

SÉRIE A.
N° D'ORDRE :
53

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE LILLE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. René ARDITTI

Licencié ès Sciences

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'ÉQUILIBRE DE CERTAINS
SULFATES EN SOLUTION SULFURIQUE.

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

Soutenues le 29 Juin 1936 devant la Commission d'examen

Président : M. CHAUDRON

Examineurs { MM. CAU
LEFEBVRE
DUBRISAY

IMPRIMERIE DE PERSAN-BEAUMONT

80, Avenue Wilson, 80

PERSAN (S.-ET-O.)

1936

SÉRIE A.
N° D'ORDRE :
53

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE LILLE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. René ARDITTI

Licencié ès Sciences

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'ÉQUILIBRE DE CERTAINS
SULFATES EN SOLUTION SULFURIQUE.

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

Soutenues le ²⁹ Juin 1936 devant la Commission d'examen

Président : M. CHAUDRON

Examineurs { MM. CAU
LEFEBVRE
DUBRISAY

IMPRIMERIE DE PERSAN-BEAUMONT
80, Avenue Wilson, 80
PERSAN (S.-ET-O.)

1936

UNIVERSITÉ DE LILLE

FACULTE DES SCIENCES

Doyen : M. MAIGE, Botanique générale et appliquée

Assesseur : M. MALAQUIN, Zoologie générale et appliquée

Professeurs honoraires : MM. HAILLEZ, CHATELET, BARROIS, BRCHAT, FOSSE, PASCAL, PAUTHENIER, PAILLOT, BÉGHIN, CHAZY, PARISELLE, FLEURY.

Maître de conférences honoraire : M. QUINET

Professeurs :

MM. SWYNGEDAUW, Physique et Electricité industrielles.
GAMBIER, Calcul différentiel et intégral.
BERTRAND, Paléobotanique.
LERICHE, Géologie générale et Géographie physique.
DEHORNE, Histologie et Embryologie comparées.
PRUVOST, Géologie et Minéralogie.
JOUNIAUX, Chimie analytique et agricole.
CHAUDRON, Chimie appliquée à l'Industrie et à l'Agriculture.
N., Physique générale.
KAMPÉ DE FÉRIET, Mécanique des fluides.
CHAPELON, Mécanique rationnelle et Calcul des Probabilités.
GALLISSOT, Mathématiques appliquées et Astronomie.
CAU, Physique expérimentale.
LAMBREY, Radiotélégraphie.
PRÉVOST, Chimie générale.

Professeurs sans chaire :

DOLLÉ, Hydrogéologie.
DUPARQUE, Pétrographie des Roches combustibles.

Maitres de conférences :

MAZET, Mécanique.
LEFFEVRE, Chimie de la Houille.
DECARRIÈRE, Chimie générale.
FRANÇOIS, Chimie générale.
HOCQUETTE, Botanique agricole.
ROUELLE, Mécanique physique et Electricité industrielle.
DUTERTRE, Géologie générale et Géographie physique.
MARTINOT-LAGARDE, Mécanique des fluides.

Chargé du Secrétariat de la Faculté des Sciences : M. DONNART

Secrétaire honoraire : M. LEBRUN

A LA MEMOIRE DE MA MERE

A LA MEMOIRE DE MON PERE

INTRODUCTION

L'étude de systèmes ternaires (H^2SO^4 , M^2SO^4 , H^2O) a souvent fait l'objet de recherches purement chimiques, dont le but était de préciser le domaine de stabilité d'un sulfate hydraté.

J'ai étudié les équilibres régissant, à température ordinaire, les systèmes ternaires d'eau, acide sulfurique et sulfate métallique, des cathions divalents suivants : Gl_{++} , Mg_{++} , Zn_{++} et Cd_{++} appartenant à une famille chimique assez bien caractérisée, et Cu_{++} , Co_{++} et Ni_{++} .

Le Glucinium excepté, tous ces métaux donnent des sulfates cristallisant facilement avec un nombre impair de molécules d'eau, souvent isomorphes entre eux.

Je n'ai pas borné mes recherches aux déterminations purement chimiques, des compositions des phases liquides et solides en équilibre, mais encore à celles des propriétés physiques, densité, indice de réfraction, conductibilité électrique, durée d'écoulement à travers un tube calibré, en essayant, par application simple et systématique de la méthode des variations continues, de tirer de l'ensemble des résultats obtenus quelques conclusions sur la nature des ions en solution.

Du point de vue chimique, il était intéressant de départager des résultats discordants trouvés par certains auteurs.

Ainsi, WIRTH (1) étudiant le système GISO^4 , H^2SO^4 , H^2O trouve que les phases cristallines solides susceptibles de coexister en équilibre avec la phase liquide sont, selon la concentration en H^2SO^4 , les sels GISO^4 , $7\text{H}^2\text{O}$; GISO^4 , $6\text{H}^2\text{O}$; GISO^4 , $4\text{H}^2\text{O}$; BRITTON (2) reprenant

ultérieurement cette étude, donne une courbe de solubilité nettement différente de celle de WIRTH et ne trouve, comme phase cristalline possible d'équilibre, que le quadrihydrate ($\text{GISO}^4, 4\text{H}^2\text{O}$) quelle que soit la concentration en acide de la solution.

MONTEMARTINI et LOSANA (3) ont entrepris l'étude systématique de la solubilité de nombreux sulfates en solution sulfurique, en particulier ceux de magnésium, zinc, nickel et cobalt. En ce qui concerne le cas du zinc, leurs résultats confirment entièrement ceux qu'avaient publiés AGDE et SCHIMMEL.

ENGEL (4) a étudié les équilibres du système $\text{CdSO}^4, \text{H}^2\text{SO}^4, \text{H}^2\text{O}$ jusqu'à des teneurs moyennes en acide sulfurique.

FOOTE (5) d'une part, et AGDE et BARCKHOLDT (6) d'autre part, ont étudié le système $\text{CuSO}^4, \text{H}^2\text{SO}^4, \text{H}^2\text{O}$; leurs résultats sont légèrement discordants.

En dehors de ces recherches systématiques, la littérature chimique dispose de nombre de données éparses et sans coordination entre elles, quelquefois même contradictoires.

SCHULZ (7) prépare le sulfate acide de magnésium $\text{MgSO}^4, 4\text{H}^2\text{SO}^4$ en dissolvant le sulfate de magnésium dans de l'acide sulfurique de densité 1,7, tandis que SCHIFF (8) obtient, dans les mêmes conditions, le sel de formule $\text{MgSO}^4, 3\text{H}^2\text{SO}^4$.

DE SCHULTEN (9) prépare les sulfates de zinc ou de cadmium anhydres cristallisés par dissolution de sulfates hydratés dans de l'acide sulfurique concentré et en évaporant la solution obtenue.

DE BRUYN (10) obtient le sulfate de nickel quadrihydraté en dissolvant l'heptahydrate dans de l'acide sulfurique de densité 1,4.

On pourrait rattacher à cette énumération les procédés d'obtention optima de beaux cristaux de sulfates au maximum d'hydratation que l'on rencontre dans les manuels ou agendas du chimiste.

L'étude faite a précisé, dans de nombreux cas, les

compositions des systèmes chimiques en équilibre. Par ailleurs, nous avons vu, fait déjà connu, que la méthode des variations continues ne doit être appliquée qu'avec la plus extrême prudence et ne permet de tirer aucune conclusion quant à la nature de l'ion métallique en solution.

Mais, l'observation d'un fait expérimental assez général nous permet de conclure qu'à l'exception du glucinium, les ions métalliques étudiés existent en solution aqueuse et vraisemblablement en solution sulfurique jusqu'à des concentrations élevées, à l'état d'ion hydroxylé de la forme $(\text{M}\text{eOH})_+$.

Par ailleurs, l'étude des variations des propriétés physiques, en particulier de la densité et de l'indice de réfraction, s'est révélée féconde en nous permettant d'envisager (jusqu'à des concentrations acides assez élevées, de l'ordre de 40 %) le système liquide ternaire comme un mélange binaire en proportions variables de deux solutions.

Le présent mémoire, rapportant l'ensemble de nos résultats, est divisé en cinq chapitres.

Dans le chapitre I, nous décrivons l'appareillage et les méthodes employées.

Le chapitre II est consacré à l'étude des systèmes de représentation employés, car nous avons fait un usage systématique d'une part des coordonnées cartésiennes remplaçant avantageusement, dans le cas présent, le triangle équilatéral classique, et d'autre part d'un diagramme nouveau éliminant au maximum tous caractères de convention dans l'évaluation de la solubilité.

Dans le chapitre III se trouvent rassemblés les résultats expérimentaux.

Le chapitre IV est réservé à l'interprétation de ces résultats.

Enfin, le chapitre V est constitué par la conclusion de notre étude, qui résume rapidement notre travail.

Nous remercions MM. les Professeurs DUBRISAY et CHAUDRON, sous la direction desquels ce travail a été

effectué, de la bienveillance et des conseils qu'ils n'ont cessé de nous prodiguer.

Nous remercions également M. le Professeur G. DARMOIS, de la Faculté des Sciences de Paris, qui a bien voulu, à plusieurs reprises, nous donner de précieux et utiles conseils.

CHAPITRE I

LES MODES OPERATOIRES

L'étude a porté sur les systèmes ternaires à phase liquide saturée.

Pour m'assurer du fait que j'étais bien en présence d'une phase liquide saturée en équilibre réel avec une phase solide définie, j'ai réalisé les systèmes de plusieurs façons et ai vérifié que les divers procédés employés avaient conduit au même état.

a) La méthode fondamentale a consisté à verser dans des flacons contenant la même quantité initiale de solution aqueuse saturée du sulfate métallique à la température ambiante des quantités croissantes d'acide sulfurique à 93 %.

Il m'a été facile de reconnaître que, si dans certains cas le sel qui précipite immédiatement n'est pas celui qui existera lorsque, au bout d'un certain temps, l'équilibre sera atteint, cette différence n'est pas liée à la façon dont l'acide sulfurique est versé : soit lentement, goutte à goutte, et en refroidissant énergiquement le récipient à réaction par circulation d'eau froide, soit sans se préoccuper de toute augmentation de température.

Ce procédé offre deux inconvénients :

1° Il risque de laisser échapper des « accidents » intéressants de la courbe de solubilité. En effet, la solu-

bilité d'un sulfate décroît en général par adjonction d'acide sulfurique. Mais il se peut qu'à partir d'un certain taux d'acide sulfurique, la solubilité du sulfate métallique croisse à un moment donné, pour redécroître ensuite. Si les quantités d'acide sulfurique que nous ajoutons présentent des différences trop fortes, nous pourrions ne pas nous apercevoir de cet accident.

2° Ainsi que nous l'avons dit, lors de l'arrivée progressive de l'acide sulfurique, le sel qui précipite en premier lieu peut ne pas être celui qui se révélera constituer la phase solide en équilibre stable.

La transformation de la phase solide est très lente. Dans le cas du sulfate de cadmium, elle a demandé trois mois pour un échantillon abandonné au repos.

Cette vitesse de transformation de sel métastable en sel stable, est, comme on devait s'y attendre, notablement accrue par agitation mécanique : j'ai utilisé, à cet effet, soit un appareil à secousses, soit, avec beaucoup plus de rendement, l'appareil Schlœsing de roulage des tubes à dosage de nicotine. Ce dernier appareil, en renouvelant constamment les surfaces des cristaux en contact avec la phase liquide, a ramené à deux jours la durée de transformation de trois mois de l'échantillon de CdSO_4 que je viens de citer.

Pour éviter, ou tout au moins diminuer considérablement le premier risque, j'ai opéré de la façon suivante :

soit $F_0, F_1, F_2, \dots, F_5, F_6, F_7, \dots$

la série de flacons où, à une même quantité initiale de solution de sulfate, j'avais ajouté 0 cc. 10, 20 cc., ..., 50 cc., 60 cc., 70 cc. Une fois achevées l'analyse des deux phases en présence et les mesures physiques concernant la phase liquide — comme nous le verrons aux paragraphes suivants — je prélevais une même quantité de liquide filtré dans chacun des flacons, quantité qui était, dans la plupart des cas, de 50 cc. (sauf dans celui du sulfate de magnésium, où elle était de 60 cc.). Dans

chacun des flacons $F'_0, F'_1, \dots, F'_7, \dots$ contenant ces solutions, je versais 2 cc. d'acide sulfurique.

En général, l'adjonction de ces 2 cc. d'acide produisait un précipité : cela indiquait que la variation de la solubilité du sulfate était encore de même sens (décroissante) dans l'intervalle considéré et le précédent.

Dans ce cas d'ailleurs, je continuais à verser 2 cc. dans chacun des flacons F' et je m'assurais que la quantité de cristaux augmentait encore par cette opération.

Dans certains cas (Mg, Ni), il s'est trouvé pour certains flacons que l'adjonction de ces 2 cc. d'acide n'a pas produit de précipité. La courbe de solubilité présentait donc une portion ascendante. Afin de ne pas laisser échapper ces accidents des courbes, je reprenais deux flacons de 100 cc. de la solution aqueuse saturée de sulfate métallique ; j'y ajoutais de l'acide en quantité convenable pour obtenir à nouveau la solution de la série F et, à ces solutions, en présence de la phase solide, je versais 4 cc. et 6 cc. d'acide sulfurique, respectivement. L'équilibre était obtenu par agitation et, sur les nouvelles phases liquides et solides, j'effectuais les analyses et les mesures physiques.

b) Pour vérifier que les solutions obtenues par le procédé précédent étaient bien en équilibre stable, j'ai réalisé d'autres solutions par une voie différente.

Cette seconde méthode consistait à dissoudre dans des mixtes d'acide sulfurique et d'eau, soit le sulfate métallique anhydre, soit un de ses sels, en ayant soin, naturellement, de mettre un excès de solide et d'activer la dissolution soit par roulage à l'appareil Schlœsing, soit par agitation mécanique.

J'ai toujours obtenu ainsi des systèmes dont les points représentatifs venaient se placer sur les courbes obtenues en reliant les points donnés par le premier procédé.

LA TEMPÉRATURE

Les solutions ont été (essentiellement) étudiées à température ordinaire (17° ou 19°).

Néanmoins, pour contrôler les résultats obtenus à cette température, j'ai également été amené à étudier les équilibres à 35°5 C. et dans certains cas à 0° C., afin de pouvoir appliquer les méthodes des restes ou des ensembles pour contrôler l'analyse chimique des phases solides.

L'étude à température ordinaire était facile. Il suffisait d'abandonner les flacons dans une armoire à parois isolantes pendant une semaine et de s'assurer, en examinant la bande d'un thermomètre enregistreur, que la température n'avait pas varié de plus de 1/2° C. en plus ou en moins durant cet intervalle de temps. L'écart de 1° maximum influe de façon négligeable sur la solubilité, ainsi que le montre l'aspect des courbes.

L'étude à 35°5 C. était faite au moyen d'une étuve à gaz à thermostat classique : la température y était maintenue constante à 1/2° en plus ou en moins. Il est à signaler que l'équilibre était très rapidement obtenu à cette température.

En ce qui concerne l'étude à 0° C., les flacons contenant les liquides filtrés à 35°5 C. étaient placés dans la glace fondante pendant quatre et huit jours. L'expérience a montré que quatre jours étaient suffisants pour que la précipitation des phases solides y atteignît une valeur constante.

ANALYSE DES PHASES LIQUIDES

1° *Détermination de la teneur en acide sulfurique d'adjonction*

J'appelle acide sulfurique d'adjonction d'un mélange liquide ternaire SO_4H^2 , $\text{SO}_4\text{Mé}$, H_2O , la quantité d'acide

SO^4H^2 définie comme étant la différence entre l'acide total précipitable au baryum et l'acide dont l'anion SO^4 correspond à la quantité de métal en solution.

Il est d'usage de désigner cette différence sous le nom d'acide sulfurique libre. Je n'ai pas utilisé cette dénomination, car elle a l'inconvénient de supposer *a priori* qu'il ne saurait exister en solution d'ions complexes de la forme $(\text{SO}^4)^p\text{M}^q$.

La détermination de la teneur en acide sulfurique d'adjonction était effectuée en principe par volumétrie. De fréquents contrôles, par précipitation au baryum, permettaient de vérifier les résultats obtenus par volumétrie.

La présence de sulfate métallique dans la solution conditionnait le choix de l'indicateur coloré, parce que la dissociation propre de ce sel dans l'eau pure influe sur le *pH* de la solution. Les solutions aqueuses de sulfate de zinc, par exemple, ou de sulfate de glucinium, sont acides au tournesol. L'indicateur employé dans chaque cas était celui qui donnait le point neutre pour la solution aqueuse du sulfate considéré.

La neutralisation était effectuée au moyen d'une solution normale de soude ; cette base forte offrait les avantages suivants :

1° Etant donnée sa force, il était vraisemblable qu'elle dissociait certainement les ions complexes de la forme $(p\text{SO}^4\text{Mé}, q\text{SO}^4\text{H}^2)$ qui auraient pu exister en solution.

2° Le moindre excès de soude était rendu apparent — en dehors même du virage de l'indicateur — par le précipité de nature plus ou moins colloïdale, de l'hydroxyde métallique déplacé.

Ainsi donc, la méthode volumétrique permettrait d'obtenir facilement la teneur en acide sulfurique d'adjonction.

Si v est le nombre de cc. de soude normale nécessaire pour neutraliser 5 cc. de solution de densité *D*, la

teneur en acide d'adjonction est $x = \frac{v}{D} \times \frac{98}{100}$.

Remarque 1. — Les solutions de sulfate de nickel ou de cobalt étant colorées, le fait n'offre pas toujours une difficulté insurmontable à l'application de la méthode volumétrique. En effet, les dosages étaient effectués en diluant convenablement les 5 cc. de liqueur prélevés ; ce procédé n'était néanmoins pas applicable pour de fortes teneurs en sulfate : il fallait alors recourir uniquement à la précipitation totale du SO^4 au baryum.

Remarque 2. — On pourrait objecter que dans l'intervalle de temps séparant le prélèvement à la pipette de la filtration, le liquide, surtout aux fortes concentrations en acide sulfurique, absorbait une quantité non négligeable d'humidité de l'air. En employant le procédé de Lunge, de titrage des acides concentrés (au moyen d'une ampoule de verre), j'ai pu vérifier qu'il n'y a pas d'erreurs systématiques aux fortes concentrations en acide.

