui des derniers était à nouveau d'aspect homogène, sa couleur était rouge. Il était extrêmement sensible à la lumière, qui le faisait noircir.

Le contenu de tous ces tubes a été analysé et nous reproduisons ci-après les résultats obtenus.

Soude de concentration : C — 3.

1er Groupe. — **Tubes dont le résidu solide est jaune pur.**

Iodure mercurique mis en jeu : 0,00250 mol.

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
HgI^2 : 0,0205 gr. : 0,000045 m.		HgI^2 : 0,00115 mol.	HgO : 0,00121 mol.
AgI : 0,5355 » : 0,002275 »	*d'où*	NaI : 0,00243 »	HgI^2 : 0,00014 »
HgS : 0,1235 » : 0,00058 »		$R_1 = 2,11$.	

Iodure mercurique mis en jeu : 0,00500 mol.

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
HgI^2 : 0,089 gr. : 0,000195 m.		HgI^2 : 0,00242 mol.	HgO : 0,00231 mol.
AgI : 1,0205 » : 0,00434 »	*d'où*	NaI : 0,00462 »	HgI^2 : 0,00027 »
HgS : 0,236 » : 0,001015 »		$R_1 = 1,91$.	

Iodure mercurique mis en jeu : 0,00750 *mol.*

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
—		—	—
HgI^2 : 0,157 gr. : 0,000334 m.		HgI^2 : 0,00350 mol.	HgO : 0,00350 mol.
AgI : 1,4845 » : 0,00630 »	*d'où*	NaI : 0,00700 »	HgI^2 : 0,0005 »
HgS : 0,3265 » : 0,001405 »		$R_1 = 2,00$.	

Le résidu solide est de l'oxyde mercurique sensiblement pur. Dans la liqueur le rapport $\frac{\text{Nombre de molécules d'iodure de sodium}}{\text{Nombre de molécules d'iodure mercurique.}} = 2$, caractérise l'iodomercurate $HgI^2,2NaI$.

2e Groupe. — **Tubes pour lesquels le résidu solide est constitué d'un mélange d'oxyde mercurique jaune et d'iodure mercurique rouge.**

Iodure mercurique mis en jeu : 0,01000 *mol.*

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
—		—	—
HgI^2 : 0,1935 gr. : 0,00041 mol.		HgI^2 : 0,00402 mol.	HgO : 0,00405 mol.
AgI : 1,7105 » : 0,00725 »	*d'où*	NaI : 0,00810 »	HgI^2 : 0,00193 »
HgS : 0,382 » : 0,00320 »		$R_1 = 2,01$.	

Iodure mercurique mis en jeu : 0,01250 *mol.*

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
—		—	—
HgI^2 : 0,193 gr. : 0,00041 m.		HgI^2 : 0,00403 mol.	HgO : 0,00397 mol.
AgI : 1,688 » : 0,00718 »	*d'où*	NaI : 0,00794 »	HgI^2 : 0,00450 »
HgS : 0,3735 » : 0,001605 »		$R_1 = 1,97$.	

Iodure mercurique mis en jeu : 0,01750 *mol.*

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
—		—	—
HgI^2 : 0,190 gr. : 0,00041 mol.		HgI^2 : 0,00400 mol.	HgO : 0,00402 mol.
AgI : 1,680 » : 0,00715 »	*d'où*	NaI : 0,00804 »	HgI^2 : 0,00948 »
HgS : 0,368 » : 0,00159 »		$R_1 = 2,01$.	

Iodure mercurique mis en jeu : 0,02000 *mol.*

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
—		—	—
HgI^2 : 0,187 gr. : 0,000405 m.		HgI^2 : 0,00391 mol.	HgO : 0,00410 mol.
AgI : 1,6775 » : 0,00715 »	*d'où*	NaI : 0,00820 »	HgI^2 : 0,01199 »
HgS : 0,360 » : 0,00155 »		$R_1 = 2,09$.	

Iodure mercurique mis en jeu : 0,0225 mol.

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
—		—	—
HgI^2 : 0,169 gr. : 0,00037 mol.		HgI^2 : 0,00378 mol.	HgO : 0,00370 mol.
AgI : 1,5905 » : 0,00675 »	*d'où*	NaI : 0,00740 »	HgI^2 : 0,01502 »
HgS : 0,3535 » : 0,00152 »		$R_1 = 2,00$.	

Iodure mercurique mis en jeu : 0,0250 mol.

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
—		—	—
HgI^2 : 0,174 gr. : 0,00038 mol.		HgI^2 : 0,00384 mol.	HgO : 0,00372 mol.
AgI : 1,5935 » : 0,00680 »	*d'où*	AgI : 0,00744 »	HgI^2 : 0,01744 »
HgS : 0,3585 » : 0,00154 »		$R_1 = 1,94$.	

On voit que, pour tous les tubes dont le résidu est un mélange d'oxyde jaune et d'iodure rouge, la quantité d'oxyde présente dans le résidu solide et la concentration en iodomercurate $HgI^2,2NaI$ dans la liqueur conservent une valeur constante ; il y a cependant exception pour les deux derniers tubes, pour lesquels ces quantités ont très légèrement diminué.

3e Groupe. — **Les résidus solides sont uniquement rouges.**

Iodure mercurique mis en jeu : 0,0275 mol.

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
—		—	—
HgI^2 : 0,1625 gr. : 0,000358 m.		HgI^2 : 0,00324 mol.	HgO : 0,00311 mol.
AgI : 1,325 » : 0,00563 »	*d'où*	NaI : 0,00622 »	HgI^2 : 0,02115 »
HgS : 0,2925 » : 0,00126 »		$R_1 = 1,92$.	

Iodure mercurique mis en jeu : 0,03250 mol.

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
—		—	—
HgI^2 : 0,161 gr. : 0,000355 mol.		HgI^2 : 0,00331 mol.	HgO : 0,00291 mol.
AgI : 1,295 » : 0,00551 »	*d'où*	NaI : 0,00582 »	HgI^2 : 0,02628 ».
HgS : 0,301 » : 0,00130 »		$R_1 = 1,76$.	

Iodure mercurique mis en jeu : 0,03500 mol.

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
HgI^2 : 0,1525 gr. : 0,000335 m.	*d'où*	HgI^2 : 0,00327 mol.	HgO : 0,00301 mol.
AgI : 1,319 » : 0,00561 »		NaI : 0,00602 »	HgI^2 : 0,02872 »
HgS : 0,301 » : 0,00130 »		$R_1 = 1,84$.	

Iodure mercurique mis en jeu : 0,03750 mol.

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
HgI^2 : 0,2035 gr. : 0,00044 mol.	*d'où*	HgI^2 : 0,00338 mol.	HgO : 0,00298 mol.
AgI : 1,2895 » : 0,00548 »		NaI : 0,00596 »	HgI^2 : 0,03114 »
HgS : 0,292 » : 0,00125 »		$R_1 = 1,76$.	

Iodure mercurique mis en jeu : 0,0400 mol.

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
HgI^2 : 0,166 gr. : 0,000365 m.	*d'où*	HgI^2 : 0,00347 mol.	HgO : 0,00311 mol.
AgI : 1,3765 » : 0,00585 »		NaI : 0,00622 »	HgI^2 : 0,00342 »
HgS : 0,3195 » : 0,00137 »		$R_1 = 1,80$.	

Il résulte de ces analyses que, pour tous les tubes dont le résidu solide est complètement rouge, la quantité d'oxyde mercurique présent dans ce résidu est constante. Cette quantité est nettement inférieure à celle qui existait dans le cas où le résidu solide comportait deux phases apparentes : une rouge et une jaune.

Les concentrations des liqueurs de tous ces tubes en soude, iodure de sodium et iodure mercurique sont également constantes. Le rapport $\frac{\text{Nombre de molécules d'iodure de sodium}}{\text{Nombre de molécules d'iodure mercurique}}$ est devenu 1,80 ; il a donc un peu diminué.