2° Dosage du sulfate métallique dissous

Concurremment au prélèvement destiné au titrage de l'acide, deux prélèvements de 5 cc. chacun, versés dans des capsules de platine tarées, étaient destinés au dosage du sulfate métallique dissous. La pesée immédiate de ces capsules donnait par différence la masse T de 5 cc. de la solution (ce qui, d'ailleurs, donnait un contrôle de la densité déterminée, comme nous le verrons plus loin).

Chacune de ces capsules, chauffée d'abord au bain-marie, était ensuite soumise à l'action du bain de sable Schloësing, à feu doux pendant toute une nuit. Le lendemain matin, un chauffage un peu plus vif de quelques instants achevait l'évaporation complète des dernières traces d'acide sulfurique.

La pesée, après refroidissement, donnait la masse restante R de sulfate métallique :

$$y = \frac{R}{T} \times 100. \quad y \text{ est le pourcentage en solution de sulfate métallique.}$$

Ce procédé, recommandé dans les traités d'analyse (cf. BOLL et TREADWELL, par exemple) pour le dosage du magnésium ou du cadmium en raison de la grande stabilité de leurs sulfates vis-à-vis de la chaleur, est encore applicable aux autres métaux étudiés (Zl, Gn, Ni et Co) à la condition de prendre certaines précautions.

En effet, si pour les sulfates de magnésium et de cadmium, on peut chauffer les capsules à feu intense au bec Bunsen sans crainte de voir ces sels se décomposer, il ne serait pas prudent de le faire pour les autres sulfates, sous peine d'avoir une décomposition plus ou moins marquée en anhydride sulfurique et base.

En effet, cette décomposition commencerait à :

525° C. pour SO^4Gl : KRAUSS et GERLACH (28),
MARCHAL (29).

un peu au-dessus de 430° C. pour SO^4Zn :
BAILEY (27).

à 690° C. pour SO^4Ni : MARCHAL (29), HOFMAN (18).

à 700° C. pour SO^4Ni : HOFMAN (18).

Il suffit donc de régler au dernier moment la flamme du bain Schlœsing pour que la température du sable ne dépasse point 500°, pour être sûr de n'avoir au bout d'un quart d'heure aucune décomposition appréciable de sulfate.

J'ai d'ailleurs vérifié que ce procédé donnait d'excellents résultats de la façon suivante :

a) Le résidu solide d'une des deux capsules était, après pesée, repris par l'eau : sa solubilité y était totale. L'anion sulfurique de la liqueur étant entièrement précipité par la liqueur de chlorure de baryum. Le poids de

SO⁴Ba obtenu a toujours correspondu, sans excès ni déficit, au poids de sulfate métallique R obtenu précédemment.

b) Dans les cas du glucinium et du nickel, je soumettais au four à moufle, à l'action de la chaleur. le résidu de la seconde capsule pendant 4 heures. Le sulfate se transformait en oxyde. Le poids d'oxyde obtenu correspondait exactement au poids de sulfate initial.

Remarque. — Je présume que le procédé simple de dosage que j'ai utilisé a tiré toute sa précision de la présence de l'acide sulfurique. En effet, cette présence rend d'abord l'évaporation de l'eau beaucoup moins tumultueuse au point qu'il est possible d'éviter le passage au bain-marie. Ensuite, comme c'est l'eau qui s'évapore en premier lieu, la présence d'acide sulfurique évite, par simple jeu de la loi d'action de masse, la décomposition du sulfate en oxyde et anhydride sulfurique. Enfin, l'évaporation, lorsqu'on chauffe au bec Bunsen, des dernières portions d'acide sulfurique de la solution, s'effectue sous forme de fumées considérables qui cessent subitement de se dégager. Cet arrêt brusque de la production de fumées est caractéristique de la fin de l'évaporation de l'acide d'adjonction.

Dans le cas de sulfates décomposables à températures relativement basses (Gl, Zn), j'ai observé qu'il fallait continuer à chauffer un certain temps — au moins un quart d'heure — pour obtenir une diminution de poids appréciable et que la décomposition du sel était rendue visible par l'apparition de fines colonnes de fumées d'anhydride sulfurique sensibles à la vue et à l'odorat.

Cette présence d'acide sulfurique est d'un rôle si pratique, que même pour le dosage du sulfate métallique en solution aqueuse, j'ajoutais dans la capsule de platine, après pesée des 5 cc. prélevés et avant chauffage, environ 1 cc. d'acide sulfurique concentré.

MESURES DES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES

A. — *Densités :*

La grandeur mesurée n'est pas exactement la densité, rapport de la masse d'un volume de liquide à t° C à la masse du même volume d'eau à 4° C. Ce que j'ai mesuré est le rapport de la masse d'un volume de liquide à t° C. à la masse du même volume d'eau à la même température.

Si l'on désigne par D_4^t la densité réelle, par D_t^t la densité que j'ai mesurée, par d_4^t la densité de l'eau à t° , on voit que l'on a :

$$D_t^t = D_4^t \times d_4^t$$

La mesure D_t^t a été effectuée par la méthode classique du flacon.

Je signale que l'affleurement rigoureux à la température de l'expérience, du liquide au trait de repère, était réalisé par un procédé simple, mais que je crois fort peu connu : une seringue médicale à injection sous-cutanée, à aiguille de nickel, aspirait ou refoulait la petite quantité de liquide nécessaire à ajuster l'affleurement lorsque, au bout d'une demi-heure, toute la masse était en équilibre de température.

On évite ainsi l'affleurement avec une mèche de papier filtre, opération longue et gênante lorsqu'on l'effectue à une température autre que la température ambiante.

B. — *Indices de réfraction :*

Les indices de réfraction étaient mesurés au réfractomètre de PULFRICH, de la Maison Zeiss, d'Iéna, pour la raie D du sodium.

L'appareil utilisé travaillant à la réflexion totale, ne nécessite que quelques gouttes de liquide, placées entre deux prismes de verre.

Un courant d'eau à la température ambiante, circu-

lant autour des prismes, établit en peu de temps (environ 5 minutes) l'égalisation de température.

La lecture de l'indice se fait directement sur le tambour de l'appareil qui donne la 3^e décimale et permet d'estimer avec une grande précision la 4^e décimale.

C. — *Viscosité :*

L'appareil utilisé a été le viscosimètre de BAUME. Les résultats que j'ai notés sont les durées d'écoulement entre les deux repères du tube viscosimétrique.

Chaque tube est caractérisé par une constante K , donnée, qui permet le calcul de la viscosité d'un liquide de densité d et dont la durée d'écoulement est t secondes, par la formule :

$$\eta = K. d. t \text{ secondes.}$$

Cette formule est déduite de la théorie de l'écoulement des liquides dans un tube.

Comme je me suis astreint à employer pour toutes les solutions le même tube viscosimétrique de constante $K = 0,000440$, j'ai préféré comparer entre elles les durées d'écoulement plutôt que les viscosités Baume.

Ce faisant, j'exclus ainsi l'introduction d'une théorie de la viscosité et, comme les variations de la densité D et de la durée d'écoulement se sont révélées toujours parallèles, je pense ne pas avoir ainsi amplifié artificiellement les anomalies des courbes tracées.

D. — *Mesure des conductibilités électriques :*

Les solutions dont j'avais à mesurer les conductibilités électriques étant saturées, il ne pouvait être question d'utiliser pour ces mesures, les montages usuels faisant intervenir des vases électrolytiques du type Dutoit, convenant aux solutions étendues.

J'ai employé un montage préconisé par M. H. LE CHATELIER et déjà utilisé par M. DUBRISAY (30) montage simple dont les indications sont suffisantes pour des

déterminations consécutives à des mesures chimiques, mais qui ne donne que des conductibilités relatives.

Deux tubes capillaires (diamètre intérieur, environ 1 mm. 5) T_1 et T_2 du modèle suivant:



fig. 1

contiennent l'un la solution type, l'autre la solution à étudier.

Un système d'inverseurs permet de mettre successivement T_1 et T_2 dans un circuit branché sur les pôles d'un redresseur de courant débitant du *courant continu* sous 80 volts. L'intensité du courant passant dans le circuit est mesurée par un galvanomètre à cadre mobile shunté.

Désignons par ΔV la différence de potentiel aux bornes de T_1 , ρ_1 la résistivité du liquide qu'il contient. En désignant par K_1 la constante du tube T_1 (fonction de la longueur et de la section), l'intensité du courant passant dans le circuit est :

$$i_1 = \frac{\Delta V}{K_1 \rho_1}.$$

Mesurons i_1 .

Mettons le tube T_2 dans le circuit. Mesurons l'intensité i_2 du courant qui y passe. Nous avons :

$$i_2 = \frac{\Delta V}{K_2 \rho_1}.$$

Si le liquide du tube T_2 est identique à celui de T_1 , nous avons :

$$\frac{i_1}{i_2} = \frac{\Delta V K_1 \rho_1}{\Delta V K_2 \rho_1} = \frac{K_2}{K_1}.$$

Remplaçons maintenant le liquide de T_2 par une

autre solution de résistivité ρ_2 . En circuitant successivement T_1 et T_2 au moment où la différence de potentiel est $\Delta V'$, nous avons :

$$i'_1 = \frac{\Delta V'}{K_1 \rho_1} \qquad i'_2 = \frac{\Delta V'}{K_2 \rho_2}$$

d'où :

$$\frac{i'_1}{i'_2} = \frac{K_2 \rho_2}{K_1 \rho_1}$$

Le rapport $\frac{K_2}{K_1}$ est connu par la première expérience.

Nous avons donc facilement :

$$\frac{\rho_2}{\rho_1} = \frac{i'_1}{i'_2} \cdot \frac{i_2}{i_1}$$

Les causes d'erreurs possibles sont :

a) Les variations de la différence de potentiel ΔV que peuvent provoquer soit les variations de potentiel aux bornes du redresseur, soit des phénomènes de polarisation des électrodes.

b) Les variations de la position des électrodes dans les tubes.

c) Les variations de température.

d) Les imprécisions de lecture du galvanomètre.

Étudions-les successivement :

a) Variations de ΔV :

Les variations dues au secteur sont faibles et négligeables. Je m'en suis assuré en comparant, au cours de chaque série d'expériences, les lectures faites sur le tube T_1 contenant toujours le même liquide ; ainsi, pour une solution de sulfate de zinc, les déplacements du spot pendant une série de lectures qui a duré environ quatre heures, ont été compris entre 14 cm. 30 et 14 cm. 25. Il est donc à peu près certain que ΔV était le

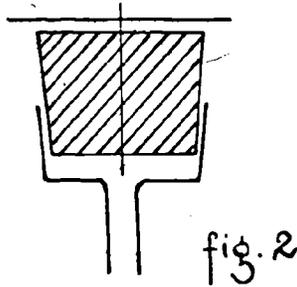
même lorsque, après avoir hors circuité T_1 , on circuitait T_2 pour effectuer une mesure de comparaison.

En ce qui concerne les erreurs dues à la polarisation des électrodes, M. DUBRISAY (*loc. cit.*) a montré qu'elles sont, elles aussi, nettement inférieures au $1/200^e$.

b) *Les variations de position des électrodes dans les tubes :*

Les électrodes, constituées par du fil de platine de $5/10^e$ mm. de diamètre, étaient montées de la façon suivante :

Le fil traversait un bouchon de liège qu'il ne pouvait dépasser que d'une longueur constante car il était noué, à l'entrée du bouchon, à une épingle ordinaire qui, per-



pendiculaire à l'axe du bouchon, empêchait le fil de descendre au delà d'une certaine limite.

Le jeu, dans l'enfoncement des bouchons, pouvait être au maximum de 1 mm. 5 par bouchon.

La distance entre les deux points d'électrodes pouvait varier, au maximum, de 3 millimètres.

Désignons par s et s' les sections des parties capillaires et renflées ; nous avons :

$$K = \frac{l}{s} + \frac{\eta + \eta'}{s'}$$

en posant l = longueur totale du tube capillaire ;
 η et η' = hauteurs respectives du liquide dans
les parties renflées ;

$$K = \frac{l}{\pi} \cdot \frac{600}{(0,75)^2} + \frac{12}{6,25}$$

L'erreur sur $(\eta + \eta')$ étant inférieure à 3 mm., il en résulte sur K une erreur inférieure au 1/1.000°.

c) *Les variations de température :*

La température était maintenue constante par immersion des tubes dans un long bac de cuivre plein d'eau longuement chambrée. On évite ainsi les augmentations locales de température dues à l'approche de l'opérateur.

Les flacons contenant les solutions à étudier avaient passé la nuit immergés dans un autre bac d'eau et le thermomètre n'accusait pas 1/2° C. d'écart entre la température des solutions et celle du bac contenant les tubes à conductibilité en fin d'opération.

Remarquons d'ailleurs que la constance de la mesure de l'intensité du courant passant dans le tube T_1 durant toute une série de mesures, est la preuve que les variations de température n'ont, pas plus que celles de la différence de potentiel, une influence appréciable.

d) *Lecture des indications du galvanomètre :*

Nous disposions d'un galvanomètre à cadre mobile shunté *Chauvin et Arnoux*, dont les déviations étaient lues par la méthode de Poggendorf.

Le spot lumineux se déplaçait sur une règle graduée en millimètres, placée à 1 mètre du miroir; on pouvait apprécier nettement le 1/2 millimètre.

Pour les déviations de 100 divisions (cas des lectures moyennes) la précision était de 1/200°.

ANALYSE DES PHASES SOLIDES

Les cristaux étaient filtrés sur entonnoirs en verre d'Iéna; l'aspiration de l'air, assez active, produisait un enlèvement déjà convenable du liquide mouillant encore la surface. Mais ce nettoyage était nettement insuffisant.

La masse ainsi obtenue était divisée en deux parties à peu près égales, servant chacune au même ensemble de mesures. La différence de traitement de ces deux portions résidait dans le fait que la seconde d'entre elles était soumise à un lavage supplémentaire à l'alcool absolu effectué dans l'entonnoir en verre d'Iéna, après prélèvement de la première partie.

Après filtration et lavage éventuel, les cristaux étaient pressés entre plaques poreuses, ce qui achevait leur dessiccation à température ambiante en une à deux minutes.

Leur teneur en sulfate était déterminée en chauffant, dans une capsule de platine au bain de sable SCHLÖESING, une masse P de précipité, et en opérant exactement comme il a été dit pour la détermination du sulfate en solution. Après calcination, il reste une masse P'. Le

$$\frac{P'}{P}$$
 rapport — donne la teneur en sulfate.

La teneur en acide sulfurique était déterminée en dissolvant une masse connue (1 gramme environ) de précipité dans une vingtaine de centimètres cubes d'eau et en effectuant le titrage volumétrique à la soude décimale, comme il a été dit au sujet du titrage des solutions.

Ici encore, de fréquentes vérifications étaient effectuées par précipitation du SO_4 total à la baryte.

La teneur en eau était obtenue par différence.

Il est à noter que le procédé de nettoyage à l'alcool enlève presque complètement les dernières traces d'acide d'absorption. Pour tous les sels neutres que j'ai obtenus, la dissolution aqueuse où j'avais à doser l'acide virait à la première goutte de soude décimale versée.

Le procédé de séchage entre plaques poreuses, sans lavage préalable à l'alcool, est moins bon, mais donne des résultats assez convenables. Sur les conseils de M. Le Chatelier, j'ai effectué l'opération suivante :

Des cristaux de chlorure de sodium, finement pulvérisés au mortier, ont été trempés dans de l'acide sulfurique concentré ($d = 1,83$) et soumis à la filtration sur entonnoir en verre d'Iéna et au séchage entre plaques poreuses.

Une portion de 0 gr. 7445 a été soumise à la calcination dans une capsule de platine. Après cette opération, la balance a indiqué un poids restant de 0 gr. 7302.

La perte était donc de $\frac{7445 - 7302}{7445} = \frac{143}{7445}$, soit

un peu moins de 2 %.

Ce résultat peut être considéré comme bon, étant donné l'extrême viscosité de l'acide à cette concentration.

CHAPITRE II

GENERALITES SUR LES SYSTEMES DE REPRESENTATION EMPLOYES

Lorsqu'aucun des constituants d'un système ternaire ne joue, *a priori*, un rôle particulier, on représentera l'état de ce système par un point situé à l'intérieur d'un triangle équilatéral : ROOZEBOOM (11), SCHREINEMAKERS (12).

On sait que l'on utilise, dans cette représentation, la propriété géométrique suivante : la somme des distances du point M aux trois côtés du triangle équilaté-

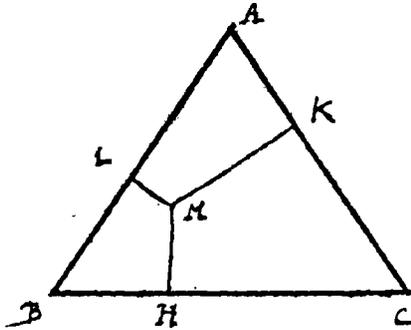


Fig. 3

ral ABC, est constante lorsque le point M est à l'intérieur du triangle : $MH + MK + ML = Aa$.

$$\frac{MH}{Aa} \quad \frac{MK}{Aa} \quad \frac{ML}{Aa}$$

Si donc $\frac{MH}{Aa}$, $\frac{MK}{Aa}$, $\frac{ML}{Aa}$ représentent les proportions des constituants A, B, C, on reconnaît que le point M définit entièrement l'état du système en ce qui concerne sa composition.

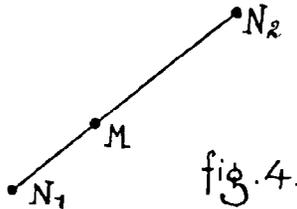
Notons que les « proportions » ou « pourcentages » utilisés peuvent être soit *massiques* (nombre de grammes de chaque constituant pour 100 gr. du mélange), soit *moléculaire* (nombre de molécules-grammes de chaque constituant pour 100 molécules-grammes du mélange).

On sait que si l'on suit l'évolution d'un système qui n'a aucun échange de matière avec l'extérieur, ce diagramme jouit de la propriété des « points alignés ». Cette expression résume le fait suivant :

Supposons que M représente l'état du système constitué par une phase homogène des constituants A, B, C, et que l'évolution de ce système consécutive à une action purement thermoélastique (donc, sans adjonction ou prélèvement de matière), l'amène à se séparer en deux phases distinctes. Soit N_1 et N_2 les points représentatifs de ces deux phases.

1° Les points M, N_1 , N_2 sont en ligne droite.

2° Les rapports $\frac{N_1M}{N_1N_2}$ et $\frac{N_2M}{N_1N_2}$ sont fonctions



de la proportion des deux phases nouvelles existantes.

Si la représentation est massique, $\frac{N_1M}{N_2M}$ représentera le rapport de la masse de la phase N_2 à la masse de la phase N_1 .

C'est de cette propriété des points alignés que découlent les méthodes dites « des ensembles » et « des restes » de Schreinemackers, sur lesquelles nous aurons à revenir ultérieurement.

Le triangle équilatéral fait donc jouer un rôle symétrique aux trois constituants. Dans le cas d'une solution, le solvant joue un rôle différent de celui des corps dissous. Le mode de représentation de Roozeboom et Schreinemackers ne saurait mettre ce rôle en relief. Il est donc plus indiqué de rechercher un autre mode de représentation mettant en évidence toute naturelle le rôle particulier du solvant.

Je me suis adressé, à cet effet, au triangle-rectangle isocèle pour la représentation massique, et au diagramme rectangulaire rapporté à une molécule du corps dissous pour la représentation moléculaire.

Nous allons rapidement exposer les propriétés géométriques de ces diagrammes représentatifs.

A. — *Le triangle-rectangle isocèle*

Le triangle-rectangle isocèle jouit d'une propriété géométrique simple analogue à celle du triangle équilatéral.

Considérons en effet un point M intérieur au triangle-rectangle isocèle ABC. Menons par M les parallèles aux deux côtés de l'angle droit: soit H, H', K, L, les points où ces deux parallèles rencontrent l'hypoténuse et les côtés.

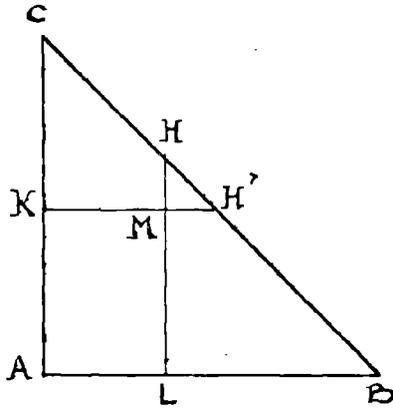


fig. 5.

Nous avons: $MH + MK + ML = AC$;
(ou $MH' + MK + ML = AC$).

Si donc nous convenons de faire représenter aux rapports $\frac{MH}{AC}$ (ou $\frac{MH'}{AC}$), $\frac{MK}{AC}$, $\frac{ML}{AC}$ les proportions des trois constituants présents, le point M représentera l'état du système en ce qui concerne sa composition. On voit que les deux derniers rapports, ou, ce qui revient au même, les segments MK et ML jouent un rôle différent du premier rapport ou du segment MH. Une distinction se fait donc jour, distinction géométrique, que nous ferons correspondre à la distinction physique entre corps dissous et solvant.

Nous conviendrons donc de fixer comme suit les conventions de représentation :

MK = proportionnel au 1^{er} corps dissous;
ML = » au 2^e » »
MH = » au solvant.

Insistons sur un fait important:

Le triangle-rectangle isocèle fondamental peut être considéré comme le produit, par une transformation

homographique plane convenable, d'un triangle équilatéral de Roozeboom-Schreinemakers.

Il s'ensuit que la propriété dite des « points alignés » du triangle équilatéral se conserve dans le triangle-rectangle isocèle. (Nous verrons même que sa démonstration directe est plus facile dans ce dernier cas que dans le premier.)

Par conséquent, dans cette dernière représentation, nous pourrions toujours appliquer les méthodes des restes et des ensembles, si élégantes et si pratiques.

Remarquons, en outre, que MK et ML sont les segments coordonnés du point M par rapport aux deux axes rectangulaires AB, AC.

Notre représentation est donc justiciable du calcul cartésien en axes rectangulaires.

En dehors des facilités de calcul qui nous seront très utiles par la suite, nous voyons que nous pouvons, en conservant à l'abscisse $AL = MK$ sa même signification, porter en ordonnées la valeur d'une propriété physique déterminée du mélange et suivre ainsi ses variations, qui seront inscrites en même temps que celles de la solubilité du second corps dissous.

Ici encore, il sera facile d'appliquer le calcul analytique simple et usuel à l'étude de la variation de cette propriété.

Remarquons même que l'on peut, sans inconvénient, omettre de tracer l'hypoténuse du triangle-rectangle. La proportion du solvant sera rapidement donnée par le complément à 100 du total des coordonnées du point M représentatif.

Remarque 1. — Nous allons donner, à titre d'exemple de facilité de calcul, la démonstration directe de la propriété des points alignés.

Soit M le point représentatif d'une masse de matière constituée par la phase liquide des trois constituants à la température à t^0 . Portons cette masse à t'^0 en supposant que cette variation de température amène la sépa-

ration en deux phases, la première, liquide, de composition (x'_1, y'_1, z'_1) , la seconde, solide, de composition (x'_2, y'_2, z'_2) , la troisième coordonnée (z) représentant la proportion du solvant C.

Si l, m, n , étaient les masses effectives des constituants présentés à l'état M (l_1, m'_1, n'_1) et (l_2, m'_2, n'_2) leurs homologues aux états représentés par M'_1 et M'_2 , on voit que l'on a les relations immédiates :

$$(1) \quad x = \frac{l}{l + m + n} ; y = \frac{m}{l + m + n} ; z = \frac{n}{l + m + n}$$

et des relations analogues pour $x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2$, ainsi que :

$$(2) \quad l_1 + l_2 = l ; m'_1 + m'_2 = m ; n'_1 + n'_2 = n$$

traduisant la loi de conservation de la matière.

Le coefficient angulaire de la droite MM'_1 est :

$$\frac{y - y'_1}{x - x'_1} = \frac{m(l_1 + m'_1 + n'_1) - m'_1(l + m + n)}{(m'_1 + m'_2)(l_1 + m'_1 + n'_1)}$$

$$\frac{(l_1 + l_2)(l_1 + m'_1 + n'_1) - m'_2(l_1 + m'_1 + n'_1 + l_2 + m'_2 + n'_2) - l_1(l_1 + m'_1 + n'_1 + l_2 + m'_2 + n'_2) + m'_2(l_1 + m'_1 + n'_1) - m'_1(l_2 + m'_2 + n'_2)}{l_2(l_1 + m'_1 + n'_1) - l_1(l_2 + m'_2 + n'_2)}$$

La symétrie des numérateurs et dénominateurs nous montre que le coefficient angulaire de la droite MM'_2 aurait été le même, les signes des numérateurs et dénominateurs ayant simultanément changé.

Les droites MM'_1 et MM'_2 ayant par conséquent même coefficient angulaire, sont confondues. C'est bien là la propriété des points alignés.

Remarque 2. — Si la phase solide a une compo-

tion chimique définie, son point représentatif M'_2 est fixe et le point M'_1 se déplacera sur la droite M'_2M .

C'est de cette propriété que découle la méthode classique des « ensembles » de Schreinemakers.

Remarque 3. — Si nous avons déterminé la position du point M'_1 (par analyse d'un prélèvement de la phase liquide) et la position d'un point M''_2 représentatif de la composition d'un prélèvement de cristaux imparfaitement desséchés, la droite $M'_1 M''_2$ passe par le point M'_2 représentatif de la composition de la phase solide.

C'est de cette propriété que découle la méthode classique des « restes » de Schreinemakers.

APPLICATION DE CE DIAGRAMME AUX CAS ÉTUDIÉS

J'ai utilisé le diagramme du triangle-rectangle isocèle en faisant les conventions suivantes:

α) Les abscisses x représentent, rapporté à 100 gr. de solution, le poids de SO^+H^2 d'adjonction, c'est-à-dire de l'anion SO^+ en solution non saturable par le cation métallique. Autrement dit, sa masse peut se calculer comme différence entre la masse du SO^+ total, précipitable au baryum et celle du SO^+ qui apparaît dans le sulfate métallique en solution.

β) Les ordonnées y représentent la masse évaluée en grammes, de sulfate métallique présent dans 100 gr. de solution (diagramme de solubilité).

Ces conventions, qui font jouer un rôle spécial à l'eau considérée comme solvant principal, semblent légitimes au point de vue théorique, jusqu'à des valeurs de x de l'ordre de 60, ainsi qu'on le verra au chapitre III.

Pour des valeurs de x supérieures, elles n'ont plus que les caractères de commodité que nous avons signalés, qui peuvent les faire préférer encore aux conventions usuelles de Roozeboom-Schreinemakers.

γ) Pour la représentation des propriétés physiques étudiées, nous avons porté en ordonnées, pour chaque valeur de x , les valeurs numériques de ces propriétés (densité, viscosité, indice de réfraction, conductibilité) (diagrammes des propriétés physiques).

Ainsi, *l'emploi du diagramme rectangulaire va nous permettre de suivre, d'un seul coup d'œil, les variations de la composition de la phase liquide et de celles de ses propriétés physiques.*

B. — *Représentation moléculaire de la solubilité*

On a reconnu depuis fort longtemps que l'évaluation massique usuelle de la solubilité avait, en contre-partie des avantages pratiques manifestes qu'elle présente, l'inconvénient d'être par trop conventionnelle. Le gramme n'est certes pas une unité de mesure naturelle de la solubilité d'un corps. C'est pourquoi de nombreux auteurs ont préféré lui substituer la molécule-gramme du corps dissous. Et ils ont pris comme mesure de la solubilité d'un corps le nombre de molécules-grammes du corps dissous dans 100 grammes de solvant. Ce mode d'évaluation constitue un progrès sensible sur le procédé pratique usuel.

Cependant, comme le faisait remarquer HANTZCH au cours d'une discussion avec KOHNER, élève de FAJANS, la considération de 100 gr. d'eau est encore une convention qui ne correspond à aucune signification naturelle : cette convention relève de considérations pratiques des mesures de laboratoire.

Aussi, pour aller plus loin dans l'élimination des caractères conventionnels dans la mesure de la solubilité, ai-je été amené à évaluer celle-ci en considérant le rapport du nombre de molécules du solvant à celui des molécules du corps dissous.

Je pense que dire que 14,88 molécules-grammes d'eau sont nécessaires pour dissoudre 1 molécule-gramme de sulfate de cadmium à 30° C., *a un sens phy-*

sique plus marqué que de dire : la solubilité du sulfate de cadmium est à 30° C. de 43 gr. 75 pour 100 grammes de solution.

L'avantage de ce procédé est de faire apparaître bien plus nettement que par l'évaluation massique usuelle, les analogies ou les différences qui peuvent exister entre les solubilités de différents corps dans un même solvant.

Avant de montrer ce caractère, nous allons voir, sur un exemple, l'importance, quant aux conclusions que l'on peut tirer, du choix du procédé d'évaluation d'un phénomène — ce qui peut paraître paradoxal de prime abord.

Considérons à 30° C. la solubilité dans l'eau des sulfates de glucinium, magnésium, zinc et cadmium.

a) Evaluées en grammes de sel dissous pour 100 gr. de solution, les solubilités sont :

	SO ⁴ Gl	SO ⁴ Mg	SO ⁴ Zn	SO ⁴ Cd
y	30,3	29,2	38	43,75

b) Evaluées en nombre *q* de molécules d'eau nécessaires pour dissoudre 1 molécule de sel, elles sont :

	SO ⁴ Gl	SO ⁴ Mg	SO ⁴ Zn	SO ⁴ Cd
q	10,97	16,16	14,40	14,88

Nous voyons que l'évaluation (a) (massique) classe ces sulfates en solubilité croissante de la façon suivante :

SO⁴Mg, SO⁴Gl, SO⁴Zn, SO⁴Cd

tandis que l'évaluation (b) (purement moléculaire), donne l'ordre : (1)

SO⁴Mg, SO⁴Cd, SO⁴Zn, SO⁴Gl

Le choix d'un procédé d'évaluation de la solubilité est donc très important quant aux conclusions que l'on voudra tirer des résultats d'expérience.

(1) La solubilité est d'autant plus forte que le nombre *q* est plus faible.

Montrons maintenant que l'évaluation moléculaire de la solubilité offre l'avantage de faire apparaître avec facilité des conclusions qui ont une signification physique :

Si on trace dans un plan les courbes de solubilité aqueuse des quatre sulfates considérés plus haut, en

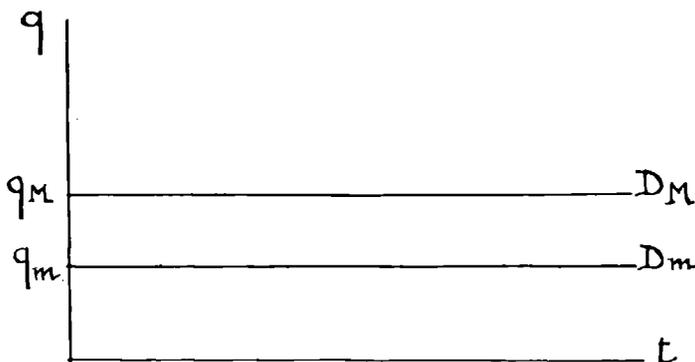


fig. 6.

fonction de la température, on s'aperçoit que ces quatre courbes s'inscrivent entre deux parallèles à l'axe des abscisses (températures) D_m et D_M dont la différence d'ordonnées ($q_M - q_m$) est relativement faible ($24,7 - 7,9 = 16,8$). (2)

Cette remarque commence à prendre de l'intérêt lorsque l'on s'aperçoit que si l'on trace les courbes de solubilité des chlorures et nitrates des quatre cathions considérés (Gl, Mg, Zn, Cd), les huit autres courbes obtenues s'inscrivent également entre les deux mêmes parallèles D_m et D_M .

Ainsi, à 20° C. par exemple, on a les valeurs suivantes de q :

(1) $q_m = 7,9$ est la solubilité de SO_4Gl à 100° .
 $q_M = 24,7$ est la solubilité de SO_4Mg à 100° .

	Cl^2	$(\text{NO}^3)^2$	SO^4
	—	—	—
Mg :	20,66	19,25	17,5
Zn :	»	15,65	16,5
Cd :	16,60	»	15,1

L'intérêt de cette remarque s'accroît considérablement, si l'on trace les courbes de solubilité en fonction de la température des sels homologues de métaux appartenant à une autre famille chimique, par exemple les cathions alcalins :

Les nombres q ne restent pas, tant s'en faut, dans la même région du plan. Ainsi, à 20° C., par exemple, on a les valeurs suivantes :

	Cl	NO^3	SO^4
	—	—	—
K :	12,3	23,1	96,2
Na :	8,9	5,3	55,6

La considération d'une seule de ces courbes, celle du sulfate de sodium par exemple, est encore plus frappante pour souligner la différence de comportement avec les sulfates des alcalino-terreux :

SO^4Na^2 :

$t = 0^\circ$	20°	50°	100°
$q = 160$	55,6	17,65	18,9

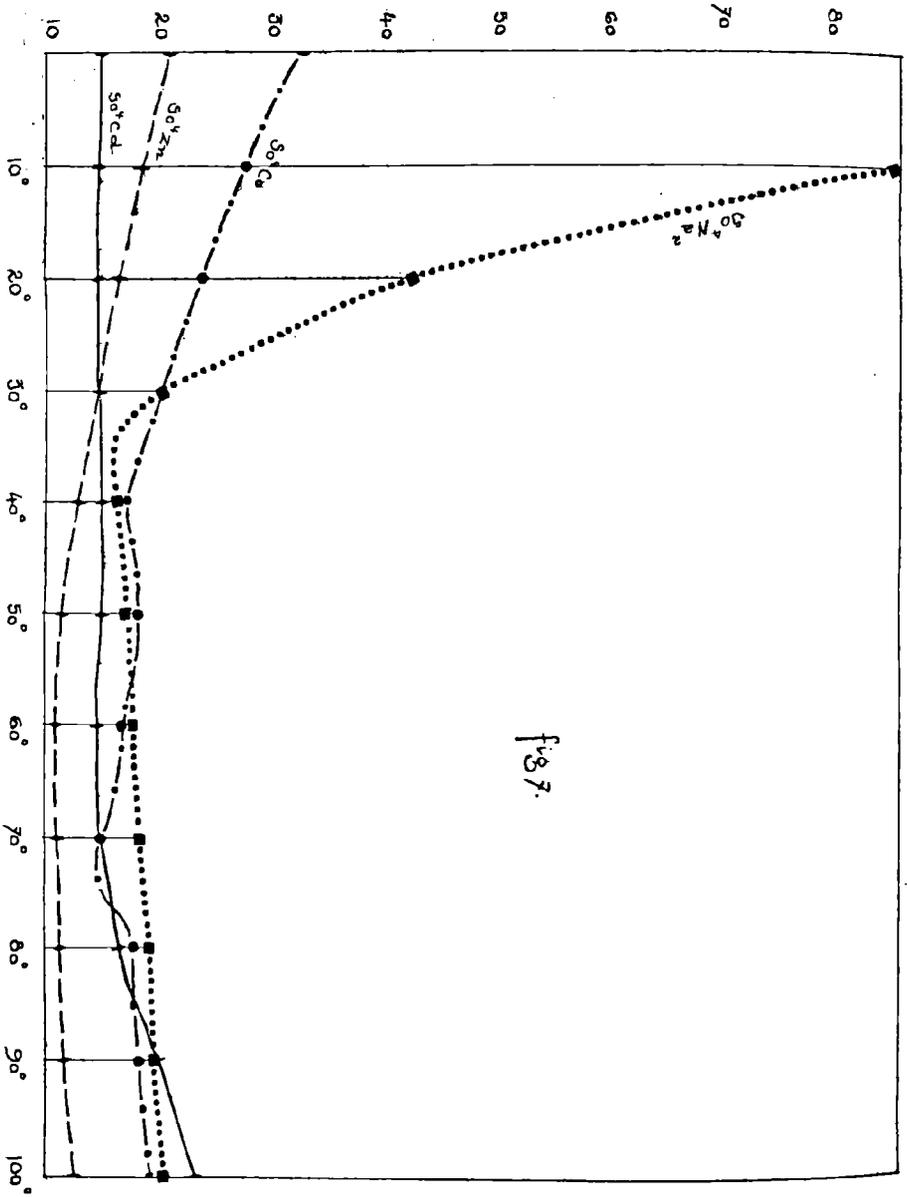


fig. 7.