Puisque la composition de la liqueur reste à nouveau invariable, c'est que le nombre de phases du résidu solide n'a pas varié. L'iodure mercurique constitue sûrement encore une des phases, puisque, malgré l'augmentation de la masse d'iodure mercurique mise en jeu, la quantité d'oxyde formée est invariable. Il doit donc exister mélangé à cet excès d'iodure un oxyiodure rouge sensible à l'action de la

lumière et dont la formule ne peut pas être déterminée, puisque nous ne l'obtenons pas à l'état de pureté.

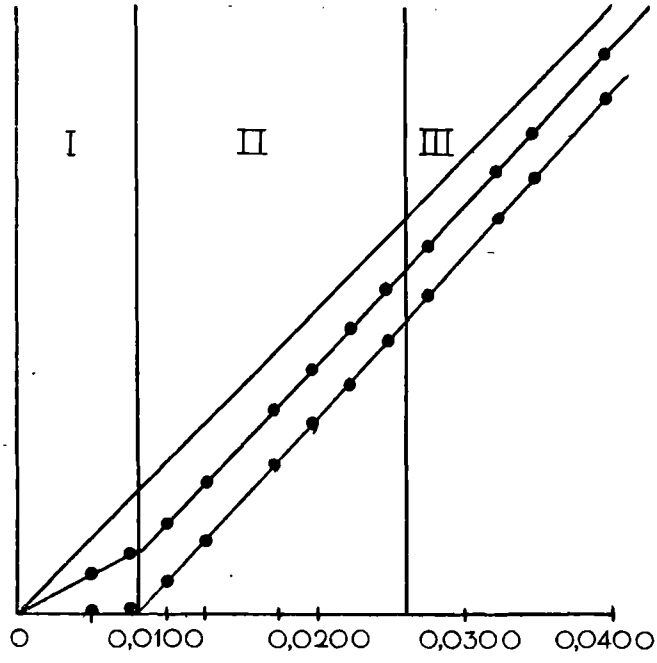

Fig. 15.

On peut dès maintenant discerner nettement les deux systèmes de parallèles à la bissectrice de Ox, Oy qui traduisent la constance de la constitution de la liqueur, lorsque deux phases coexistent dans le résidu solide.

La courbe présente donc trois zones :

La zone I correspond à l'équation (1)

(1) $$2HgI^2 + 2NaOH = HgO + HgI^2,2NaI + H^2O.$$

La zone II correspond à l'accumulation de l'iodure mercurique dans le résidu solide à côté de l'oxyde jaune donné par la réaction (1).

La zone III correspond à l'accumulation d'iodure mercurique à côté d'un oxyiodure rouge qui n'existe jamais seul.

Entre les zones II et III il existe une étroite zone de transition.

Soude de concentration : C = 4.

1er Groupe. — **Tubes qui contiennent uniquement de l'oxyde jaune comme résidu solide.**

Iodure mercurique mis en jeu : 0,00250 *mol.*

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
HgI^2 : 0.		HgI^2 : 0,00110 mol.	HgO : 0,00133 mol.
AgI : 0,570 gr. : 0,00243 mol.	*d'où*	NaI : 0,00266 »	HgI^2 : 0,00007 »
HgS : 0,128 » : 0,000551 »			

Iodure mercurique mis en jeu : 0,00500 *mol.*

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
HgI^2 : 0,0545 gr. : 0,00012 m.		HgI^2 : 0,00237 mol.	HgO : 0,00239 mol.
AgI : 1,0635 » : 0,004025 »	*d'où*	NaI : 0,00479 »	HgI^2 : 0,00024 »
HgS : 0,2475 » : 0,001065 »			

Iodure mercurique mis en jeu : 0,00750 *mol.*

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
HgI^2 : 0,129 gr. : 0,000283 mol.		HgI^2 : 0,00356 mol.	HgO : 0,00343 mol.
AgI : 1,513 » : 0,00643 »	*d'où*	NaI : 0,00687 »	HgI^2 : 0,00050 »
HgS : 0,349 » : 0,00150 »			

Iodure mercurique mis en jeu : 0,01000 *mol.*

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
HgI^2 : 0,206 gr. : 0,000453 m.		HgI^2 : 0,00490 mol.	HgO : 0,00437 mol.
AgI : 1,9476 » : 0,00828 »	*d'où*	NaI : 0,00875 »	HgI^2 : 0,00073 »
HgS : 0,4645 » : 0,00200 »			

Iodure mercurique mis en jeu : 0,01250 *mol.*

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
HgI^2 : 0,312 gr. : 0,00068 mol.		HgI^2 : 0,00623 mol.	HgO : 0,00520 mol.
AgI : 2,367 » : 0,01005 »	*d'où*	NaI : 0,01040 »	HgI^2 : 0,00110 »
HgS : 0,564 » : 0,00243 »			

Le résidu solide est bien de l'oxyde mercurique sensiblement pur.

2e Groupe. — **Les résidus solides comportent deux phases apparentes : une rouge et une jaune.**

Iodure mercurique mis en jeu : 0,0150 *mol.*

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
HgI^2 : 0,328 gr. : 0,00078 m.		HgI^2 : 0,00648 mol.	HgO : 0,00556 mol.
AgI : 2,4885 » : 0,01059 »	*d'où*	NaI : 0,01112 »	HgI^2 : 0,00296 »
HgS : 0,584 » : 0,002515 »		R_1 — 1,71.	

Iodure mercurique mis en jeu : 0,01750 *mol.*

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
HgI^2 : 0,331 gr. : 0,000728 m.		HgI^2 : 0,00640 mol.	HgO : 0,00546 mol.
AgI : 2,447 » : 0,01041 »	*d'où*	NaI : 0,01092 »	HgI^2 : 0,00564 »
HgS : 0,5755 » : 0,002475 »		R_1 = 1,70.	

Iodure mercurique mis en jeu : 0,02250 *mol.*

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
HgI^2 : 0,299 gr. : 0,00065 mol.		HgI^2 : 0,00652 mol.	HgO : 0,00545 mol.
AgI : 2,508 » : 0,01067 »	*d'où*	NaI : 0,01090 »	HgI^2 : 0,01053 »
HgS : 0,606 » : 0,00261 »		R_1 = 1,69.	

Iodure mercurique mis en jeu : 0,0250 *mol.*

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
HgI^2 : 0,302 gr. : 0,000665 mol.		HgI^2 : 0,00646 mol.	HgO : 0,00549 mol.
AgI : 2,496 » : 0,01062 »	*d'où*	NaI : 0,01098 »	HgI^2 : 0,01305 »
HgS : 0,595 » : 0,002565 »		R_1 = 1,70.	

La liqueur obtenue pour tous ces tubes garde toujours la même composition. La valeur de R_1 : 1,70 est un peu inférieur à celle qui caractériserait l'iodomercurate HgI^2,2NaI.

3e Groupe. — **Le résidu solide est uniquement rouge.**

Iodure mercurique mis en jeu : 0,02750 *mol.*

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
HgI^2 : 0,242 gr. : 0,00053 m.		HgI^2 : 0,00232 mol.	HgO : 0,00159 mol.
AgI : 0,6715 » : 0,002855 »	*d'où*	NaI : 0,00319 »	HgI^2 : 0,02359 »
HgS : 0,147 » : 0,00063 »		R_1 = 1,37.	

Iodure mercurique mis en jeu : 0,03000 *mol.*

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
—		—	—
HgI^2 : 0,2575 gr. : 0,00056 m.		HgI^2 : 0,00229 mol.	HgO : 0,00157 mol.
AgI : 0,643 » : 0,002735 »	*d'où*	NaI : 0,00315 »	HgI^2 : 0,02614 »
HgS : 0,135 » : 0,00058 »		$R_1 = 1,37$.	

Iodure mercurique mis en jeu : 0,03500 *mol.*

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
—		—	—
HgI^2 : 0,2475 gr. : 0,000545 m.		HgI^2 : 0,00224 mol.	HgO : 0,00158 mol.
AgI : 0,6415 » : 0,00273 »	*d'où*	NaI : 0,00316 »	HgI^2 : 0,03118 »
HgS : 0,134 » : 0,000575 »		$R_1 = 1,40$.	