Cette différence de régime de solubilité des sels alcalins d'une part, alcalino-terreux d'autre part, est remarquablement mise en évidence par l'évaluation moléculaire, qui fait ressortir encore mieux l'analogie qui existe dans la solubilité des sels alcalino-terreux, bien que la masse atomique varie de 9 pour le glucinium à 112,4 pour le cadmium et que les anions aient une masse variant de 71,0 pour les chlorures à 96 pour les sulfates (1).

Il me semble donc que l'évaluation moléculaire de la solubilité soit bien mieux adaptée à l'étude physique du phénomène.

Dans l'étude faisant l'objet du présent travail, nous avons affaire à des mélanges ternaires : un sulfate métallique dissous dans un mixte d'acide sulfurique et d'eau.

L'évaluation moléculaire de la solubilité peut se faire simplement de la façon suivante :

J'ai représenté l'état d'une phase liquide saturée par les deux nombres (p , q) de molécules-grammes d'acide sulfurique (p) et d'eau (q) coexistant, en solution, avec une molécule-gramme de sulfate métallique.

Les deux nombres (p , q) déterminent parfaitement l'état d'un système : il est possible de représenter cet état par un point d'un plan cartésien en attribuant aux coordonnées rectangulaires de ce point les valeurs p et q .

Cette convention diffère de celle que nous avons utilisée avec le triangle-rectangle isocèle.

En effet, dans ce dernier cas, nous avons attribué à l'eau seule le rôle de solvant.

Ici, dans le diagramme (p , q), le solvant est le mixte d'acide sulfurique et d'eau.

(1) Nous reviendrons au chapitre IV sur les causes auxquelles on peut vraisemblablement imputer cette analogie d'allure des différents sels.

Des relations simples font correspondre les deux systèmes de représentation utilisés (x, y) d'une part, et (p, q) d'autre part.

Si M désigne la masse moléculaire du sulfate métallique, les équations de transformation sont :

$$(1) \left\{ \begin{array}{l} p = \frac{x}{y} \frac{M}{18} \\ q = \frac{100 - (x + y)}{y} \frac{M}{18} \end{array} \right.$$

Cette transformation est une transformation ponctuelle, c'est-à-dire qu'à tout point d'un plan correspond de façon biunivoque et réciproque un point de l'autre plan.

On montre, en géométrie, qu'à toute courbe tracée sur l'un de ces plans, correspond, dans l'autre plan, une courbe de même ordre.

En particulier, et ceci est important, à toute droite tracée dans un plan correspondra dans l'autre plan une droite.

La propriété des points alignés — et ses conséquences — sera donc conservée dans le nouveau diagramme.

Mais ces propriétés n'intéressent que l'évolution thermique du système *sans adjonction* de matière.

A température constante, l'isotherme est le lieu des points représentatifs des « compositions » des phases liquides. Il est inutile de pouvoir connaître quelle est l'adjonction de matière qu'il faut effectuer pour passer d'un état représenté par un point M (initial) à un état M' (final).

Supposons que nous ayons effectivement, en présence dans un récipient, 1 molécule-gramme de sulfate métallique $SO^*Mé$, p molécules-grammes d'acide SO^*H^2 et

q molécules-grammes d'eau H^2O , et que cet état (p, q) soit le point M d'équilibre de la phase liquide saturée.

Ajoutons n molécules-grammes de SO^4H^2 .

Supposons qu'après précipitation d'une certaine quantité de sulfate hydraté de formule SO^4M^e, kH^2O , nous ayons atteint l'état final d'équilibre M' .

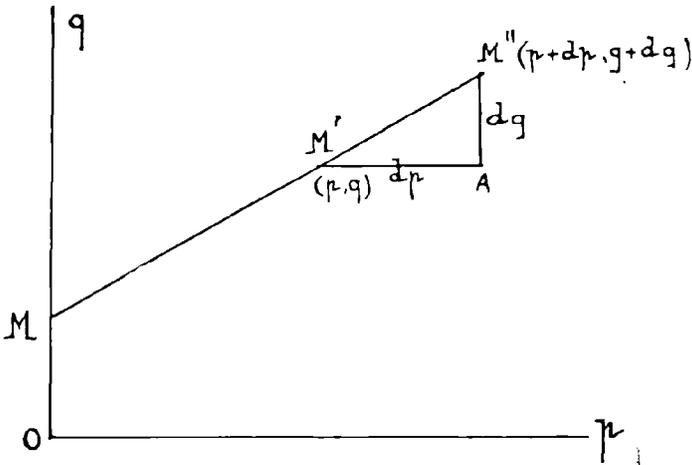


Fig. 8

L'analyse de la phase liquide M' nous donne (p', q') nombres respectifs de molécules-grammes de SO^4H^2 et de H^2O en solution, rapportés à 1 molécule-gramme de SO^4M^e .

Mais, effectivement, c'est une fraction α de molécule-gramme de SO^4M^e qui est restée en solution et c'est la fraction $\sigma = 1 - \alpha$ de SO^4M^e qui a précipité dans la phase solide.

Nous avons, évidemment :

$$p' = \frac{p + n}{\alpha}$$

et, comme le sel qui a précipité a pour formule $\text{SO}^{\text{M}}\text{M}^{\text{é}}$, $k\text{H}^2\text{O}$:

$$q' = \frac{q - k(1 - \alpha)}{\alpha}$$

De ces deux relations, nous tirons, en divisant membre à membre :

$$p' + n = [q - k(1 - \alpha)] \cdot \frac{p'}{q'}$$

et, en portant cette expression dans la première relation, nous obtenons :

$$q' \alpha = q - k(1 - \alpha)$$

d'où nous tirons :

$$(2) \left\{ \begin{aligned} \alpha &= \frac{q - k}{q' - k} \\ \tau &= 1 - \alpha = \frac{q' - q}{q' - k} \\ n &= p' \frac{q - k}{q' - k} - p. \end{aligned} \right.$$

Les relations (2) nous donnent, en fonction des états initial et final et du degré d'hydratation du sel qui précipite, les fractions de sulfate restant en solution ou passant en phase solide, ainsi que la quantité d'acide nécessaire pour amener le système de l'état M à l'état M'.

Remarque 1. — Un raisonnement analogue donne, au cas où le sel qui précipite est un sel acide hydraté :



$$(2') \left\{ \begin{array}{l} \alpha = \frac{q - k}{q' - k} \\ 1 - \alpha = \frac{q' - q}{q' - k} \\ n = p' \frac{q - k}{q' - k} + h \frac{q' - q}{q' - k} - p. \end{array} \right.$$

Il est facile d'obtenir graphiquement les quantités α , $\sigma = 1 - \alpha$ et n .

Effectuons cette recherche dans le cas où l'état initial M est constitué par la solution aqueuse saturée de $\text{SO}^4\text{Mé}$ (0, q) et l'état final M' (1, p , q).

Supposons que le sel qui précipite ait pour formule $\text{SO}^4\text{Mé}, k\text{H}^2\text{O}$.

Les formules (2) s'écrivent :

$$(3) \left\{ \begin{array}{l} \alpha = \frac{q_0 - k}{q - k} = \frac{q - q_0}{q - k} \\ n = p \frac{q_0 - k}{q - k}. \end{array} \right.$$

Considérons le point K (0, k) représentant la composition du sel solide.

$$\frac{\sigma}{\alpha} = \frac{M'N}{KM} = \frac{R_0N}{MR_0}.$$

Il suit de là que :

$$\delta = \frac{R_0N}{MN}.$$

$$\alpha = \frac{R_0M}{MN}.$$

Le point R_0 partage donc le segment MN en parties proportionnelles aux deux fractions de la molécule-gramme de $SO^4Mé$ restée en solution et passée en phase solide.

2° Les triangles KR_0K'' et $KM'K'$ étant semblables, nous avons :

$$\frac{KK''}{R_0K''} = \frac{KK'}{M'K'}$$

c'est-à-dire :

$$\frac{KK''}{q_0 - k} = \frac{p}{q - k}$$

ou

$$KK'' = p \frac{q_0 - k}{q - k} = n \\ = OT.$$

3° Remarquons maintenant que l'on a :

$$\frac{R_0R}{OK} = \frac{R_0A}{KA} = \frac{R_0N}{MN}$$

$$R_0R = OK \times \frac{R_0N}{MN} \\ = k. \sigma$$

R_0R représente donc le nombre de molécules-grammes de H^2O qui ont passé en phase solide.

$$\begin{aligned} \text{Par conséquent : } RT &= R_0T - R_0R \\ &= q_0 - k \sigma \end{aligned}$$

représente le nombre de molécules-grammes d'eau restées effectivement en phase liquide.

$$\text{On a bien : } \frac{q}{p} = \frac{M'P}{OP} = \frac{RT}{OT} = \frac{q_0 - k \sigma}{n}.$$

Les remarques géométriques qui précèdent sont indépendantes de la forme de la courbe $q(p)$.

Il est un cas particulièrement simple et intéressant parce que, comme le résultat des expériences nous l'a appris, il est réalisé dans la pratique avec une bonne approximation : c'est celui où la fonction $q(p)$ est du premier degré :

$$q = q_0 + ap$$

a étant une constante positive pour une première branche de ligne représentative.

Je dis que, dans ce cas, *tout se passe comme si* l'adjonction d'une molécule d'acide sulfurique provoquait toujours le départ de la phase liquide d'un même nombre de molécules de sulfate métallique.

Considérons un récipient contenant la phase liquide saturée représentée par M' (1 molécule $SO^4Mé$, p SO^4H^2 , q H^2O). Versons, dans ce récipient, du SO^4H^2 . Il précipite σ molécules-grammes de $(SO^4Mé, k H^2O)$ et la phase liquide est représentée alors par M'' ($p + dp, q + dq$).

Comme $k \sigma$ molécules-grammes H^2O ont passé en phase solide, nous avons :

$$p + dp = \frac{p + dn}{1 - d \sigma}$$

$$q + dq = \frac{q - k d \sigma}{1 - d \sigma}$$

relations que nous pouvons écrire :

$$\begin{aligned} p + dp - p dn - dp d \sigma &= p + dn \\ q + dq - q d \sigma - dq d \sigma &= q - k d \sigma \end{aligned}$$

ou, en négligeant les termes du second ordre :

$$dn = dp - p \frac{dq}{q - k}$$

et

$$d \sigma = \frac{dq}{q - k}$$

Comme nous avons supposé que $dq = adp$, il vient :

$$\frac{d \sigma}{dn} = \frac{a}{q - ap - k} = \frac{a}{q_0 - k}$$

ou

$$d \sigma = \frac{a}{q_0 - k} \cdot dn = C dn.$$

C étant une constante.

Le nombre de molécules-grammes de SO⁴Mé qui ont quitté la phase liquide est dans un rapport constant C avec le nombre de molécules-grammes d'acide sulfurique que l'on a versé en solution.

Il est facile de montrer que, réciproquement, pour que le rapport $\frac{d\sigma}{dn}$ soit constant, il faut et il suffit que l'on ait :

$$q = q_0 + ap$$

a étant une constante.

Remarques. — Il est intéressant de connaître, lorsqu'on a fait le dosage de la solution en équilibre M, à combien de molécules-grammes d'acide réellement ajoutées elle correspond, et de suivre la variation de σ en fonction de p .

Partons de la solution M, et voyons, au fur et à mesure que nous ajoutons l'acide sulfurique, la fraction totale de la molécule SQ⁴Mé qui a passé en phase solide.

Nous ne pouvons nous servir de la formule différentielle $d = \frac{dq}{q-k}$, car elle est relative à la composition en M'.

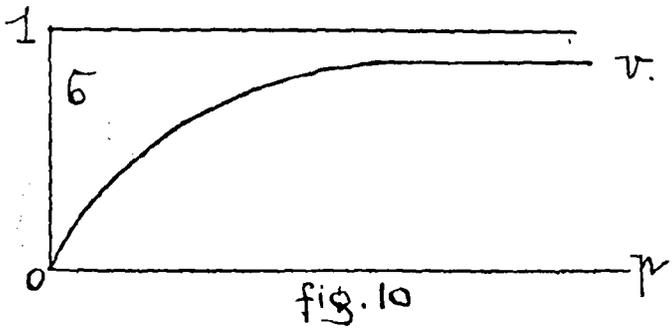
Mais nous sommes en droit d'utiliser la formule

$$\sigma = \frac{q - q_0}{q - k}; \text{ en y faisant } q = q_0 + ap, \text{ il vient :}$$

$$\sigma = \frac{ap}{ap + (q_0 - k)}$$

$\sigma(p)$ est donc représenté par une branche d'hyperbole passant évidemment par l'origine et ayant pour asymptote la droite parallèle à l'axe des p , d'ordonnée 1.

La seule portion utile de cette courbe est l'axe OU, U étant le point correspondant à l'apparition d'un nouvel hydrate de précipitation.



CHAPITRE III

RÉSULTATS EXPERIMENTAUX

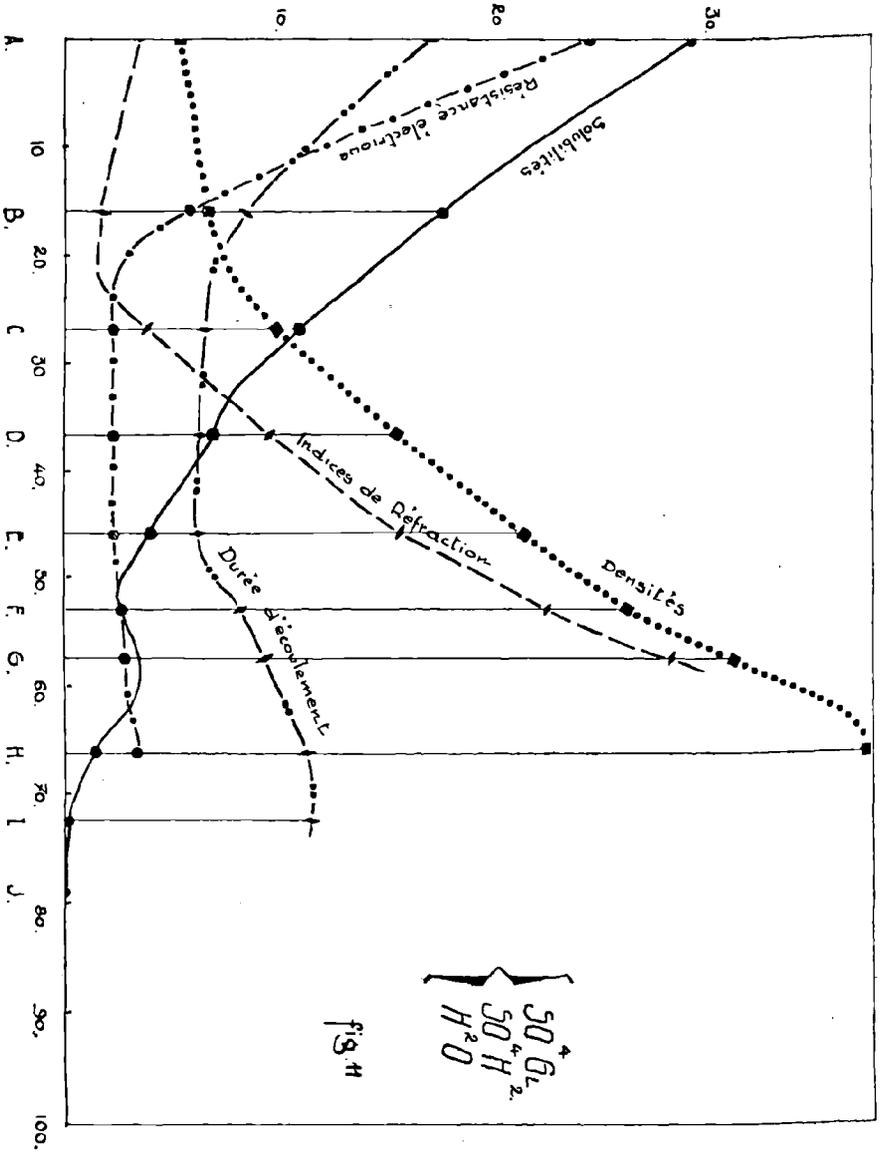
A. — SULFATE DE GLUCINIUM

Résultats à 17°

SOLUTION	x =	y =	z =	d =	NATURE DE LA PHASE SOLIDE
A	0,	29,04	70,96	1,2536	SO ⁴ Gl, 4 H ² O
B	15,85	17,63	76,52	1,2669	»
C	27,00	10,81	62,19	1,3019	»
D	36,50	7,12	56,38	1,3421	»
E	45,90	3,43	50,67	1,4159	»
F	53,05	2,25	44,70	1,4607	»
G	57,40	3,25	39,25	1,5103	»
H	66,25	1,01	32,74	1,5763	SO ⁴ Gl, 2 H ² O
I	72,45	0,4	27,15	1,6732	»
J	79,00	traces	21,		»

Les états B, C, D, E, F, G, H, I, J ont été réalisés en versant des quantités croissantes d'acide sulfurique dans une même quantité initiale de solution aqueuse saturée de SO⁴Gl.

La courbe de solubilité présente un changement d'allure très net entre B et C, bien qu'il n'y ait *aucun* changement dans la nature de la phase solide en équilibre avec la phase liquide.



La courbe présente également une branche ascendante aux environs du point E, accident que n'accompagne encore aucune variation dans la nature du sel solide, qui est toujours le quadrihydrate. Les solutions D, E, F et G, soumises à une agitation prolongée (roulage à l'appareil Schloësing) pendant huit jours consécutifs, ont donné les mêmes résultats à l'analyse. Après quatre mois d'abandon à 17°, les résultats d'analyse ont été encore trouvés constants.

Aux environs de $x = 60$, le sel stable est le sulfate bihydraté.

Je n'ai pas rencontré de monohydrate ou de sulfate anhydre, même en mettant en présence du bihydrate avec de l'acide sulfurique à 93 % pendant trois mois.

Les deux premiers accidents de courbe, qui ne correspondent à aucun changement dans la nature du sel solide en équilibre avec la phase liquide, ont été mis

Les deux premiers accidents de courbe, qui ne corréjà en évidence par BRITTON (2), dont j'ai confirmé WIRTH (1); BRITTON, cependant, trouve que pour des teneurs en acide sulfurique de l'ordre de $x = 66$, la phase solide stable est encore le quadrihydrate $[\text{SO}^4\text{Gl}, 4 \text{H}^2\text{O}]$. Il est à présumer que cet auteur n'avait pas laissé aux équilibres le temps de se former. En effet, deux jours après sa préparation, la solution H donnait à l'analyse : $x = 65,98$; $y = 0,97$ et, pour la constitution de la phase solide en équilibre, un rapport moléculaire

$$\frac{(\text{H}^2\text{O})}{(\text{SO}^4\text{Gl})} = 3,98. \text{ Ce n'est qu'au bout de huit}$$

jours que l'équilibre a été atteint et que les résultats obtenus ont été ceux qui figurent au tableau ci-dessus.

Ce qui précède tendrait à prouver que contrairement aux résultats trouvés pour les sulfates des autres métaux faisant l'objet de la présente étude, le sel qui précipite en premier lieu par adjonction d'acide sulfurique, est le sulfate au maximum d'hydratation $(\text{SO}^4\text{Gl}, 4 \text{H}^2\text{O})$. Comme nous le verrons dans le cas du Mg, Zn, Cd, Co,

Ni, le sel qui précipite en premier lieu est le sulfate monohydraté $\text{SO}^+\text{Mé}, \text{H}^2\text{O}$.

Ce fait distingue le glucinium des autres métaux de sa famille (Mg, Zn, Cd).

Le résultat trouvé est en accord :

1° Avec les expériences de TABOURY (13), qui a obtenu le sulfate dihydraté $[\text{SO}^+\text{Gl}, 2 \text{H}^2\text{O}]$ en faisant digérer deux jours le quadrihydrate dans un acide sulfurique concentré (aux environs de $x = 80$).

2° Avec l'hypothèse émise par SIGDWICK et LEWIS (14), qui, pour expliquer tout un semble de propriétés des sels de glucinium, admettent que les solutions des sels de ce métal contiennent le cation : $[\text{Gl} \cdot (\text{H}^2\text{O})^4]_{++}$, ce qui donne au glucinium l'indice de coordination 4.

Par ailleurs, en faisant bouillir à 150° de l'acide sulfurique de densité 1,82 ($x = 92\%$), il dissout un peu de sulfate de glucinium quadrihydraté. Par refroidissement, on obtient un précipité qui semble être du sulfate anhydre SO^+Gl .

L'analyse de ce précipité m'a donné, en effet, comme résidu solide de 0 gr. 4630 de précipité, une masse de 0,4355 de SO^+Gl , soit une teneur de 94 % en SO^+Gl .

Ce résultat corroborerait entièrement celui de TABOURY.

Remarque 1. — Analyse des cristaux solides, après essorage et lavage à l'alcool.

PHASE	FORMULE	COMPOSITION			
		CALCULÉE		TROUVÉE	
SOLIDE	ADOPTÉE	$\text{SO}^+\text{Gl} \%$	$\text{H}^2\text{O} \%$	$\text{SO}^+\text{Gl} \%$	$\text{H}^2\text{O} \%$
A	$\text{SO}^+\text{Gl}, 4 \text{H}^2\text{O}$	59,32	40,67	59,25	40,75
B	»	»	»	59,20	40,80
C	»	»	»	59,22	40,78
D	»	»	»	58,97	41,03
E	»	»	»	58,85	41,14
F	»	»	»	58,96	41,04
G	»	»	»	58,92	41,08
H	$\text{SO}^+\text{Gl}, 2 \text{H}^2\text{O}$	74,46	25,53	74,02	25,08
I	»	»	»	74,1	25,9
J	»	»	»	74,1	25,9

Remarque 2. — Le point de transition entre les sulfates quadrihydraté et dihydraté a une abscisse voisine de 60.

En effet, pour $x = 57,40$ ($y = 3,55$) (point G), on a comme phase solide le quadrihydrate.

Pour $x = 60,27$ ($y = 2,98$) (point O_1), on a la première apparition de $SO^4Gl, 2 H^2O$.

Remarque 3. — Les coordonnées successives des points A, B, C, D, E dans le diagramme (p, q) sont :

	A	B	C	D	E
p	0,	0,96	2,57	5,49	14,33
q	14,25	25,31	33,55	46,75	86,17

Le tableau ci-dessous donne les valeurs de la densité, l'indice de réfraction, la résistance électrique (relative) et la durée d'écoulement dans le tube viscométrique Baume (de constante $k = 0,000,410$).

SOLUTION	$x =$	$d =$	$n =$	$R =$	DURÉE D'ÉCOULEMENT
A	0,	1,2536	1,3835	12,3	170,0
B	15,85	1,2669	1,3819	2,9	86,2
C	27,00	1,3019	1,3835	1,05	66,2
D	36,5	1,3421	1,3895	1,0	64,0
E	45,9	1,4159	1,3955	1,1	62,2
F	53,05	1,4607	1,4025	1,23	81,2
G	57,40	1,5103	1,4082	1,4	91,0
H	66,25	1,5763	1,4175	1,8	112,0
I	72,45	1,6732	»	»	114,0
J	79,	»	»	»	»

Comme on le voit sur le diagramme, les courbes représentatives des différentes propriétés physiques présentent des changements d'allure accompagnant ceux de la courbe de solubilité.

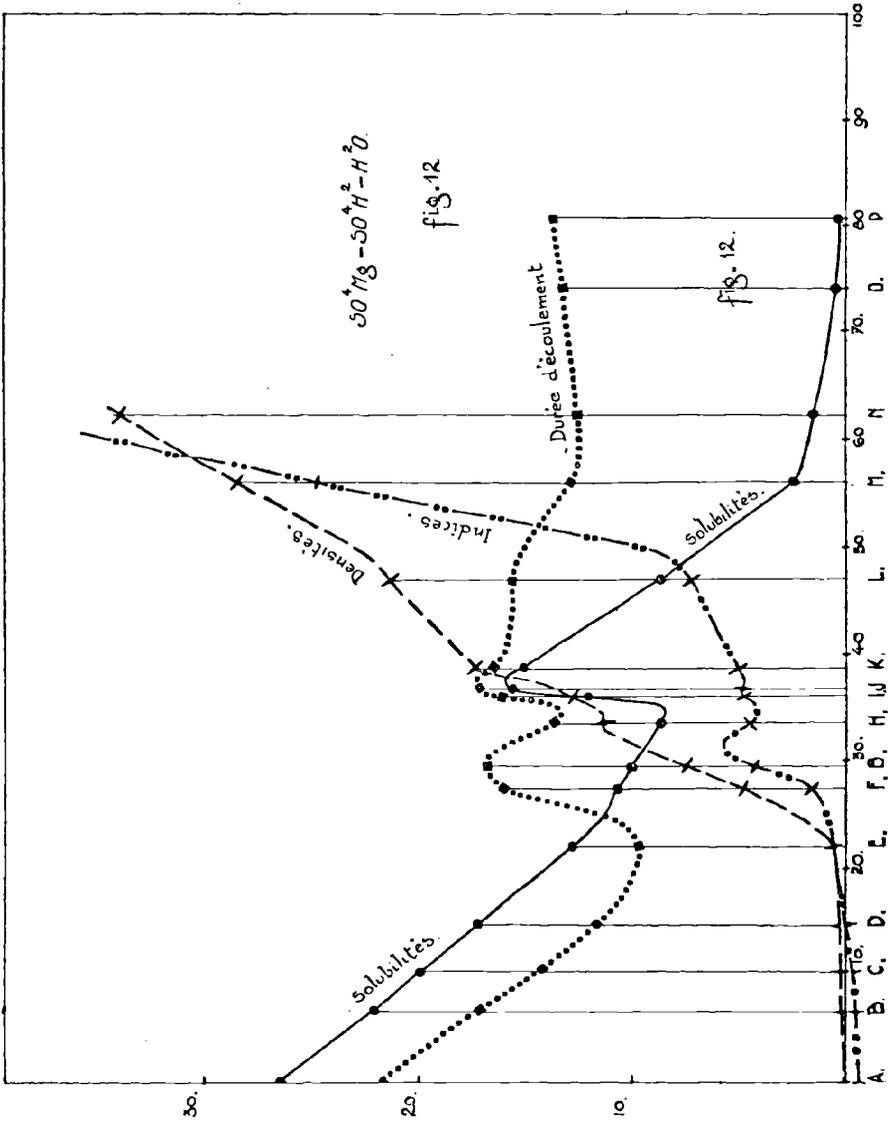
B. — SULFATE DE MAGNÉSIUM
Résultats à 19°

SOLU- TION	x =	y =	z =	d =	NATURE DE LA PHASE LIQUIDE
A	0,	26,51	73,49	1,2923	SO ⁴ Mg, 7H ² O
B	6,84	22,03	71,13	1,2964	»
C	10,07	20,17	69,76	1,2983	»
D	14,70	17,19	68,11	1,3008	»
E	21,95	12,98	65,07	1,3050	»
F	27,23	10,89	61,98	1,3495	SO ⁴ Mg, 6H ² O
G	29,90	10,04	60,06	1,4017	»
H	33,84	8,57	57,59	1,4108	SO ⁴ Mg, H ² O
I	36,26	12,06	51,18	1,4233	SO ⁴ Mg, SO ⁴ H ² , 3H ² O
J	37,12	15,82	47,06	1,4476	»
K	38,77	15,07	46,16	1,4728	SO ⁴ Mg, SO ⁴ H ²
L	47,63	8,62	43,75	1,5233	»
M	56,35	2,33	41,32	1,5872	2SO ⁴ Mg, 3SO ⁴ H ²
N	62,83	1,59	35,58	1,6443	SO ⁴ Mg, 3SO ⁴ H ²
O	84,25	0,27	15,48	1,7700	»
P	91,17	0,18	8,63	1,8465	»

Tous les états ci-dessus analysés ont été obtenus en versant des quantités croissantes d'acide sulfurique dans une même quantité initiale de solution saturée de sulfate de magnésium.

La stabilité de l'équilibre est très pénible à obtenir : les phénomènes de sursaturation sont fréquents. Il nous semble que c'est à eux que l'on doit les désaccords des résultats trouvés par différents auteurs au sujet de la solubilité du sulfate de magnésium dans l'eau pure. Pour obtenir, en ce qui concerne une solution déterminée, l'état d'équilibre, nous avons été obligés de la soumettre à une agitation prolongée de 48 heures environ. Nous avons admis que nous étions parvenus à l'état d'équilibre lorsque trois analyses effectuées à intervalles de huit jours chacune, donnaient les mêmes résultats.

Nos résultats concordent dans l'ensemble, avec ceux qu'ont obtenus MONTEMARTINI et LOSANA (3) : mais nous



avons trouvé une portion de courbe comprise entre $x = 25$ environ et $x = 33$ environ, correspondant à l'équilibre avec l'hexahydrate que ces auteurs ne signalent point. Cette portion nous avait d'ailleurs échappé lors d'une première recherche et c'est en resserrant l'intervalle entre deux solutions consécutives, après longue agitation, que l'hexahydrate s'est formé à partir du monohydrate qui avait précipité en premier lieu, aussitôt après adjonction d'acide sulfurique dans la solution aqueuse de sulfate de magnésium. L'hexahydrate une fois formé est très stable. Nous en avons conservé pendant deux ans, en tube scellé avec son eau-mère : la solution G ainsi conservée a donné les mêmes résultats d'analyse au bout de ce laps de temps, ainsi que les cristaux.

Quelle que soit la quantité d'acide sulfurique ajoutée à la solution aqueuse saturée de MgSO_4 , le sel qui se forme en premier lieu par précipitation immédiate, est un précipité microcristallin répondant à la formule $\text{MgSO}_4, \text{H}_2\text{O}$. Au microscope, on voit d'ailleurs la forme monoclinique prismatique de la kieserite.

Ce sel se transforme éventuellement, c'est-à-dire si la concentration en acide du bain qui le surnage n'est pas comprise entre 33 % environ et 36 % environ, soit en sel plus hydraté, soit en sulfate acide.

Si la concentration en acide est peu inférieure à 33 %, la transformation est très lente et nécessite une agitation prolongée pour renouveler les surfaces de contact entre cristaux et phase liquide.

Les abscisses des différents points de transition se situent ainsi :

- a) entre $\text{SO}_4\text{Mg}, 7\text{H}_2\text{O}$ et $\text{SO}_4\text{Mg}, 6\text{H}_2\text{O}$ $x = 25$;
- b) » $\text{SO}_4\text{Mg}, 6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{SO}_4\text{Mg}, \text{H}_2\text{O}$ $x = 33$;
- c) » $\text{SO}_4\text{Mg}, \text{H}_2\text{O}$ et $\text{SO}_4\text{Mg}, \text{SO}^+\text{H}^2, 3\text{H}_2\text{O}$ $x = 36$;
- d) » $\text{SO}_4\text{Mg}, \text{SO}^+\text{H}^2, 3\text{H}_2\text{O}$ et $\text{SO}_4\text{Mg}, \text{SO}^+\text{H}^2$ $x = 38,5$;
- e) » $\text{SO}_4\text{Mg}, \text{SO}^+\text{H}^2$ et $2\text{SO}_4\text{Mg}, \text{SO}^+\text{H}^2$ $x = 52$;
- f) » $2\text{SO}_4\text{Mg}, 3\text{SO}^+\text{H}^2$ et $\text{SO}_4\text{Mg}, 3\text{SO}^+\text{H}^2$ $x = 58$.

Les coordonnées successives des points A, B, C, D, E, F et G dans le diagramme (p , q) sont les suivantes :

	A	B	C	D	E	F	G
p	0,	0,39	0,61	1,04	2,06	3,06	3,48
q	18,11	21,55	23,01	26,40	33,32	37,92	39,95

Remarque 1. — Analyse des différentes phases solides :

SOLU- TION	FORMULE ADOPTÉE	SO ⁺ Mg	COMPOSITION				
			CALCULÉE		TROUVÉE		
			H ² O	SO ⁺ H ²	SO ⁺ Mg	H ² O	SO ⁺ H ²
A	SO ⁺ Mg, 7H ² O	48,78	51,21	0,	48,75	51,25	0,
B	»	»	»	»	48,72	51,28	0,
C	»	»	»	»	48,72	51,28	0,
D	»	»	»	»	48,71	51,29	0,
E	»	»	»	»	48,69	51,31	0,
F	SO ⁺ Mg, 6H ² O	52,64	47,35	0,	52,57	47,43	0,
G	»	»	»	»	52,59	47,41	0,
H	SO ⁺ Mg, H ² O	93,75	7,25	0,	92,66	7,28	0,06
I	SO ⁺ Mg, SO ⁺ H ² 3H ² O	44,11	19,85	36,02	44,07	19,89	36,14
J	»	»	»	»	44,10	19,29	36,21
K	SO ⁺ Mg, SO ⁺ H ²	54,22	0,	45,77	54,13	0,0	45,86
L	»	»	»	»	54,17	0,0	45,83
M	2SO ⁺ Mg, 3SO ⁺ H ²	44,95	0,	55,04	44,69	0,04	55,27
N	SO ⁺ Mg, 3SO ⁺ H ²	28,98	0,	71,01	28,01	»	72,12
O	»	»	»	»	28,15	»	72,07
P	»	»	»	»	28,17	»	71,64

Dans le tableau ci-dessous sont notés les résultats des mesures de densité, indice de réfraction, résistance électrique et durée d'écoulement au tube viscosimétrique Baume de constante $K = 0,000440$:

SOLUTION	x =	d =	n =	R =	DURÉE D'ÉCOULEMENT
A	0,	1,2923	1,3808	20,2	218,0
B	6,84	1,2964	1,3808	10,8	177,2
C	10,07	1,2983	1,3810	4,1	140,4
D	14,70	1,3008	1,3811	3,75	117,0
E	21,95	1,3050	1,3813	3,4	98,8
F	27,23	1,3495	1,3880	4,2	158,8
G	29,90	1,4017	1,4025	4,3	171,4
H	33,84	1,4108	1,4005	3,7	142,4
I	36,26	1,4233	1,4065	4,3	158,0
J	37,12	1,4476	1,4070	5,9	172,0
K	38,77	1,4728	1,4083	3,7	164,6
L	47,63	1,5233	1,4165	3,1	158,2
M	56,35	1,5872	1,5077	2,6	130,0
N	62,83	1,6443	1,6340	0,8	128,4
O	84,25	1,7700	»	1,6	131,0
P	91,17	1,8465	»	2,1	134,6