Pour les tubes à résidu solide rouge la composition de la liqueur reste également constante quelle que soit la masse d'iodure mercurique mise en jeu.

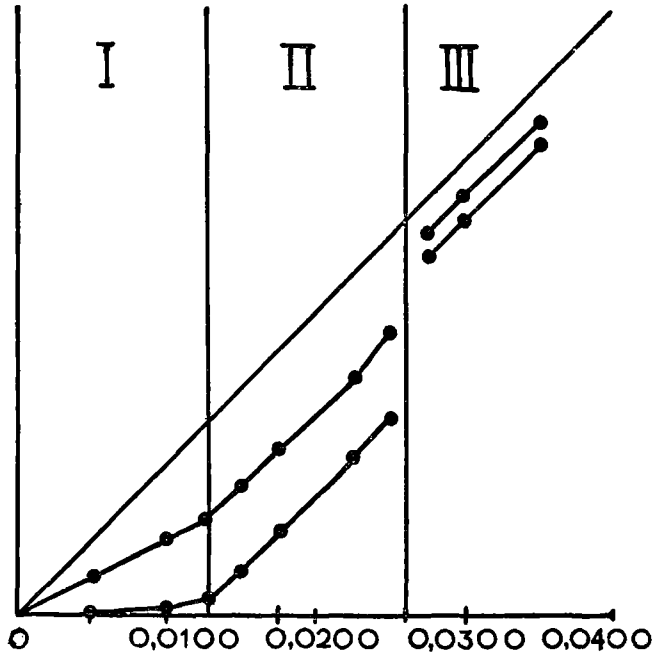

Fig. 16.

La quantité d'oxyde présente dans ces tubes est près de quatre

fois plus faible que celle qui constituait la phase jaune dans les tubes précédents.

Dans la liqueur, le rapport $\frac{\text{Nombre de molécules d'iodure de sodium}}{\text{Nombre de molécules d'iodure mercurique}}$ est devenu égal à 1,37.

Les trois zones de la courbe sont particulièrement nettes.

Soude de concentration : C = 5.

1er Groupe. — **Tubes à résidus solides jaune pur.**

Iodure mercurique mis en jeu : 0,00250 *mol.*

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
HgI^2 : 0.		HgI^2 : 0,00095 mol.	HgO : 0,00146 mol.
AgI : 0,5675 gr. : 0,002415 m.	*d'où*	NaI : 0,00293 »	HgI^2 : 0,00011 »
HgS : 0,1095 » : 0,000475 »			

Iodure mercurique mis en jeu : 0,00500 *mol.*

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
HgI^2 : 0,012 gr. : 0,000025 m.		HgI^2 : 0,00217 mol.	HgO : 0,00260 mol.
AgI : 1,1095 » : 0,00472 »	*d'où*	NaI : 0,00520 »	HgI^2 : 0,00023 »
HgS : 0,2465 » : 0,00106 »			

Iodure mercurique mis en jeu : 0,00750 *mol.*

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
HgI^2 : 0,079 gr. : 0,00017 mol.		HgI^2 : 0,00345 mol.	HgO : 0,00361 mol.
AgI : 1,578 » : 0,00671 »	*d'où*	NaI : 0,00722 »	HgI^2 : 0,00044 »
HgS : 0,361 » : 0,001555 »			

Iodure mercurique mis en jeu : 0,01000 *mol.*

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
HgI^2 : 0,1455 gr. : 0,00032 mol.		HgI^2 : 0,00484 mol.	HgO : 0,00451 mol.
AgI : 2,048 » : 0,00871 »	*d'où*	NaI : 0,00902 »	HgI^2 : 0,00065 »
HgS : 0,488 » : 0,00210 »			

Iodure mercurique mis en jeu : 0,01250 *mol.*

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
HgI^2 : 0,2145 gr. : 0,00047 mol. AgI : 2,472 » : 0,01052 » HgS : 0,584 » : 0,00251 »	*d'où*	HgI^2 : 0,00596 mol. NaI : 0,01100 »	HgO : 0,00550 mol. HgI^2 : 0,00100 »

Iodure mercurique mis en jeu : 0,01500 *mol.*

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
HgI^2 : 0,284 gr. : 0,000625 m. AgI : 2,925 » : 0,01245 » HgS : 0,6905 » : 0,002976 »	*d'où*	HgI^2 : 0,00720 mol. NaI : 0,01300 »	HgO : 0,00650 mol. HgI^2 : 0,0013 »

Iodure mercurique mis en jeu : 0,01750 *mol.*

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
HgI^2 : 0,377 gr. : 0,00083 mol. AgI : 3,333 » : 0,01418 » HgS : 0,794 » : 0,00342 »	*d'où*	HgI^2 : 0,00850 mol. NaI : 0,01470 »	HgO : 0,00735 mol. HgI^2 : 0,0016 »

2e Groupe. — **Les résidus solides sont rouge et jaune.**

Iodure mercurique mis en jeu : 0,02000 *mol.*

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
HgI^2 : 0,458 gr. : 0,00100 mol. AgI : 3,738 » : 0,01590 » HgS : 0,8945 » : 0,00385 »	*d'où*	HgI^2 : 0,00970 mol. NaI : 0,0164 » $R_1 = 1,69$.	HgO : 0,00820 mol. HgI^2 : 0,00210 »

Iodure mercurique mis en jeu : 0,02250 *mol.*

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
HgI^2 : 0,484 gr. : 0,00106 mol. AgI : 3,8025 » : 0,01617 » HgS : 0,9215 » : 0,00397 »	*d'où*	HgI^2 : 0,01000 mol. NaI : 0,01646 » $R_1 = 1,65$.	HgO : 0,00823 mol. HgI^2 : 0,0043 »

Iodure mercurique mis en jeu : 0,02500 *mol.*

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
—		—	—
HgI^2 : 0,478 gr. : 0,00105 mol.		HgI^2 : 0,00998 mol.	HgO : 0,00821 mol.
AgI : 3,781 » : 0,01609 »	*d'où*	NaI : 0,01642 »	HgI^2 : 0,00681 »
HgS : 0,9155 » : 0,00394 »		$R_1 = 1,64$.	

Iodure mercurique mis en jeu : 0,02750 *mol.*

Analyse sur 5 cm³		Solution	Solide
—		—	—
HgI^2 : 0,224 gr. : 0,000493 mol.		HgI^2 : 0,00989 mol.	HgO : 0,00816 mol.
AgI : 1,890 » : 0,00804 »	*d'où*	NaI : 0,01632 »	HgI^2 : 0,00945 »
HgS : 0,459 » : 0,00198 »		$R_1 = 1,65$.	

Iodure mercurique mis en jeu : 0,03000 *mol.*

Analyse sur 5 cm³		Solution	Solide
—		—	—
HgI^2 : 0,223 gr. : 0,000491 mol.		HgI^2 : 0,00980 mol.	HgO : 0,00816 mol.
AgI : 1,881 » : 0,00800 »	*d'où*	NaI : 0,01632 »	HgI^2 : 0,01204 »
HgS : 0,456 » : 0,00196 »		$R_1 = 1,66$.	

Iodure mercurique mis en jeu : 0,0350 *mol.*

Analyse sur 5 cm³		Solution	Solide
—		—	—
HgI^2 : 0,233 gr. : 0,000513 mol.		HgI^2 : 0,00968 mol.	HgO : 0,00820 mol.
AgI : 1,863 » : 0,00792 »	*d'où*	NaI : 0,01640 »	HgI^2 : 0,01712 »
HgS : 0,443 » : 0,00191 »		$R_1 = 1,67$.	

3³ Groupe. — **Les résidus solides sont uniquement rouges.**

Iodure mercurique mis en jeu : 0,03750 *mol.*

Analyse sur 5 cm³		Solution	Solide
—		—	—
HgI^2 : 0,189 gr. : 0,000416 mol.		HgI^2 : 0,00340 mol.	HgO : 0,00275 mol.
AgI : 0,5275 » : 0,002245 »	*d'où*	NaI : 0,00550 »	HgI^2 : 0,03125 »
HgS : 0,101 » : 0,000435 »		$R_1 = 1,61$.	