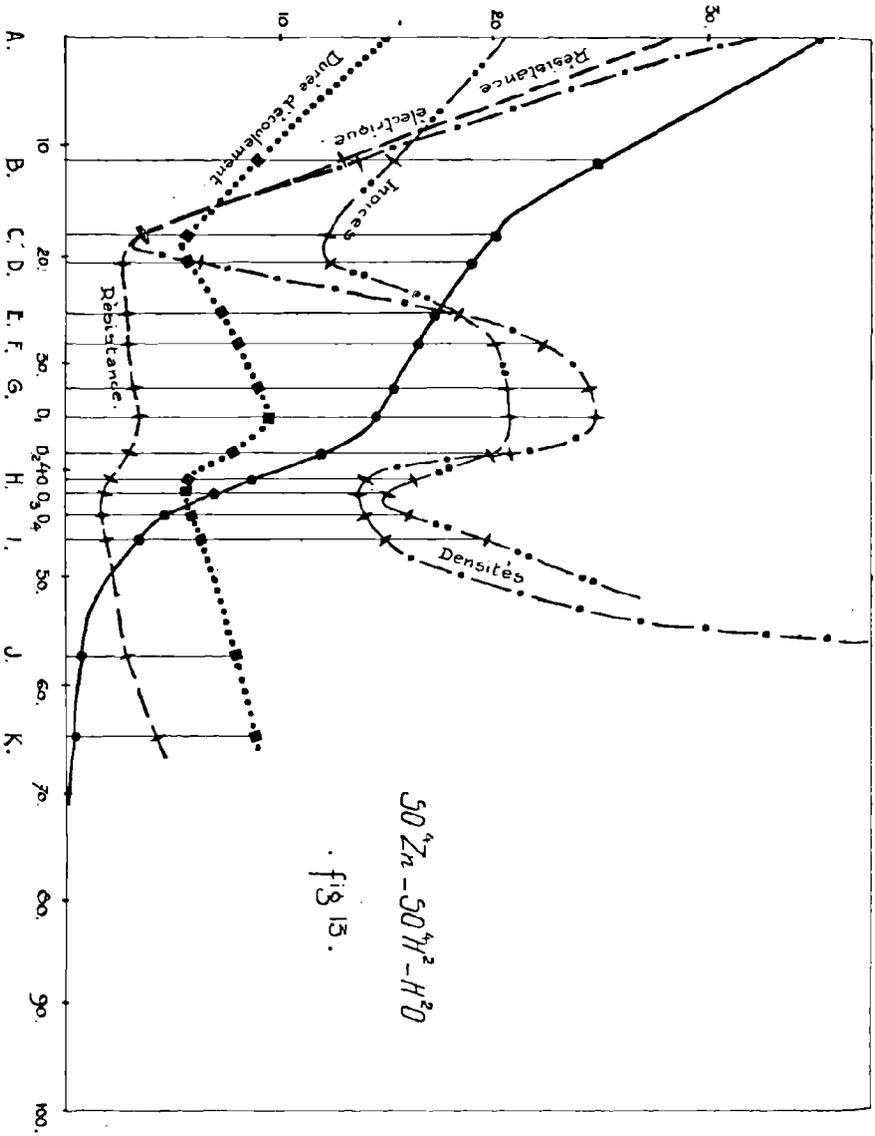
C. — SULFATE DE ZINC

Résultats à 19°

SOLUTION	x =	y =	z =	d =	NATURE DE LA PHASE SOLIDE
A	0,0	35,48	64,52	1,4453	SO ⁴ Zn, 7H ² O
B	11,17	24,94	63,89	1,3962	»
C	17,95	20,36	61,69	1,3733	»
D	20,40	19,12	60,48	1,3808	SO ⁴ Zn, 6H ² O
E	25,12	17,15	57,93	1,4105	»
F	27,92	16,36	55,72	1,4192	»
G	32,07	15,24	52,69	1,4265	»
H	40,70	8,84	50,46	1,4004	SO ⁴ Zn, 2H ² O
I	46,30	3,35	50,34	1,4022	SO ⁴ Zn, H ² O
J	57,64	0,52	41,94	1,5978	»
K	64,7	0,3	35,0	1,6643	SO ⁴ Zn

Les états B, C, D, E, F, G, H, I, J, K ont été réalisés en versant des quantités croissantes d'acide sulfurique dans une même quantité initiale de solution saturée de SO⁴Zn.

L'allure générale de la courbe est un peu différente de celle de MONTEMARTINI et LOSANNA (3); elle est presque parallèle à celle que l'on déduit des expériences de AGDE et SCHIMMEL (15), qui ont étudié le mélange ternaire à une température de 12° et jusqu'à des teneurs en acide de l'ordre de 36 %.



Pour resserrer les intervalles dans lesquels se placent les points de transition entre le sulfate hexahydraté et le bihydrate d'une part, entre le bihydrate et le monohydrate d'autre part, j'ai dissous du sulfate SO^4Zn , $7\text{H}^2\text{O}$ dans des mixtes d'acide sulfurique et d'eau. Au bout de huit jours, l'équilibre était réalisé. Les résultats ont été les suivants :

SOLUTION	x =	y =	z =	d =	PHASE SOLIDE
0_1	34,90	14,21	50,89	1,4270	SO^4Zn , $6\text{H}^2\text{O}$
0_2	38,45	12,07	49,47	1,4144	SO^4Zn , $2\text{H}^2\text{O}$
0_3	41,88	7,15	50,97	1,4010	»
0_4	44,17	4,4	51,43	1,4067	SOZn , H^2O

Les abscisses des différents points de transition entre les différents hydrates en équilibre avec les phases solides sont :

T_{7-6} entre SO^4Zn , $7\text{H}^2\text{O}$ et SO^4Zn , $6\text{H}^2\text{O}$ $x = 19$;
 T_{6-2} » SO^4Zn , $6\text{H}^2\text{O}$ et SO^4Zn , $2\text{H}^2\text{O}$ $x = 36,5$;
 T_{2-1} » SO^4Zn , $2\text{H}^2\text{O}$ et SO^4Zn , H^2O $x = 43$.

Les coordonnées successives des points A, B, C, D, E, dans le diagramme (p , q) sont :

	A	B	C	D	E
p	0,	0,74	1,45	1,75	2,81
q	16,30	22,96	27,16	28,35	30,53

Remarque 1. — Le sel qui précipite en premier lieu, lorsqu'on verse de l'acide sulfurique dans une solution saturée de SO^4Zn , est le sulfate monohydraté; ce dernier se transforme petit à petit, si la teneur en acide sulfurique de la phase liquide qui le baigne n'est pas celle qui correspond à la stabilité du monohydrate.

Selon cette teneur, il s'hydratera, soit en heptahydrate, soit en hexahydrate — ou il se déshydratera en sulfate anhydre.

La transformation peut demander deux semaines au maximum pour s'accomplir.

Remarque 2. — Je n'ai pas obtenu, même en mettant du sulfate anhydre dans de l'acide à 93 %, de sulfate acide, bien que la littérature chimique signale les sels suivants :

$\text{SO}^4\text{Zn}, \text{SO}^4\text{H}^2$: MATIGNON (16);

$\text{SO}^4\text{Zn}, \text{SO}^4\text{H}^2, 8\text{H}^2\text{O}$: KOBELL (17);

$\text{SO}^4\text{Zn}, 3\text{SO}^4\text{H}^2$: HOFFMANN (18).

J'ai obtenu le premier de ces sels [$\text{SO}^4\text{Zn}, \text{SO}^4\text{H}^2$], en dissolvant à chaud (150°C.) du sulfate anhydre dans de l'acide à 93 %. Par refroidissement, il se dépose de longues aiguilles soyeuses répondant à la formule [$\text{SO}^4\text{Zn}; 1,12 \text{SO}^4\text{H}^2$]. J'ai admis cependant que c'était le sel [$\text{SO}^4\text{Zn}, \text{SO}^4\text{H}^2$], étant donné qu'il m'était impossible de le laver à l'alcool sans obtenir une décomposition plus ou moins poussée, se traduisant par une espèce d'effervescence.

Ce sel se décompose spontanément à l'air, en laissant suinter l'acide sulfurique en quelques minutes. On peut le conserver longtemps à froid en le laissant immergé dans son bain d'acide concentré.

Remarque 3. — Analyse des différentes phases solides :

SOLU- TION	FORMULE ADOPTÉE	COMPOSITION			
		CALCULÉE		TROUVÉE	
		SO ⁴ Zn %	H ² O %	SO ⁴ Zn %	H ² O %
A	SO ⁴ Zn, 7H ² O	56,15	43,84	56,10	43,90
B	»	»	»	56,07	43,93
C	»	»	»	55,98	44,02
D	SO ⁴ Zn, 6H ² O	59,91	40,08	59,90	40,10
E	»	»	»	59,91	40,09
F	»	»	»	59,88	40,12
G	»	»	»	59,92	40,08
O ₁	»	»	»	59,91	40,09
O ₂	SO ⁴ Zn, 2H ² O	81,76	19,23	81,67	19,33
H	»	»	»	81,66	19,34
O ₃	»	»	»	81,69	19,31
O ₄	SO ⁴ Zn, H ² O	89,96	10,03	89,75	10,25
I	»	»	»	89,77	10,23
J	»	»	»	89,68	10,32
K	SO ⁴ Zn	100,	0,	98,9	1,1

Le tableau ci-dessous donne les valeurs de la densité, l'indice de réfraction, la résistance électrique et la durée d'écoulement au tube viscosimétrique Baume de constante $K = 0,000.440$.

SOLU- TION	$x =$	$d =$	$n =$	$R =$	DURÉE D'ÉCOULEMENT
A	0,	1,4453	1,4025	28,0	148,4
B	11,17	1,3962	1,3950	12,4	91,0
C	17,95	1,3733	1,3923	3,3	57,6
D	20,40	1,3808	1,3933	2,5	58,8
E	25,12	1,4106	1,3980	2,8	72,0
F	27,92	1,4192	1,4005	3,0	78,4
G	32,07	1,4265	1,4020	3,3	86,0
O ₁	34,90	1,4270	1,4025	»	»
O ₂	38,45	1,4144	1,4005	»	»
H	40,70	1,4004	1,3960	2,0	59,0
O ₃	41,88	1,4010	1,3950	»	»
O ₄	44,17	1,4067	1,3958	»	»
I	46,30	1,4022	1,3995	1,8	64,2
J	57,64	1,5978	1,4172	2,8	77,4
K	64,7	1,6643	»	4,3	83,6

Comme on le voit sur le diagramme, les courbes représentatives des différentes propriétés physiques présentent des changements d'allure très nets (minima et maxima) accompagnant ceux de la courbe de solubilité.

D. — SULFATE DE CADMIUM

Résultats à $t = 16^\circ$

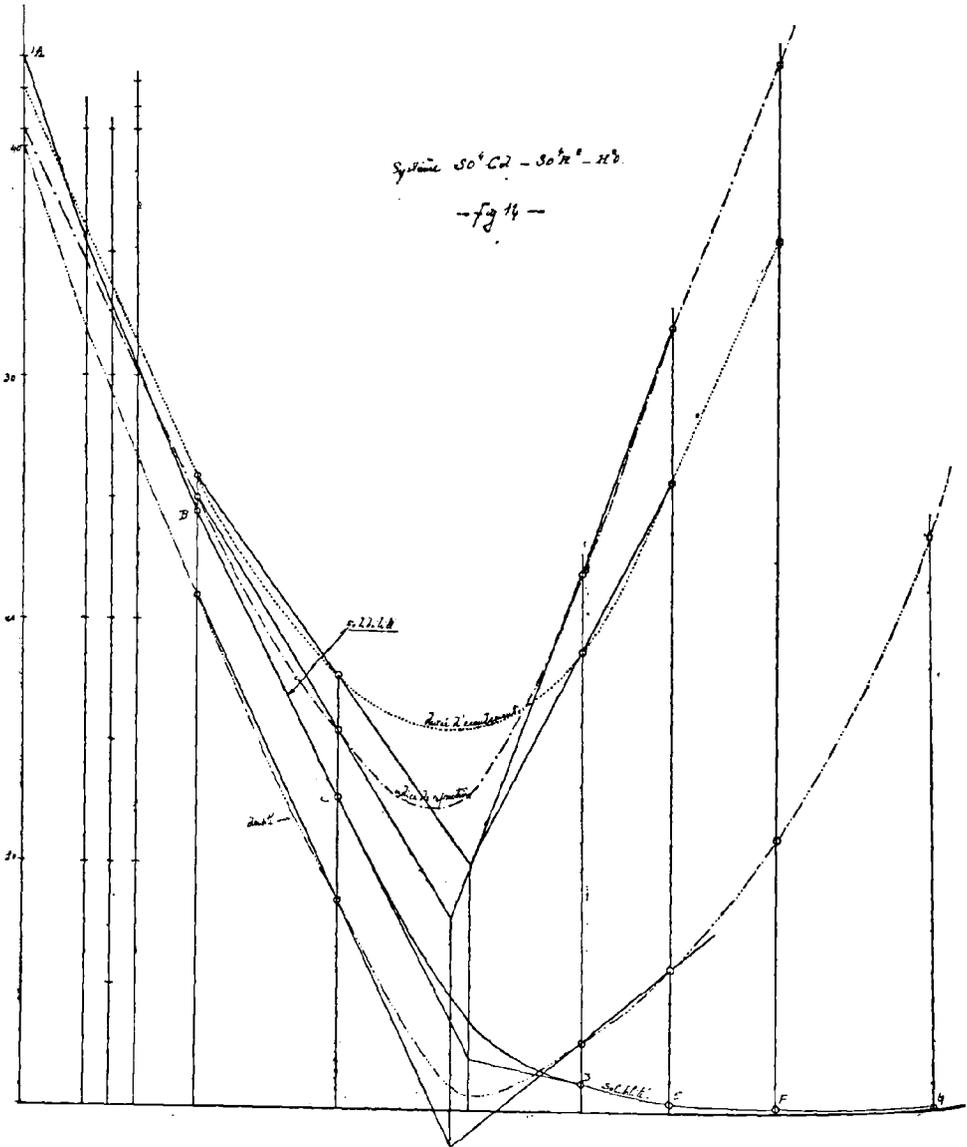
SOLU- TION	x =	y =	z =	d =	NATURE DE LA PHASE SOLIDE
A	0,	43,17	66,83	1,6160	SO ⁴ Cd, 8/3 H ² O
B	14,26	24,50	61,25	1,4596	»
C	25,78	12,80	61,40	1,3783	»
D	45,75	1,08	53,17	1,3889	SO ⁴ Cd, H ² O
E	53,71	0,39	45,90	1,4593	»
F	61,40	0,24	38,36	1,5565	»
G	75,00	traces	25,	»	SO ⁴ Cd

Les points ci-dessus ont été obtenus en versant des quantités croissantes d'acide sulfurique dans une même quantité initiale de solution aqueuse saturée de SO⁴Cd.

En dissolvant le sulfate hydraté SO⁴Cd, 8/3 H²O jusqu'à saturation dans différents mixtes d'acide sulfurique et eau à 20° et en abandonnant les flacons à 16° pendant deux mois, j'ai obtenu les états d'équilibre suivants:

SOLU- TION	x =	y =	z =	NATURE DE LA PHASE SOLIDE
O ₁	19,72	18,38	61,90	SO ⁴ Cd, 8/3 H ² O
O ₂	41,40	2,01	56,59	SO ⁴ Cd, H ² O
O ₃	62,85	0,24	36,91	SO ⁴ Cd, H ² O

Le sel en excès dans les flacons O₂ et O₃ s'est lentement transformé en monohydrate.



Remarque 1. — Analyse des cristaux solides, après essorage et lavage à l'alcool.

PHASE SOLIDE	FORMULE ADOPTÉE	COMPOSITION			
		CALCULÉE		TROUVÉE	
		so ⁺ cd %	H ² O %	so ⁺ cd %	HO %
A	SO ⁺ Cd, 8/3 H ² O	83,2	16,8	83,	17,
B	»	»	»	82,8	17,2
O ₁	»	»	»	83,	17,
C	»	»	»	82,72	17,18
O ₂	SO ⁺ Cd, H ² O	92,03	7,96	91,44	8,56
D	»	»	»	91,53	8,47
E	»	»	»	91,54	8,46
F	»	»	»	91,47	8,53
O ₃	»	»	»	91,40	8,60
G	SO ⁺ Cd	100,	0,	98,6	

Remarque 2. — Les points de transition entre les diverses phases solides ont pour abscisses successives :

$T_{8/3-1}^s$ entre SO⁺Cd, 8/3 H²O et SO⁺Cd, H²O $x = 37,5$;
en effet :

$$\text{pour } x = 34,10; y = 4,92; d = 1,3562 \\ n = 1,3825$$

on a encore, comme sel solide, SO⁺Cd, 8/3 H²O;

$$\text{pour } x = 39,96; y = 2,17; d = 1,3680 \\ n = 1,3860$$

on a, comme sel solide, SO⁺Cd, H²O.

T_{1-0} entre SO⁺Cd, H²O et SO⁺Cd $66 < x < 71$;

pour $x = 66,25; y = 0,12$
le sel stable est SO⁺Cd, H²O;

pour $x = 70,87; y = 0,06$
le sel stable est SO⁺Cd.

Remarque 3. — Les coordonnées successives (p , q) des points A, B, C, D, sont:

	A	B	C	D
p	0,	1,23	4,28	90,01
q	17,92	28,94	55,53	570,00

Remarque 4. — Je n'ai pas trouvé, dans les conditions de l'expérience, de sulfate acide de cadmium : cela confirme les résultats de *Engel* (19).

Malignon (16) ayant décrit le sulfate acide SO^+Cd , $5/2 \text{SO}^+\text{H}^2$, j'ai essayé de préparer ce sel en dissolvant, comme l'indique cet auteur, du sulfate de cadmium anhydre dans de l'acide sulfurique concentré et bouillant. Par refroidissement, il se dépose de longues aiguilles soyeuses.

L'analyse de ces aiguilles m'a donné les résultats suivants :

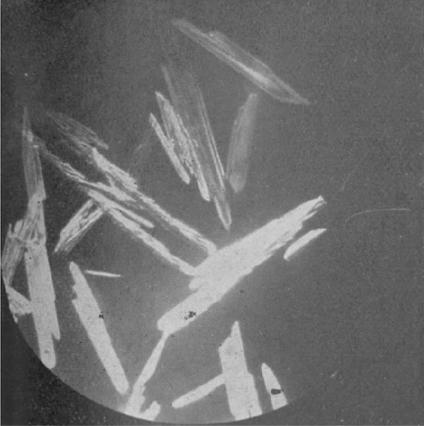
SO^+Cd grammes pour % de précipité : 52,15
 51,87
 52,12

ce qui correspond à la formule $[\text{SO}^+\text{Cd}, 2\text{SO}^+\text{H}^2]$ (où le pourcentage SO^+Cd est 51,72) et non à la formule SO^+Cd , $5/2 \text{SO}^+\text{H}^2$ ($\text{SO}^+\text{Cd} \% = 46,15$).

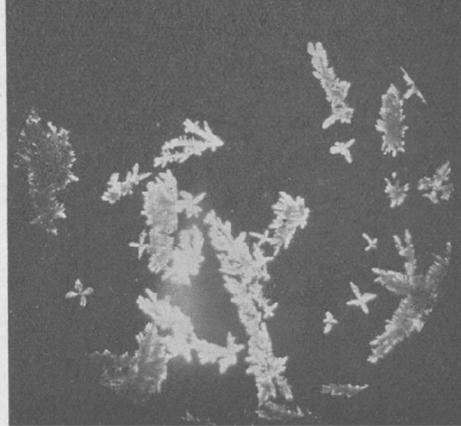
Le sulfate acide $[\text{SO}^+\text{Cd}, 2\text{SO}^+\text{H}^2]$ peut subsister à froid plusieurs mois au moins à condition de baigner dans une liqueur acide de teneur x % en acide, supérieure à 89 %.

Abandonné à l'air, à température ordinaire (17°), il se décompose rapidement en SO^+Cd anhydre, en laissant suintier son acide sulfurique.

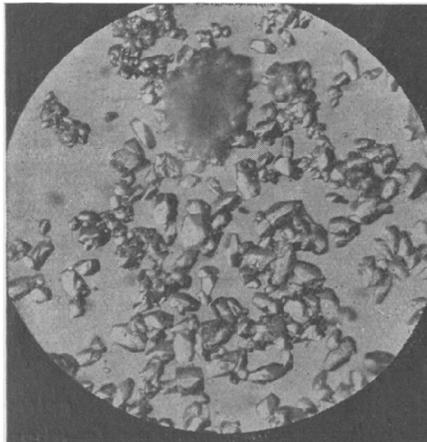
Cette décomposition s'effectue en deux heures environ, on peut la suivre au microscope; on trouvera ci-dessous les photographies de certaines de ces aiguilles et des produits de leur décomposition au bout d'une heure et de deux heures.



Sulfate acide de Cadmium.



Le même après une heure.



Après deux heures. Sulfate neutre de Cadmium.

Le tableau ci-dessous donne les valeurs de la densité, l'indice de réfraction, la résistance électrique et la viscosité :

SOLUTION	$x =$	$d =$	$n =$	$R =$	DURÉE D'ÉCOULEMENT
A	0,	1,6160	1,4140	23,2	118,
B	14,26	1,4596	1,3950	9,4	82,4
C	25,78	1,3783	1,3855	1,4	57,
D	45,75	1,3889	1,3920	1,1	45,8
E	53,71	1,4593	1,4021	1,4	51,6
F	61,40	1,5565	1,4128	1,7	62,4
G	75,	»	1,4460	2,1	81,0

Comme on le voit sur l'épure, toutes les courbes des propriétés physiques présentent un minimum net pour une abscisse voisine de 37,5 : celle du premier point de transition.

Par contre, elles ne présentent aucune particularité sensible aux environs de l'abscisse du second point de transition. Cela tient, sans nul doute, à ce que la teneur y en SO^4Cd est très faible (0,24 % au maximum) et que dans ces conditions, les propriétés physiques ont des valeurs très voisines de celles du mixte acide sulfurique et eau.

Remarque. — Je remarque enfin que l'expérience m'a montré que, quelle que soit la quantité d'acide ajoutée à la solution aqueuse saturée de sulfate de cadmium, le sel qui précipite en *premier lieu* est le sulfate *monohydraté* SO^4Cd , H^2O .

La précipitation est immédiate, et, selon l'abscisse x à laquelle on se trouve amené par la quantité d'acide que l'on a ajoutée, SO^4Cd , H^2O restera invariant ou se transformera lentement en sel anhydre ($x > 70$ environ) ou en SO^4Cd , $8/3 \text{H}^2\text{O}$ ($x < 37,5$ environ). Dans ce dernier cas, on voit même les cristaux croître lentement aux

dépens de la poudre microscristalline sous laquelle se présente le monohydrate.

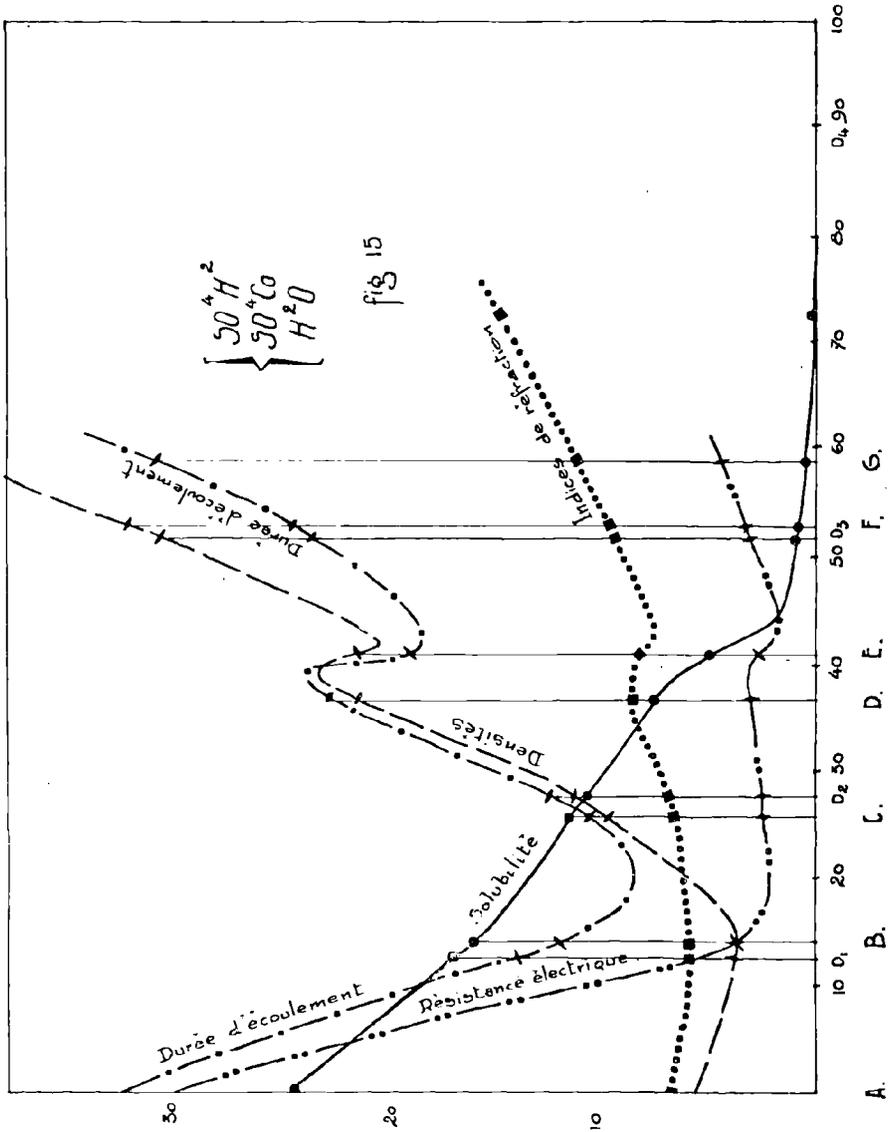
Ce sel, le monohydrate, a déjà été trouvé par *Von Hauer* (20), comme premier produit de l'attaque par l'acide sulfurique du métal pur, de l'oxyde ou du carbonate.

E. — SULFATE DE COBALT

Résultats à $t = 17^{\circ}$

SOLUTION	x	y	z	d	NATURE DE LA PHASE SOLIDE
A	0,	24,48	75,52	1,2894	SO ⁺ Co, 7H ² O
B	14,00	15,70	70,30	1,2797	»
C	25,81	11,37	62,92	1,3103	SO ⁺ Co, 6H ² O
D	36,48	7,63	55,89	1,3688	»
E	40,75	5,05	54,20	1,3622	SO ⁺ Co, 2H ² O
F	52,63	0,89	46,48	1,4206	SO ⁺ Co, H ² O
G	59,00	0,20	40,80	1,4794	»
H	72,52	0,04	27,44	1,6347	SO ⁺ Co

Les points ci-dessus ont été obtenus en versant des quantités croissantes d'acide sulfurique dans une même quantité initiale de solution aqueuse saturée de SO⁺Co.



En dissolvant du sulfate heptahydraté jusqu'à saturation dans différents mixtes d'acide sulfurique et eau à 20° et en abandonnant à 17° pendant deux mois, j'ai obtenu les états d'équilibre suivants :

SOLUTION	x	y	z	NATURE DE LA PHASE SOLIDE
O ₁	12,39	14,98	72,63	SO ⁺ Co, 7H ² O
O ₂	27,42	10,57	62,01	SO ⁺ Co, 6H ² O
O ₃	51,6	0,9	47,50	SO ⁺ Co, H ² O
O ₄	89,0	traces	11,	SO ⁺ Co

Remarque 1. — Analyse des cristaux solides, après essorage et lavage à l'alcool.

PHASE SOLIDE	FORMULE ADOPTÉE	COMPOSITION			
		CALCULÉE		TROUVÉE	
		SO ⁺ CO %	H ² O %	O ⁺ CO %	H ² O %
A	SO ⁺ Co, 7H ² O	55,31	44,68	55,2	44,8
O ₁	»	»	»	55,1	44,9
B	»	»	»	55,1	44,9
C	SO ⁺ Co, 6H ² O	59,99	40,	59,85	40,15
O ₂	»	»	»	59,84	40,16
D	»	»	»	59,82	40,18
E	SO ⁺ Co, 2H ² O	81,24	18,75	81,02	18,98
O ₃	SO ⁺ Co, H ² O	89,65	10,34	88,97	11,03
F	»	»	»	89,04	10,96
G	»	»	»	89,2	10,8
H	SO ⁺ Co	100,	0,	99,1	»
O ₄	»	»	»	98,7	»

Remarque 2. — Les abscisses successives des points de transition sont :

T_{7-6} entre $SO^+Co, 7H^2O$ et $SO^+Co, 6H^2O$ $x = 15 \%$;
en effet :

pour $x = 14,57$ ($y = 15,36$)

la phase solide est encore $SO^+Co, 7H^2O$;

pour $x = 15,24$ ($y = 14,88$)

la phase solide est $SO^+Co, 6H^2O$;

T_{6-2} entre $SO^+Co, 6H^2O$ et $SO^+Co, 2H^2O$ $x = 39 \%$:

pour $x = 38,44$ ($y =$ non dosé)

la phase solide est $SO^+Co, 6H^2O$;

pour $x = 39,58$ ($y = 7,04$)

la phase solide est $SO^+Co, 2H^2O$;

T_{2-1} entre $SO^+Co, 2H^2O$ et SO^+Co, H^2O :

$$42,05 < x < 43,8$$

T_{1-0} entre SO^+Co, H^2O et SO^+Co :

$$64, < x < 66,7$$

Remarque 3. — Les coordonnées successives (p, q) des points A, B, C, D, E, sont :

	A	B	C	D	E
p	0,	1,42	3,60	7,61	12,84
q	26,7	38,8	47,9	63,5	93,0

Remarque 4. — MONTEMARTINI et LOSANA (3) annoncent avoir isolé, pour des teneurs en acide supérieures à $x = 85 \%$, le sulfate acide (SO^+Co, SO^+H^2) à la température de $12^{\circ}5$.

Je n'ai pas obtenu ce sel dans les expériences usuelles.

Je ne l'ai même pas obtenu en mettant en contact du sulfate de cobalt anhydre (déshydraté soit par la cha-

leur, soit par action de l'acide sulfurique seul et de l'acide sulfurique à 93 %.

Il ne m'a été possible de l'avoir qu'en opérant comme pour le sulfate de cadmium acide : c'est-à-dire en dissolvant du sulfate de cobalt anhydre dans de l'acide sulfurique à 93 %, à la température de 150° environ. Par refroidissement, on a de belles paillettes rosées répondant sensiblement à la formule $[\text{SO}^+\text{Co}, \text{SO}^+\text{H}^2]$ ainsi que l'indique l'analyse :

	CALCULÉ	TROUVÉ
SO ⁺ Co	61,4	59,6
SO ⁺ H ²	39,5	40,4

Ce sel est instable à froid (19°) s'il n'est pas maintenu dans son bain d'acide sulfurique concentré. A l'air, il se décompose rapidement en laissant suinter son acide sulfurique.

Le tableau ci-dessous donne les valeurs de la densité, l'indice de réfraction, la résistance et la viscosité.

SOLUTION	x	d =	n =	R =	η =	DURÉE D'ÉCOULEMENT
A	0,	1,2894	1,3840	30,	0,4580	80,6
B	14,00	1,2797	1,3808	3,5	0,3123	44,6
C	25,81	1,3103	1,3845	2,4	0,3420	40,8
D	36,48	1,3688	1,3915	3,0	0,3865	64,2
E	40,75	1,3662	1,3913	2,8	0,3515	58,4
F	52,63	1,4206	1,3985	3,1	0,4252	68,0
G	59,00	1,4794	1,4060	4,3	0,5306	81,4
H	72,52	1,6347	1,4230	»	0,6415	89,2

Résultats à 35°5 C.

SOLU- TION	x =	y =	z =	d =	PHASE SOLIDE
A	0,	31,05	68,95	1,3759	SO ⁺ Co, 7H ² O
B	10,95	24,06	64,49	1,3649	»
C	21,50	18,87	59,63	1,3793	SO ⁺ Co, 6H ² O
D	31,37	15,33	53,30	1,4257	»
E	40,57	5,43	54,0	1,3666	SO ⁺ Co, 2H ² O
F	52,40	0,9	46,7	1,4029	SO ⁺ Co, H ² O
G	59,30	0,25	40,45	1,4601	»
H	72,80	0,05	29,15	1,6234	SO ⁺ Co

Valeur des coordonnées (p , q) des points A, B, C, D et E :

	A	B	C	D	E
p	0,	0,73	2,20	3,53	11,81
q	18,72	22,88	27,20	29,93	85,59

F. — SULFATE DE NICKEL

I. — Résultats à 19°

SOLU- TION	x =	y =	z =	d =	NATURE DE LA PHASE SOLIDE
A	0,	26,84	73,16	1,3449	SO ⁴ Ni, 7H ² O
B	13,43	20,11	66,46	1,3193	»
C	29,18	11,44	59,38	1,3263	SO ⁴ Ni, 6H ² O
D	37,67	6,07	56,26	1,3362	»
E	43,57	7,57	48,96	1,4264	SO ⁴ Ni, 4H ² O
O ₁	45,60	9,66	44,74	1,4734	»
F	46,45	9,20	44,35	1,5202	SO ⁴ Ni, 2H ² O
G	69,00	4,63	36,37	1,6264	»
O ₂	67,03	2,01	30,96	1,6746	»
H	74,34	0,6	25,06	1,6738	SO ⁴ Ni, H ² O
I	89,97	traces	10,03	»	SO ⁴ Ni

Les états B, C, D, E, F, G, H, I, ont été obtenus en versant des quantités croissantes d'acide sulfurique dans une même quantité initiale de solution saturée de SO⁴Ni.

Les états O₁ et O₂ ont été obtenus en ajoutant de l'acide sulfurique aux solutions filtrées E et F en présence d'un excès initial de sulfate de nickel heptahydraté.

La courbe de solubilité présente une branche croissante (arc DE O₁) correspondant à l'équilibre avec le quadrihydrate.

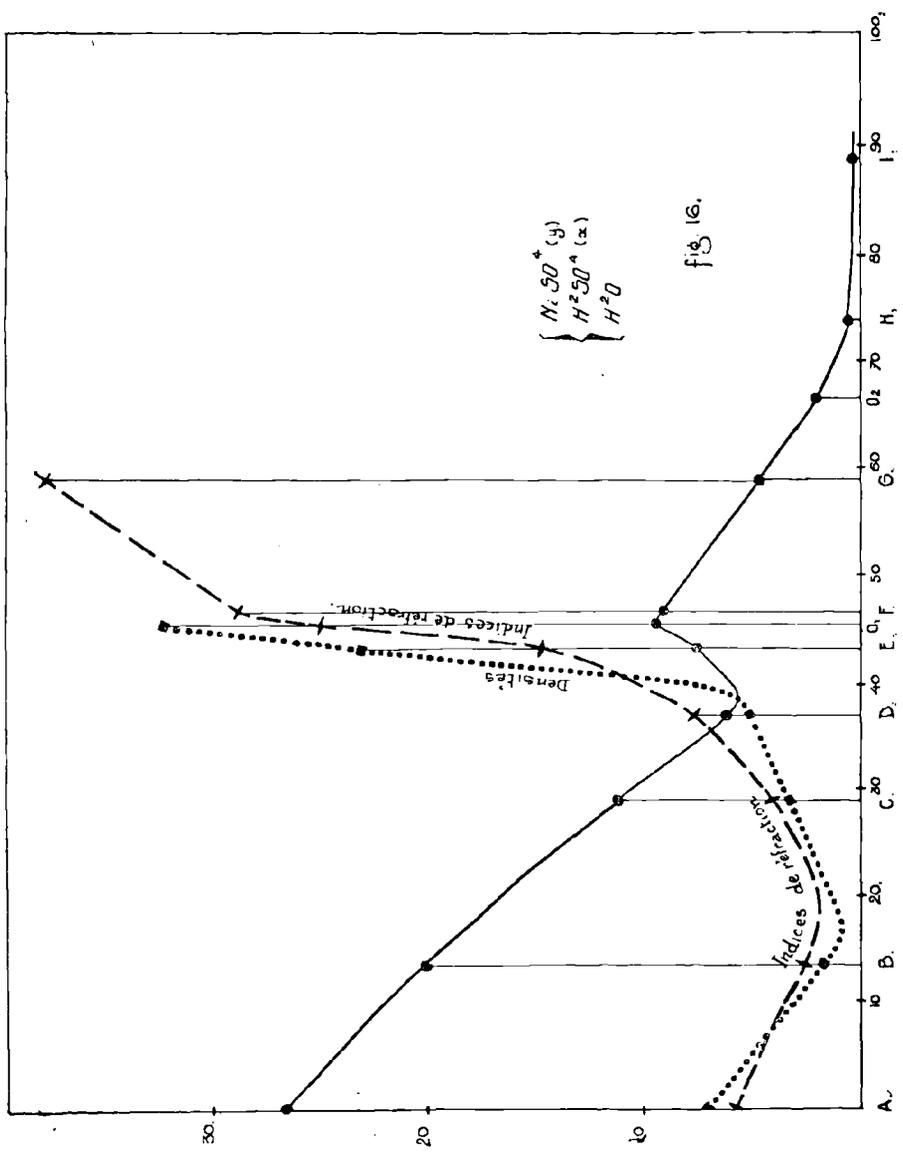


fig. 16.