Iodure mercurique mis en jeu : 0,0400 mol.

Analyse sur 5 cm³		Solution	Solide
		—	—
HgI^2 : 0,200 gr. : 0,00044 m.	*d'où*	HgI^2 : 0,00353 mol.	HgO : 0,00267 mol.
AgI : 0,5225 » : 0,002223 »		NaI : 0,00534 »	HgI^2 : 0,03380 »
HgS : 0,103 » : 0,000444 »		R_1 — 1,52.	

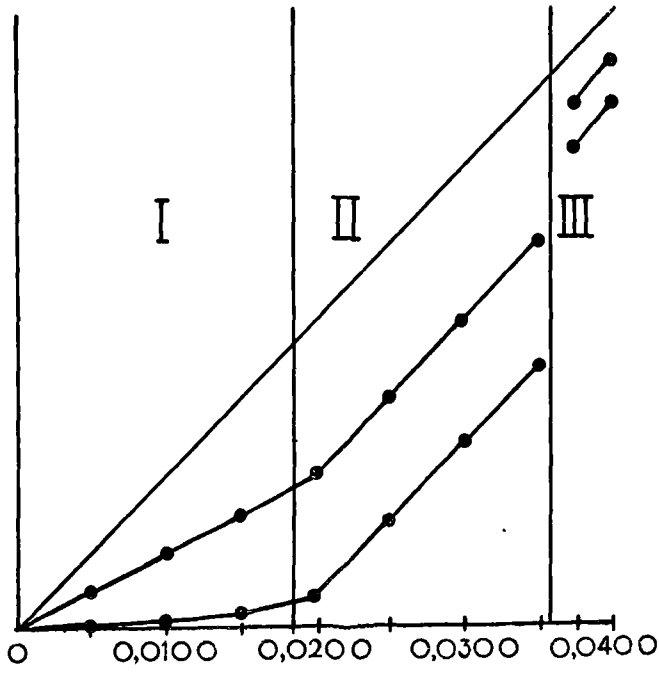

Fig. 17.

Conclusion

Si on compare les courbes obtenues avec les solutions de soude de concentration C = 3, C = 4, C = 5, on voit qu'elles sont toutes absolument du même type.

Elles présentent trois zones particulièrement nettes.

Zone I :

Tout l'iodure mercurique introduit réagit suivant la réaction :

(1) $$2HgI^2 + 2NaOH = HgO + HgI^2,2NaI + H^2O.$$

Zone II :

Une partie de l'iodure mercurique mis en jeu subsiste à côté de l'oxyde formé par la réaction (1). Un peu d'iodure mercurique se dissout probablement aussi dans la liqueur d'iodomercurate car le quotient $\frac{\text{Nombre de molécules d'iodure de sodium}}{\text{Nombre de molécules d'iodure mercurique}}$ devient légèrement inférieur à 2.

La composition de la liqueur reste constante si l'on fait croître la masse d'iodure mercurique employée, tant que les deux phases iodure mercurique rouge et oxyde mercurique jaune restent apparentes.

Zone III :

En continuant à faire croître l'iodure mercurique utilisé, on passe, sans transition, à une série de tubes pour lesquels le résidu solide semble à nouveau homogène.

La quantité d'oxyde présent dans ce résidu a brusquement diminué, mais la valeur obtenue reste constante pour tous les tubes à résidus rouges.

Les liqueurs de ces tubes ayant toutes la même composition, nous sommes donc en présence de deux phases : l'iodure mercurique rouge qui s'accumule et un oxyiodure également rouge que nous ne pouvons identifier, puisque nous ne l'obtenons jamais seul dans le résidu solide.

A mesure que la concentration de la solution de soude utilisée croît, on voit que l'importance de la zone I augmente tandis que celle de la zone III diminue.

Comparaison de l'action des solutions moyennement concentrées de Potasse et de Soude sur l'Iodure mercurique.

Pour de faibles quantités d'iodure mercurique mis en jeu l'action de ces bases est la même :

$$HgI^2 + 2MOH = HgO + HgI^2,2MI + H^2O.$$

Pour de plus fortes quantités, les actions des deux bases deviennent radicalement différentes.

Dans le cas de la potasse, en faisant croître la masse d'iodure mercurique introduit, on obtenait :

a) d'abord un mélange d'oxyde mercurique et de l'oxyiodure blanc :

$$3HgI^2,HgO,3KOH.$$

b) puis cet oxyiodure à l'état de pureté ;

c) enfin cet oxyiodure mélangé d'iodure mercurique en excès.

Dans le cas de la soude on obtient :

a) d'abord un mélange d'oxyde jaune et d'iodure mercurique ;

b) puis à côté de l'iodure mercurique rouge un oxyiodure également rouge, impossible à identifier.

Mécanisme de l'action des solutions de Soude de concentration C < 6 mol. par litre.

Nous venons de voir que les produits définitifs de l'action des solutions moyennement concentrées de soude sur l'iodure mercurique sont très différents de ceux qu'on obtient avec des solutions de potasse de même concentration.

Les mécanismes de l'action de ces bases sur l'iodure mercurique sont cependant tout à fait comparables.

Dès le contact de l'iodure mercurique avec la solution de soude il se produit un composé lie de vin, la liqueur restant d'abord parfaitement claire.

Puis, en même temps que le solide change de teinte, commencent à précipiter, dans la liqueur, les produits définitifs de la réaction.

L'oxyiodure lie de vin est HgI^2,HgO.

Lors de sa formation, dans la liqueur claire où il baigne, l'iodure mercurique et l'iodure de sodium sont dissous dans un rapport qui caractériserait l'iodomercurate HgI^2,NaI. La solution sodique de cet iodomercurate n'est pas stable, une partie de son iodure mercurique donne, par action de la soude, les premières amorces du résidu solide définitif.

Il y a, comme dans le cas de la réaction de la potasse, redissolutions continuelles d'iodure mercurique et précipitation des produits définitifs.

Nous n'établirons ici que la formule de l'oxyiodure lie de vin et l'existence dans la liqueur de l'iodomercurate instable : HgI^2,NaI.

Les expériences ont été faites avec une solution de soude de concentration C = 4.

La quantité d'iodure mercurique mis en jeu pour 20 cm³ de cette solution a été 0,00500 mol.

t — 2 minutes.

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
—		—	—
HgI^2 : 0,3135 gr. : 0,000689 m.		HgI^2 : 0,00248 mol.	HgO : 0,00123 mol.
AgI : 0,550 » : 0,00234 »	*d'où*	NaI : 0,00216 »	HgI^2 : 0,00129 »
HgS : 0,1285 » : 0,000553 »		R_1 = 1,00.	R_2 = 1,04.

t = 3 minutes.

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
—		—	—
HgI^2 : 0,3155 gr. : 0,000694 m.		HgI^2 : 0,00251 mol.	HgO : 0,00127 mol.
AgI : 0,565 » : 0,002404 »	*d'où*	NaI : 0,00255 »	HgI^2 : 0,00122 »
HgS : 0,1305 » : 0,000562 »		R_1 = 1,01.	R_2 = 0,96.

t = 4 minutes. La liqueur se trouble et précipite de l'oxyde jaune.

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
—		—	—
HgI^2 : 0,302 gr. : 0,00066 mol.		HgI^2 : 0,00242 mol.	HgO : 0,00139 mol.
AgI : 0,580 » : 0,00246 »	*d'où*	NaI : 0,00268 »	HgI^2 : 0,00119 »
HgS : 0,130 » : 0,00056 »		R_1 = 1,10.	R_2 = 0,86.

L'oxyiodure lie de vin est donc HgI^2,HgO et, pendant la durée d'existence de cet oxyiodure, la liqueur contient bien l'iodomercurate HgI^2,NaI.

Cet iodomercurate est d'ailleurs instable, car la liqueur se trouble en précipitant de l'oxyde jaune en même temps que le rapport

$$\frac{\text{Nombre de molécules d'iodure de sodium}}{\text{Nombre de molécules d'iodure mercurique}}$$

augmente dans la liqueur.

3° Solutions très concentrées C > 7 mol. par litre.

A partir de la concentration C = 7, l'action des solutions de soude sur l'iodure mercurique conduit toujours à des résidus solides de coloration jaune pâle. Ils sont sensibles à l'action de la lumière, qui lés fait noircir.

Ces solides se forment directement dès le contact de la solution de soude et de l'iodure mercurique. L'oxyiodure lie de vin n'apparaît plus jamais.

Nous avons à tenir compte, comme dans le cas de l'action des solutions de potasse, des phénomènes de changement de volume de la liqueur. Nous avons vu que la précision des résultats se trouve alors fortement diminuée.

Solution de Soude de concentration C = 7,24 mol.

La densité de cette solution est $d_1 = 1,246$.

L'acide sulfurique employé au titrage était à 2.000 mol. par litre.

Nous désignons toujours par R_1 le rapport :

$$\frac{\text{Nombre de molécules d'iodure de sodium}}{\text{Nombre de molécules d'iodure mercurique}}$$

dans la liqueur. L'oxyde étant maintenant prédominant dans le résidu solide, nous considérerons le rapport :

$$R_2 = \frac{\text{Nombre de molécules d'oxyde mercurique}}{\text{Nombre de molécules d'iodure mercurique}}$$

dans le résidu solide.

Iodure mercurique mis en jeu : 0,00250 *mol.*

Il n'y a pas de dilatation sensible.

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
SO^4H^2 : 17 cm³ 4.		HgI^2 : 0,00054 m.	HgO : 0,00139 m.
HgI^2 : 0.	*d'où*	NaI : 0,00278 »	HgI^2 : 0,00057 »
AgI : 0,454 gr. : 0,00196 m.		NaOH : 0,1392 »	NaOH : 0,0028 »
HgS : 0,0625 » : 0,000269 »		R_1 = 5,14.	R_2 = 2,4.

Iodure mercurique mis en jeu : 0,00500 *mol.*

$d_2 = 1,300$ le calcul donne : $V_2 = 20$ cm³.

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
SO^4H^2 : 16 cm³ 9.		HgI^2 : 0,00144 m.	HgO : 0,00244 m.
HgI^2 : 0.	*d'où*	NaI : 0,00488 »	HgI^2 : 0,00112 »
AgI : 0,9115 gr. : 0,00388 mol.		NaOH : 0,1352 »	NaOH : 0,0047 »
HgS : 0,167 » : 0,00072 »		$R_1 = 3,39$.	$R_2 = 2,17$.

Iodure mercurique mis en jeu : 0,01000 *mol.*

$d_2 = 1,350$ le calcul donne : $V_2 = 20$ cm³ 3.

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
SO^4H^2 : 15 cm³ 9.		HgI^2 : 0,00353 m.	HgO : 0,00436 m.
HgI^2 : 0.	*d'où*	NaI : 0,00872 »	HgI^2 : 0,00211 »
AgI : 1,828 gr. : 0,00778 mol.		NaOH : 0,1378 »	NaOH : 0,0070 »
HgS : 0,405 » : 0,00174 »		$R_1 = 2,47$.	$R_2 = 2,06$.

Iodure mercurique mis en jeu : 0,01500 *mol.*

$d_2 = 1,406$ le calcul donne : $V_2 = 20$ cm³ 34.

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
SO^4H^2 : 15 cm³ 2.		HgI^2 : 0,00574 m.	HgO : 0,00606 m.
HgI^2 : 0.	*d'où*	NaI : 0,01212 »	HgI^2 : 0,00320 »
AgI : 2,7265 gr. : 0,01160 mol.		NaOH : 0,1226 »	NaOH : 0,01000 »
HgS : 0,6555 » : 0,00282 »		$R_1 = 2,11$.	$R_2 = 1,90$.

Iodure mercurique mis en jeu : 0,02000 *mol.*

$d_2 = 1,423$ le calcul donne : $V_2 = 21$ cm³ 2.

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
SO^4H^2 : 14 cm³ 3.		HgI^2 : 0,00821 m.	HgO : 0,00798 m.
HgI^2 : 0,143 gr. : 0,000315 m.	*d'où*	NaI : 0,01596 »	HgI^2 : 0,00381 »
AgI : 3,4575 » : 0,01471 »		NaOH : 0,1230 »	NaOH : 0,00590 »
HgS : 0,8265 » : 0,00356 »		$R_1 = 1,94$.	$R_2 = 2,09$.

Iodure mercurique mis en jeu : 0,0250 *mol.*

$d_2 = 1,463$ le calcul donne : $V_2 = 21$ cm³ 7.

Analyse sur 5 cm³		Solution	Solide
SO^4H^2 : 6 cm³ 7.		HgI^2 : 0,0105 mol.	HgO : 0,0100 m.
HgI^2 : 0,140 gr. : 0,00030 mol.	*d'où*	NaI : 0,0201 »	HgI^2 : 0,00450 »
AgI : 2,090 » : 0,00889 »		NaOH : 0,1163 »	NaOH : 0,0084 »
HgS : 0,492 » : 0,00212 »		$R_1 = 1,91$.	$R_2 = 2,22$.

Iodure mercurique mis en jeu : 0,0300 mol.

$d_2 = 1,516$ le calcul donne : $V_2 = 21$ cm³ 9.

Analyse sur 5 cm³		Solution	Solide
SO^4H^2 : 6 cm³ 3.		HgI^2 : 0,0131 mol.	HgO : 0,0115 mol.
HgI^2 : 0,2275 gr. : 0,00050 mol.	*d'où*	NaI : 0,0231 »	HgI^2 : 0,0054 »
AgI : 2,4235 » : 0,01031 »		NaOH : 0,1103 »	NaOH : 0,0114 »
HgS : 0,583 » : 0,00251 »		$R_1 = 1,76$.	R_2 2,12.

Iodure mercurique mis en jeu : 0,0350 mol.

$d_2 = 1,560$ le calcul donne : $V_2 = 22$ cm³ 2.

Analyse sur 5 cm³		Solution	Solide
SO^4H^2 : 6 cm³.		HgI^2 : 0,0157 mol.	HgO : 0,0129 mol.
HgI^2 : 0,3135 gr. : 0,00069 mol.	*d'où*	NaI : 0,0258 »	HgI^2 : 0,0064 »
AgI : 2,704 » : 0,01150 »		NaOH : 0,1323 »	NaOH : 0,0115 »
HgS : 0,662 » : 0,00285 »		$R_1 = 1,64$.	$R_2 = 2,00$.

Iodure mercurique mis en jeu : 0,0400 mol.

$d_2 = 1,620$ le calcul donne : $V_2 = 22$ cm³ 5.

Analyse sur 5 cm³		Solution	Solide
SO^4H^2 : 5 cm³ 6.		HgI^2 : 0,0185 mol.	HgO : 0,0144 mol.
HgI^2 : 0,3885 gr. : 0,00085 mol.	*d'où*	NaI : 0,0288 »	HgI^2 : 0,0071 »
AgI : 3,0455 » : 0,01295 »		NaOH : 0,1008 »	NaOH : 0,0152 »
HgS : 0,7595 » : 0,00342 »		$R_1 = 1,55$.	$R_2 = 2,02$.

Le rapport $\frac{\text{Nombre de molécules d'oxyde mercurique}}{\text{Nombre de molécules d'iodure mercurique}}$ dans le résidu solide est, pour toute cette série de tubes, sensiblement constant et très voisin de 2.

Ceci semblerait pouvoir faire conclure à l'existence d'un oxyiodure défini $HgI^2,2HgO$.

Le résidu solide contient sûrement de l'alcali constitutif, mais il est impossible de déterminer, d'une façon précise, dans quelles proportions.

Le rapport $\frac{\text{Nombre de molécules d'iodure de sodium}}{\text{Nombre de molécules d'iodure mercurique}}$ dans la liqueur décroît régulièrement en même temps que la solution, par réaction sur l'iodure mercurique, s'appauvrit en soude.

Ces résultats sont traduits par la courbe représentative ci-contre.

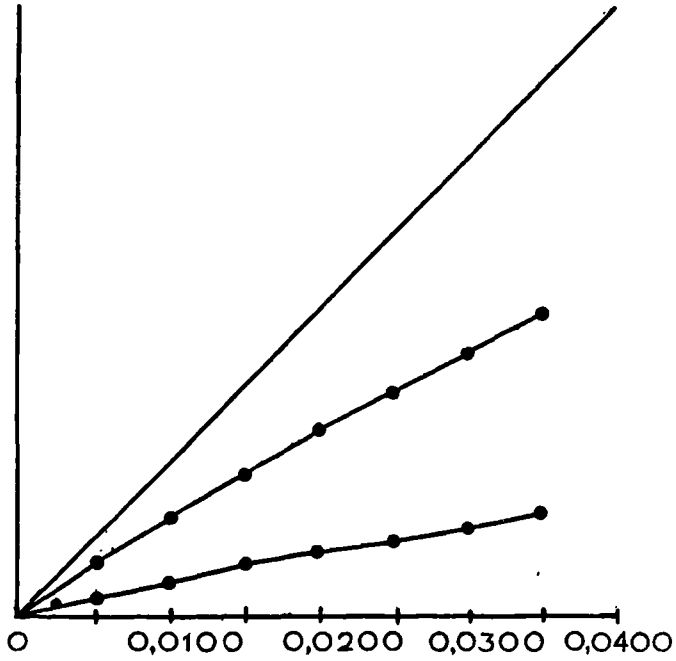

Fig. 18.

Pour des solutions plus concentrées en soude, nous avons, comme dans le cas de la potasse, obtenu des liqueurs qui ne contenaient plus du tout d'iodure mercurique.

Nous avons renoncé à identifier les produits solides de l'action de ces solutions sur l'iodure mercurique pour la raison suivante :

L'aspect même, présenté par le contenu des tubes des séries que nous avions obtenues, comportait des anomalies. Si nous rangions ces tubes par ordre de masses croissantes d'iodure mercurique mis en jeu, la teinte jaune plus ou moins foncée du résidu solide variait tout à fait irrégulièrement quand on passait de chaque tube au suivant.

Il était d'ailleurs impossible de refaire, en se plaçant pourtant dans les mêmes conditions, une série identique à elle-même. Les résultats des analyses ont présenté les mêmes irrégularités, de sorte qu'il nous a été impossible de les interpréter.

Conclusion.

Nous concluerons donc uniquement que l'action des solutions très concentrées de soude sur l'iodure mercurique donne directement un ou des oxyiodures, de teinte jaune assez pâle, très sensibles à l'action de la lumière, qui les fait noircir. Ces oxyiodures sont riches en oxyde et contiennent de l'alcali constitutif.

L'un d'eux est probablement $HgI^2,2HgO$.

A mesure que la concentration de la solution de soude croît, la teneur en iodure mercurique dissous dans la liqueur diminue jusqu'à s'annuler pour les très fortes concentrations.

L'iodomercurate $HgI^2,2NaI$ est donc décomposable par les solutions très concentrées de soude, plus ou moins complètement selon la valeur de la concentration. La réaction donne, non de l'oxyde, mais des oxyiodures.

L'action des solutions très concentrées de soude est donc, en somme, bien comparable à celle des solutions de même concentration de potasse.

QUATRIÈME PARTIE

ACTION DES SOLUTIONS DE LITHINE SUR L'IODURE MERCURIQUE

Les solutions de lithine, quelles que soient leurs concentrations, se sont montrées extrêmement peu actives vis-à-vis de l'iodure mercurique.

Il ne peut être question de solutions très concentrées, la solubilité de la lithine n'excédant guère cinq molécules par litre.

Les solutions de cette base agissent toutes de la même façon.

L'oxyiodure lie de vin n'apparaît plus jamais.

L'iodure mercurique paraît d'abord inaltéré. A la longue seulement, il se produit des transformations du corps introduit.

Si l'on fait croître, pour un même volume de solution, la masse d'iodure mercurique mise en jeu, les premiers tubes présentent un résidu solide où coexistent deux phases : oxyde jaune et iodure rouge.

Les suivants ont un résidu solide uniquement rouge, sensible à l'action de la lumière, qui le fait noircir.

Les séries présentent des irrégularités : des tubes à résidu solide rouge et jaune s'intercalent au milieu des tubes à résidu rouge.

Les quantités d'oxyde formées sont extrêmement petites, puisque le premier tube de notre série présente toujours de l'iodure mercurique dans son résidu solide. Il ne peut donc plus être question de tracer des courbes représentatives.

Nous allons transcrire les résultats obtenus avec des solutions de lithine de concentration C = 2,32 et C = 5.

Lithine de concentration C = 2,32 mol. par litre.

Iodure mercurique mis en jeu : 0,00250 *mol.*

Résidu solide jaune et rouge.

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
HgI^2 : 0,058 gr. : 0,000127 m. AgI : 0,3525 » : 0,001500 » HgS : 0,0745 » : 0,00032 »	*d'où*	HgI^2 : 0,00089 mol. LiI : 0,00172 » $R_1 = 1,94$.	HgO : 0,00086 mol. HgI^2 : 0,00075 »

Iodure mercurique mis en jeu : 0,00500 *mol.*

Résidu solide jaune et rouge.

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
HgI^2 : 0,0635 gr. : 0,00014 mol. AgI : 0,344 » : 0,00146 » HgS : 0,072 » : 0,00031 »	*d'où*	HgI^2 : 0,00090 mol. LiI : 0,00168 » $R_1 = 1,87$.	HgO : 0,00084 mol. HgI^2 : 0,00326 »

Iodure mercurique mis en jeu : 0,00750 *mol.*

Résidu solide uniquement rouge.

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
HgI^2 : 0,061 gr. : 0,000135 mol. AgI : 0,274 » : 0,001165 » HgS : 0,062 » : 0,000265 »	*d'où*	HgI^2 : 0,00080 mol. LiI : 0,00127 » $R_1 = 1,60$.	HgO : 0,00063 mol. HgI^2 : 0,00607 »

Iodure mercurique mis en jeu : 0,01000 *mol.*

Résidu uniquement rouge.

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
HgI^2 : 0,064 gr. : 0,00014 m. AgI : 0,2275 » : 0,000965 » HgS : 0,049 » : 0,00021 »	*d'où*	HgI^2 : 0,00070 mol. LiI : 0,00111 » $R_1 = 1,60$.	HgO : 0,00056 mol. HgI^2 : 0,00874 »

Iodure mercurique mis en jeu : 0,01500 *mol.*

Résidu solide jaune et rouge.

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
HgI^2 : 0,062 gr. : 0,000135 m. AgI : 0,327 » : 0,00139 » HgS : 0,0645 » : 0,000275 »	*d'où*	HgI^2 : 0,00082 mol. LiI : 0,00168 » $R_1 = 2,00$.	HgO : 0,00084 mol. HgI^2 : 0,01334 »

Iodure mercurique mis en jeu : 0,0200 *mol.*

Résidu solide uniquement rouge.

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
HgI^2 : 0,064 gr. : 0,00014 m.		HgI^2 : 0,00084 mol.	HgO : 0,00073 mol.
AgI : 0,3045 » : 0,001295 »	*d'où*	LiI : 0,00147 »	HgI^2 : 0,01843 »
HgS : 0,0655 » 0,00028 »		$R_1 = 1,75$.	

Lithine de concentration C = 5 mol. par litre.

Iodure mercurique mis en jeu : 0,00250 *mol.*

Résidu solide jaune et rouge.

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
HgI^2 : 0,091 gr. : 0,00020 mol.		HgI^2 : 0,00122 mol.	HgO : 0,00118 mol.
AgI : 0,4687 » : 0,00200 »	*d où*	LiI : 0,00236 »	HgI^2 : 0,00010 »
HgS : 0,955 » : 0,00082 »		$R_1 = 1,93$.	

Iodure mercurique mis en jeu : 0,00500 *mol.*

Résidu solide jaune et rouge.

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
HgI^2 : 0,1055 gr. : 0,00023 m.		HgI^2 : 0,00105 mol.	HgO : 0,00103 mol.
AgI : 0,377 » : 0,001625 »	*d'où*	LiI : 0,00207 »	HgI^2 : 0,00292 »
HgS : 0,069 » : 0,000295 »		$R_1 = 2,00$.	

Iodure mercurique mis en jeu : 0,00750 *mol.*

Résidu solide jaune et rouge.

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
HgI^2 : 0,0985 gr. : 0,000215 m.		HgI^2 : 0,00090 mol.	HgO : 0,00090 mol.
AgI : 0,322 » : 0,00137 »	*d'où*	LiI : 0,00180 »	HgI^2 : 0,00570 »
HgS : 0,055 » : 0,000235 »		$R_1 = 2,00$.	

Iodure mercurique mis en jeu : 0,01000 *mol.*

Résidu solide uniquement rouge.

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
HgI^2 : 0,107 gr. : 0,000235 mol.		HgI^2 : 0,00098 mol.	HgO : 0,00078 mol.
AgI : 0,303 » : 0,00129 »	*d'où*	LiI : 0,00156 »	HgI^2 : 0,00824 »
HgS : 0,060 » : 0,000255 »		$R_1 = 1,60$.	

Iodure mercurique mis en jeu : 0,01250 *mol.*

Résidu solide uniquement rouge.

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
—		—	—
HgI^2 : 0,1045 gr. : 0,00026 mol.		HgI^2 : 0,00090 mol.	HgO : 0,00076 mol.
AgI : 0,282 » : 0,00120 »	*d'où*	LiI : 0,00152 »	HgI^2 : 0,01084 »
HgS : 0,0515 » : 0,00022 »		$R_1 = 1,70$.	

Iodure mercurique mis en jeu : 0,0150 *mol.*

Résidu solide uniquement rouge.

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
—		—	—
HgI^2 : 0,111 gr. : 0,000245 m.		HgI^2 : 0,00094 mol.	HgO : 0,00069 mol.
AgI : 0,268 » : 0,00114 »	*d'où*	LiI : 0,00138 »	HgI^2 : 0,01337 »
HgS : 0,0545 » : 0,000225 »		$R_1 = 1,47$.	

Iodure mercurique mis en jeu : 0,0175 *mol.*

Résidu solide uniquement rouge.

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
—		—	—
HgI^2 : 0,1175 gr. : 0,000255 m.		HgI^2 : 0,00092 mol.	HgO : 0,00063 mol.
AgI : 0,243 » : 0,001035 »	*d'où*	LiI : 0,00125 »	HgI^2 : 0,01595 »
HgS : 0,048 » : 0,000205 »		$R_1 = 1,36$.	

Iodure mercurique mis en jeu : 0,0250 *mol.*

Résidu solide uniquement rouge.

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
—		—	—
HgI^2 : 0,115 gr. : 0,00025 mol.		HgI^2 : 0,00090 mol.	HgO : 0,00066 mol.
AgI : 0,249 » : 0,00106 »	*d'où*	LiI : 0,00132 »	HgI^2 : 0,02344 »
HgS : 0,046 » : 0,00020 »		$R_1 = 1,47$.	

Iodure mercurique mis en jeu : 0,0300 *mol.*

Résidu solide jaune et rouge.

Analyse sur 10 cm³		Solution	Solide
—		—	—
HgI^2 : 0,1245 gr. : 0,00027 m.		HgI^2 : 0,00097 mol.	HgO : 0,00092 mol.
AgI : 0,3175 » : 0,00270 »	*d'où*	LiI : 0,00184 »	HgI^2 : 0,02811 »
HgS : 0,050 » : 0,000215 »		$R_1 = 1,88$.	

Nous obtenons donc par action des solutions de lithine sur l'iodure mercurique deux sortes de tubes.

Les uns présentent, comme résidu solide, un mélange d'oxyde jaune et d'iodure mercurique rouge.

L'analyse des liqueurs de ces tubes nous amène aux constatations suivantes :

a) Le rapport $\frac{\text{Nombre de molécules d'iodure de lithium}}{\text{Nombre de molécules d'iodure de mercure}}$ présents dans la liqueur est constamment égal à 2.

La réaction de la lithine sur l'iodure mercurique peut alors se formuler :

(1) $$2HgI^2 + 2LiOH = HgO + HgI^2,2LiI + H^2O.$$

b) Pour une même série, la valeur de la concentration en iodomercurate des solutions obtenues conserve la même valeur : c'est d'ailleurs ce que nous avons toujours constaté lorsque le résidu solide comportait deux phases.

Les autres ont un résidu solide uniquement rouge, très altérable à la lumière.

La quantité d'oxyde présente dans ce résidu est, pour une même série, nettement inférieure à celle de l'oxyde jaune présent dans les autres tubes. Elle est d'ailleurs sensiblement la même pour tous les tubes de même apparence.

Le rapport $\frac{\text{Nombre de molécules d'iodure de lithium}}{\text{Nombre de molécules d'iodure de mercure}}$ est très nettement inférieur à 2, il est sensiblement constant pour une même série.

La liqueur garde donc pour ces tubes une composition constante, ce qui nous fait conclure à l'existence de deux phases dans le résidu solide : ce résidu serait donc constitué par de l'iodure rouge et un oxyiodure, rouge également, qu'on n'obtient jamais seul.

Conclusion

L'action des solutions de lithine est donc tout à fait analogue à celle des solutions moyennement concentrées de soude.

La quantité d'oxyde formée lors de la réaction est cependant beaucoup plus petite dans le cas de la lithine que dans le cas de la soude.

La répartition des tubes, extrêmement régulière dans le cas de la soude, l'est beaucoup moins dans le cas de la lithine.

CONCLUSIONS

L'action des bases alcalines en solution sur l'iodure mercurique est différente suivant que ces solutions sont étendues, moyennement concentrées ou très concentrées.

Solutions étendues.

Elles réagissent toutes sur l'iodure mercurique suivant la réaction :

(1) $$2HgI^2 + 2MOH = HgO + HgI^2,2MI + H^2O.$$

Solutions moyennement concentrées.

Elles donnent encore uniquement la réaction (1) pour de faibles quantités d'iodure mercurique mises en jeu.

Pour de plus fortes il faut distinguer parmi les bases alcalines :

a) le groupe constitué par la potasse et l'hydrate de Rubidium.

Les solutions de ces bases donnent, si l'on fait croître la quantité d'iodure mercurique mise en jeu, un oxyiodure blanc, d'abord mélangé d'oxyde, puis à l'état de pureté.

Nous avons identifié cet oxyiodure, il répond à la formule :

$$3HgI^2,HgO,3M_1OH.$$

Les liqueurs obtenues en même temps que ces solides sont des solutions alcalines de l'iodomercurate $HgI^2,2M_1I$.

b) Le groupe constitué par la soude et la lithine.

Les solutions de ces bases sur l'iodure mercurique donnent, si l'on utilise des quantités croissantes d'iodure mercurique :

D'abord une juxtaposition des deux phases solides : oxyde jaune et iodure rouge, les liqueurs contenant alors uniquement l'iodomercurate $HgI^2,2M_2I$ et un excès de base ; la réaction se traduit par l'équation (1),

Puis, à partir d'une certaine quantité d'iodure mercurique mis

en jeu, un mélange d'iodure rouge et d'un oxyiodure rouge également, très sensible à l'action de la lumière, qui le fait noircir.

Nous n'avons pu identifier ce composé, puisqu'il n'existe jamais seul.

Les liqueurs obtenues en même temps que les résidus solides uniquement rouges, contiennent une dissolution d'iodure mercurique dans la liqueur alcaline de l'iodomercurate $HgI^2,2M_2I$.

Il faut signaler que, exception faite pour la lithine, les solutions moyennement concentrées donnent d'abord un oxyiodure lie de vin répondant à la formule HgI^2,HgO.

Au moment où ce corps existe dans le résidu solide la liqueur est constituée par une solution alcaline de l'iodomercurate HgI^2,MI.

Cette solution n'est d'ailleurs pas stable, elle se décompose en précipitant les produits définitifs de la réaction, en même temps que l'oxyiodure lie de vin se détruit et donnera finalement, lui aussi, les mêmes produits.

Solutions très concentrées.

La solubilité de la lithine dans l'eau n'est pas suffisante pour qu'on puisse obtenir avec cette base des solutions très concentrées.

Les solutions très concentrées des autres bases alcalines donnent naissance directement à des résidus solides blancs ou légèrement jaunâtres, dans lesquels il n'est jamais possible de discerner plusieurs phases.

Dans l'étude des produits formés nous nous sommes heurtée aux difficultés suivantes.

Tout d'abord les solutions obtenues sont très denses et très visqueuses, de sorte que l'agitation s'y fait mal et que la séparation solide, liqueur claire devient difficile à réaliser.

De plus le volume des liqueurs obtenues après réaction n'est plus le même que celui de la solution initialement introduite. Le nouveau volume ne peut être déterminé que par le calcul ; la valeur trouvée est donc entachée de toutes les erreurs d'expériences et la précision des résultats se trouve fortement diminuée.

Enfin, rien, ni dans l'examen des tubes, ni dans la constitution de la liqueur, ne peut servir de guide dans l'interprétation des résultats.

S'il existe plusieurs phases dans le résidu solide, elles ne se dis-

tinguent pas, puisque ce résidu est toujours d'aspect amorphe et uniquement soit blanc, soit blanc jaunâtre.

Dans la liqueur le rapport même :

$$\frac{\text{Nombre de molécules d'iodure mercurique}}{\text{Nombre de molécules d'iodure de potassium}}$$

varie constamment puisque l'iodomercurate $HgI^2,2MI$ est plus ou moins complètement décomposé suivant la concentration de la solution utilisée.

Nous n'avons donc pas pu identifier tous les produits formés. Pour la potasse nous nous sommes bornée à déterminer la nature de l'oxyiodure qui prend naissance dans la réaction tant que la liqueur ne dissout pas d'iodure mercurique. Cette condition était toujours réalisée pour les premiers tubes de nos séries, la correction de variation de volume était alors relativement faible et n'entraînait qu'une erreur minime sur nos résultats. L'absence d'iodure mercurique simplifiait de plus l'interprétation.

Nous avons dans ces conditions établi l'existence d'un oxyiodure de formule $8HgO,3HgI^2$.

Pour la soude nous nous somme limitée à l'étude de la plus faible des concentrations qui nous donnait uniquement des produits blanc jaunâtre. Nous avons ainsi identifié l'oxyiodure $2HgO,HgI^2$.

Ces deux oxyiodures, comme d'ailleurs les autres produits blanchâtres contiennent de l'alcali constitutif, mais il nous a été impossible de déterminer dans quelles proportions.

Nous voyons donc que dans le groupe des métaux alcalins l'action des hydrates en solution sur l'iodure mercurique fait distinguer deux sous-groupes :

Le premier, formé du potassium et du rubidium. (Nous n'avons pu nous procurer d'hydrate de cœsium, qui se serait vraisemblablement comporté comme la potasse et l'hydrate de rubidium).

Le second formé du sodium et du lithium.

C'est bien la subdivision généralement adoptée.

Il faut remarquer que la lithine est beaucoup moins active que la soude. Ce fait n'est pas étonnant, puisque le lithium, dernier métal

de son groupe, constitue la transition entre les métaux alcalins et les alcalino-terreux.

Notre étude nous a en outre permis d'établir l'existence d'un certain nombre d'oxyiodures non encore décrits :

L'oxyiodure lie de vin : HgI^2,HgO.

obtenu par action sur l'iodure mercurique des solutions moyennement concentrées de toutes les bases alcalines, à l'exception de la lithine.

L'équation de sa formation s'écrit :

$$4HgI^2 + 2MOH = HgI^2,HgO + 2[HgI^2,MI] + H^2O.$$

C'est un composé instable, il se détruit dès que l'oxyiodure HgI^2,MI commence à être attaqué par l'alcali.

L'oxyiodure blanc, souvent cristallin et très chatoyant :

$$3HgI^2,HgO,3M_1OH.$$

L'équation globale de sa formation s'écrit :

$$5HgI^2 + 5M_1OH = 3HgI^2,HgO,3M_1OH + HgI^2,2M_1I + H^2O.$$

Il est obtenu, à partir des solutions moyennement concentrées de potasse ou d'hydrate de rubidium, après la formation intermédiaire de l'oxyiodure lie de vin, lorsque la concentration de la solution en iodomercurate est au moins égale à une certaine limite.

L'oxyiodure blanc : $8HgO,3HgI^2$.

Il contient également de l'alcali constitutif. Il est obtenu, par action des solutions très concentrées de potasse sur l'iodure mercurique, tant que l'iodure mercurique ne se dissout pas dans la liqueur.

Par action des solutions très concentrées de soude nous avons obtenu l'oxyiodure blanc jaunâtre :

$$2HgO,HgI^2.$$

Cet oxyiodure avait déjà été signalé par Auger.

Nous devons également signaler la formation, dans le cas de l'action de solutions moyennement concentrées de soude sur un grand excès d'iodure mercurique, d'un oxyiodure rouge qu'il ne nous a pas été possible d'identifier, puisqu'il ne se formait jamais seul.

L'action des solutions très concentrées de Potasse, d'hydrate de Rubidium et de Soude donne probablement aussi des oxyiodures autres que ceux que nous avons décrits. Ils sont blanchâtres. Leur analyse nous a paru impraticable.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION 9

PREMIÈRE PARTIE

Action des solutions de potasse sur l'iodure mercurique à la température ordinaire.

CHAPITRE I. — **Résultats définitifs** 13

I. Mode opératoire 13

II. Résultats obtenus par action des solutions de potasse sur l'iodure mercurique 18

1° Solutions étendues $C \leqslant 1,7$ mol. par litre 18

2° Solutions moyennement concentrées $1,7 < C < 7$ mol. par litre 21

3° Solutions très concentrées $C > 7$ mol. par litre 46

III. CONCLUSIONS 60

CHAPITRE II. — **Mécanisme de la Réaction des solutions de Potasse de concentration $C < 6$ mol. par litre sur l'Iodure Mercurique** 62

Identification de l'oxyiodure lie de vin 63

Obtention des composés définitifs par action sur l'iodure mercurique de solutions d'iodomercurate dans la potasse 67

Explication des tubes aberrants 73

Évolution du résidu solide 76

DEUXIÈME PARTIE

Action de l'hydrate de rubidium en solution sur l'iodure mercurique.

1° Solutions étendues $C \leqslant 1,5$. 81

2° Solutions moyennement concentrées $1,5 < C < 8$. 81

3° Solutions très concentrées $C > 8$ 85

TROISIÈME PARTIE

Action des solutions de soude sur l'iodure mercurique.

1° Solutions étendues $C < 3$ mol. par litre 87

2° Solutions moyennement concentrées $3 \leqslant C < 6$. 91

Mécanisme de l'action des solutions de Soude de concentration $C < 6$ mol. par litre 104

3° Solutions très concentrées $C \geqslant 7$ mol. par litre. 106

QUATRIÈME PARTIE

Action des solutions de lithine sur l'iodure mercurique. . . 111

Conclusions 116

SECONDE THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Recherches récentes concernant les électrolytes, les piles et les accumulateurs.

Vu et approuvé :

Lille, le 22 Décembre 1933.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ
DES SCIENCES,

A. MAIGE.

Vu et permis d'imprimer :

Lille, le 23 Décembre 1933.

LE RECTEUR DE L'ACADÉMIE
DE LILLE,

CHATELET.

Paris-Lille. — Imp. A. TAFFIN-LEFORT. — 159-12-33.