Cette particularité a échappé à MONTEMARTINI et LOSANA (3), qui n'ont vraisemblablement pas attendu assez longtemps pour que les équilibres fussent réalisés.

En effet, contrairement à ce qui se passe pour les équilibres entre SO^4H^2 , SO^4Co et H^2O , dans le cas du sulfate de nickel, il faut un temps très long pour que l'équilibre s'établisse. Sans agitation des flacons, l'équilibre demande à 19° près d'un mois à s'établir. Avec agitation, cette durée est ramenée à trois jours.

Mes résultats confirment ceux de BRUYN (10) qui indique que l'on obtient le sulfate de nickel quadrihydraté en faisant cristalliser le sulfate dans une solution d'acide sulfurique de densité 1,4, valeur précisément encadrée par celles des solutions D (1,33) à partir de laquelle on cesse d'avoir l'hexahydrate et F (1,52) à partir de laquelle on commence à avoir le bihydrate.

Remarque 1. — Analyse des cristaux solides, après essorage et lavage à l'alcool.

PHASE SOLIDE	FORMULE ADOPTÉE	COMPOSITION			
		CALCULÉE		TROUVÉE	
		SO ⁴ Ni %	H ² O %	SO ⁴ Ni %	H ² O %
A	SO ⁴ Ni, 7H ² O	55,31	44,68	55,01	44,99
B	»	»	»	54,92	45,08
C	SO ⁴ Ni, 6H ² O	59,99	40,00	59,0	41,0
D	»	»	»	58,97	41,03
E	SO ⁴ Ni, 4H ² O	68,21	31,78	67,97	32,03
O ₁	»	»	»	67,84	32,16
F	SO ⁴ Ni, 2H ² O	81,25	18,75	80,07	19,93
G	»	»	»	80,05	19,95
O ₂	»	»	»	79,88	20,12
H	SO ⁴ Ni, H ² O	89,65	10,34	88,17	11,83
I	SO ⁴ Ni	100,	0,	98,86	1,14

Remarque 2. — Les points de transition entre les phases solides successives ont pour abscisses :

T₇₋₆ entre SO⁴Ni, 7H²O et SO⁴Ni, 6H²O $x = 19$ environ :

$$O_3 x = 18,20 (y = 17,08)$$

sel solide = heptahydrate;

$$O^4 x = 20,37 (y = 16,14)$$

sel solide = hexahydrate.

T₆₋₄ entre SO⁴Ni, 6H²O et SO⁴Ni, 4H²O $x = 39$ environ.

$$D x = 37,67 (y = 6,07)$$

sel solide = hexahydrate;

$$O_6 x = 40,34 (y = 5,62)$$

sel solide = quadrihydrate.

T₄₋₂ entre SO⁴Ni, 4H²O et SO⁴Ni, 2H²O $x = 46$ environ :

$$O_1 x = 45,60 (y = 9,66)$$

sel solide = quadrihydrate;

$$O_2 x = 46,45 (y = 9,20)$$

sel solide = bihydrate.

T₂₋₁ entre SO⁴Ni, 2H²O et SO⁴Ni, H²O $x = 70$ environ :

O₇ $x = 68,02$ ($y = 0,7$): bihydrate ;

O₈ $x = 71,44$ ($y = 0,58$): monohydrate.

Le point de transition entre le monohydrate et le sulfate anhydre est entre 76 et 80.

Remarque 3. — Les coordonnées successives (p , q) des points A, B, C, D, E, sont:

	A	B	C	D	E
p	0,	1,05	4,02	9,79	90,85
q	23,42	28,40	44,60	79,65	55,58

Remarque 4. — L'hexahydrate SO⁴Ni, 6H²O est bleu, tandis que les autres cristaux sont verts.

Le vert est foncé pour les sulfates à 7 et 4 molécules d'eau, et pomme pour les sels à 2,1 et 0 molécules d'eau de cristallisation.

Les cristaux des dihydrate, monohydrate et sulfate anhydre sont microcristallins.

Le tableau ci-dessous donne les valeurs de la densité, l'indice de réfraction, la résistance électrique et la durée d'écoulement au viscosimètre Baume :

SOLUTION	$x =$	$d =$	$n =$	$R =$	DURÉE D'ÉCOULEMENT
A	0,	1,3449	1,3910	26,0	271,8
B	13,43	1,3193	1,3865	7,8	179,
C	29,18	1,3263	1,3885	2,9	157,8
D	37,67	1,3362	1,3925	2,4	174,
E	43,57	1,4264	1,3990	2,7	207,
O ₁	45,60	1,4734	1,4100	3,1	246,
F	46,45	1,5202	1,4140	3,9	294,
G	59,00	1,6264	1,4240	5,6	484
O ₂	67,03	1,6746	1,4315	8,2	612,
H	74,34	1,6738	1,4300	9,00	
I	89,97		1,4347		

Comme on le voit sur le diagramme, toutes les courbes représentatives présentent des changements d'allure au voisinage des abscisses des points de transition des sels solides.

Remarque. — J'ai vérifié que, dans la précipitation cristalline, lorsqu'on ajoute de l'acide sulfurique à une solution de SO^*Ni dans l'eau, le sel qui précipite en premier lieu est le monohydrate $\text{SO}^*\text{Ni}, \text{H}^2\text{O}$.

II. — *Résultats à 35°5*

SOLUTION	x =	y =	z =	d =	PHASE SOLIDE
A'	0,	30,50	69,50	1,3632	$\text{SO}^*\text{Ni}, 6\text{H}^2\text{O}$
B'	11,90	24,55	63,45	1,3711	»
C'	25,40	18,05	52,55	1,3822	»
D'	32,34	13,82	53,84	1,3904	»
E'	36,55	17,40	46,05	1,4681	$\text{SO}^*\text{Ni}, 4\text{H}^2\text{O}$
F'	42,37	17,25	40,38	1,5657	$\text{SO}^*\text{Ni}, 2\text{H}^2\text{O}$
G'	53,15	12,36	34,49	1,6416	»
O'	63,17	6,96	29,87	1,6745	$\text{SO}^*\text{Ni}, \text{H}^2\text{O}$
H'	73,44	1,67	24,89	1,6745	»
I'	89,9	0,7	9,4	»	SO^*Ni

Les phases solides en équilibre avec les phases liquides sont constituées par les mêmes hydrates que dans le cas des équilibres à 19°, seul l'heptahydrate ne figurant pas.

G. — SULFATE DE CUIVRE

Résultats à 18° C.

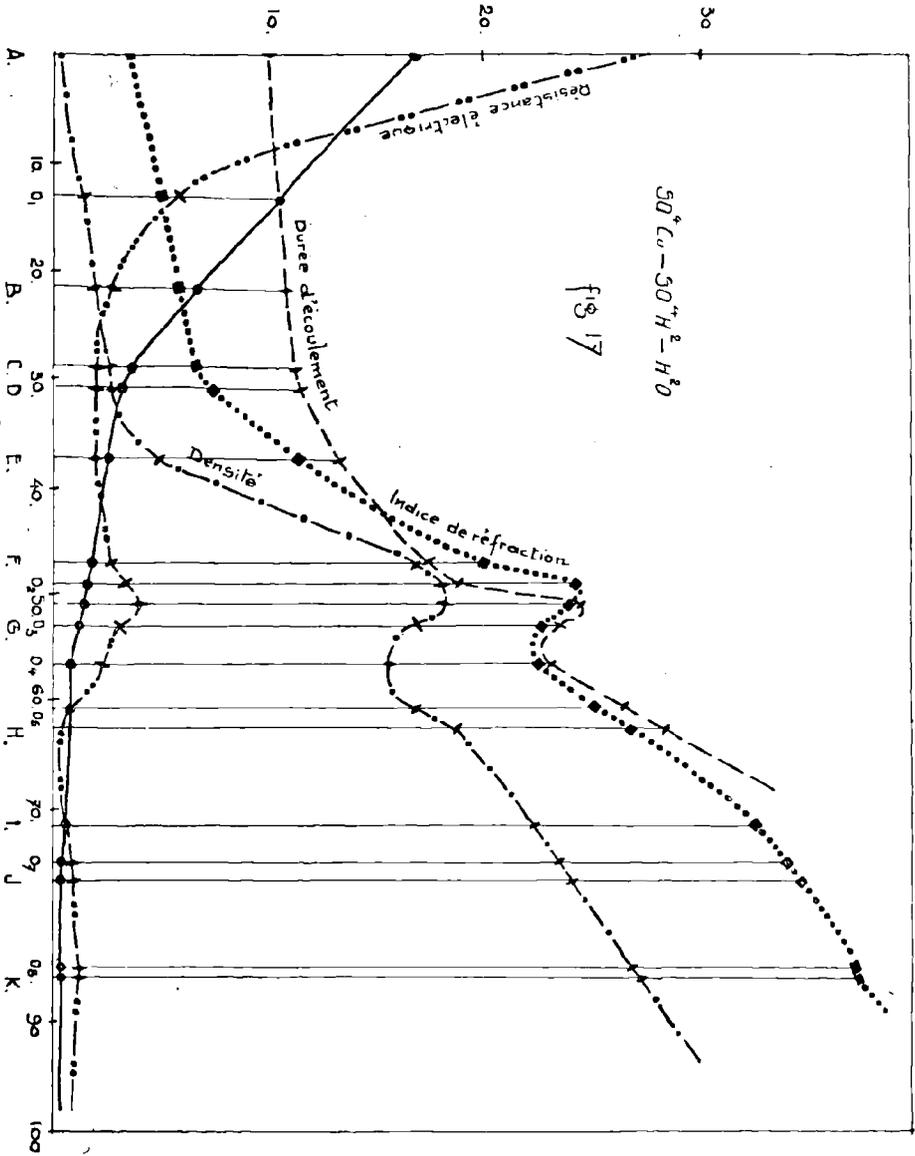
SOLUTION	$x =$	$y =$	$z =$	$d =$	NATURE DE LA PHASE SOLIDE
A	0,	16,80	83,20	1,1831	SO ⁴ Cu, 5H ² O
B	21,40	6,39	72,21	1,2146	»
C	28,97	3,98	67,05	1,2237	»
D	30,66	2,97	66,37	1,2521	»
E	37,70	2,54	59,76	1,3886	»
F	46,71	1,72	51,57	1,5227	»
G	52,71	1,10	46,19	1,4993	SO ⁴ Cu, 3H ² O
H	62,27	0,76	36,97	1,5558	SO ⁴ Cu, H ² O
I	71,16	0,32	28,52	1,5986	»
J	77,01	0,24	22,75	1,6697	»
K	86,18	0,17	14,65	1,7380	SO ⁴ Cu

Les états B, C, D, E, F, G, H, I, J, K ont été réalisés en versant des quantités croissantes d'acide sulfurique dans une même quantité initiale de solution saturée de sulfate de cuivre.

L'allure générale de la courbe est fort peu différente que celles de FOOTE (4) d'une part, et ARCKHOLD (5) d'autre part ont trouvées aux températures de 25° et de 20° C., le premier pour des teneurs en acide s'échelonnant de $x = 0$ à $x = 92,70$, les seconds de $x = 12,46$ à $x = 51,60$.

Comme pour le système ternaire SO⁴Zn, SO⁴H², H²O, pour resserrer les intervalles dans lesquels se placent les points de transition, et pour vérifier que j'étais parvenu à des états d'équilibre, j'ai dissous du sulfate de cuivre pentahydraté SO⁴Cu, 5H²O dans des mixtes d'acide sulfurique et d'eau. Au bout de quinze jours, l'équilibre était réalisé. Les résultats ont été les suivants:

SOLUTION	x =	y =	z =	d =	NATURE DE LA PHASE SOLIDE
O ₁	12,71	10,45	76,84	1,1997	SO ⁴ Cu, 5H ² O
O ₂	48,80	1,59	49,61	1,5447	»
O ₃	50,33	1,33	48,34	1,5483	SO ⁴ Cu, 3 ² HO
O ₄	56,32	0,79	42,89	1,4933	»
O ₅	60,17	0,77	39,05	1,5065	SO ⁴ Cu, H ² O
O ₆	75,60	0,29	26,11	1,6834	»
O ₇	82,4	0,21	17,39	1,7287	»
O ₈	85,7	0,18	14,12	1,7344	SO ⁴ Cu
O ₉	85,9	0,17	13,93	1,7365	»



Les abscisses des différents points de transition entre les différents hydrates en équilibre avec les phases solides sont :

T_{5-3} entre $\text{SO}^4\text{Cu}, 5\text{H}^2\text{O}$ et $\text{SO}^4\text{Cu}, 3\text{H}^2\text{O}$: $x = 49$.

T_{3-1} entre $\text{SO}^4\text{Cu}, 3\text{H}^2\text{O}$ et $\text{SO}^4\text{Cu}, \text{H}^2\text{O}$: $x = 58$.

T_{1-0} entre $\text{SO}^4\text{Cu}, \text{H}^2\text{O}$ et SO^4Cu : $x = 84$.

Les coordonnées successives des points A, B, C, D, E, dans le diagramme (p, q) sont:

	A	B	C	D	E
p	0,	5,44	11,82	16,31	24,16
q	43,85	98,52	173,6	197,0	208,0

Remarque 1. — Lorsqu'on verse une quantité quelconque d'acide sulfurique dans une solution saturée de SO^4Cu dans l'eau, le sel qui précipite dans les premiers instants est le sulfate monohydraté ($\text{SO}^4\text{Cu}, \text{H}^2\text{O}$). Ce dernier, si la quantité d'acide sulfurique ajoutée est convenable, c'est-à-dire si la concentration du liquide est comprise entre 58 % et 84 % en H^2SO^4 , demeurera stable. Sinon, pour des teneurs en acide inférieures à 58 %, il se transformera soit en trihydrate, soit en pentahydrate; pour des teneurs en acide supérieures à 84 %, il se déshydrate et passe à l'état de sulfate anhydre. Ces stabilisations peuvent demander quinze jours environ, à condition d'agiter fréquemment les flacons et remettre constamment en contact avec la solution les cristaux de monohydrate.

Remarque 2. — Je n'ai pas obtenu de sulfate acide de cuivre, même en mettant du sulfate anhydre SO^4Cu dans de l'acide à 93 % et en chauffant aux environs de 140° à 150° . Le sel qui précipite lors du refroidissement est encore du sulfate anhydre.

Remarque 3. — Analyse des différentes phases solides trouvées :

SOLUTION	FORMULE ADOPTÉE	COMPOSITION			
		CALCULÉE		TROUVÉE	
		SO ⁴ H ² %	H ² O %	SO ⁴ H ² %	H ² O %
A	SO ⁴ Cu, 5H ² O	63,93	36,06	63,91	36,09
O ₁	»	»	»	63,89	36,10
B	»	»	»	63,89	36,10
C	»	»	»	63,89	36,10
D	»	»	»	63,87	36,13
E	»	»	»	63,89	36,10
F	»	»	»	63,86	36,14
O ₂	»	»	»	63,87	36,13
O ₃	SO ⁴ Cu, 3H ² O	74,85	25,14	74,77	25,23
G	»	»	»	74,75	25,25
O ₄	»	»	»	74,78	25,22
O ₅	SO ⁴ Cu, H ² O	89,88	10,11	89,81	10,19
H	»	»	»	89,77	10,23
I	»	»	»	89,77	10,23
J	»	»	»	89,80	10,20
K	SO ⁴ Cu	100,	0,	99,17	»

Le tableau ci-dessous donne les valeurs de la densité, l'indice de réfraction, la résistance électrique et la durée d'écoulement :

SOLUTION	$x =$	$d =$	$n =$	$R =$	D'ÉCOULEMENT DUREE
A	0,	1,1831	1,3670	28,	101,2
O ₁	12,71	1,1997	1,3695	5,4	104,0
B	21,40	1,2146	1,3715	2,20	108,0
C	28,97	1,2237	1,3730	1,92	112,8
D	30,66	1,2521	1,3745	1,96	115,8
E	37,70	1,3886	1,3825	2,0	133,0
F	46,71	1,5227	1,4008	2,6	175,2
O ₂	48,80	1,5447	1,4085	3,1	185,2
O ₃	50,33	1,5483	1,4073	3,8	243,6
G	52,71	1,4993	1,4063	3,0	233,2
O ₄	56,32	1,4933	1,4055	1,4	228,0
O ₅	60,17	1,5065	1,4087	0,7	265,4
H	62,27	1,5558	1,4143	0,4	287,0
I	71,16	1,5986	1,4262	0,48	435,2
J	77,01	1,6697	1,4315	0,77	»
K	86,18	1,7380	1,4346	1,0	»

Comme on le voit sur le graphique, la courbe de solubilité et les courbes de variations de propriétés physiques présentent, pour une abscisse d'environ 30, des variations anormales (points quasi anguleux pour la première et les courbes de densité, d'indice et de durée d'écoulement et point minimum pour la résistance électrique. Cependant, il n'y a pas de changement dans la nature de la phase solide en équilibre. De $x = 0$ jusqu'à $x = 49$, le sel en équilibre est le sulfate pentahydraté $SO^4Cu, 5H^2O$.

Ce résultat analogue à celui qui nous avons rencontré dans le cas du sulfate de glucinium est, comme

nous le verrons au Chapitre IV, un peu surprenant. Il était possible que les phases solides fussent constituées par des réseaux différents. J'ai fait faire les diagrammes de rayons X pour les cristaux de la solution B et ceux de la solution E. Ils sont identiques.

CHAPITRE IV

DISCUSSION DES RESULTATS

§ I. — *Les Phases solides en équilibre avec les Phases liquides saturées*

Rassemblons les résultats concernant la nature des phases solides en équilibre avec les phases liquides saturées.

En dehors des sels acides de magnésium existant pour de fortes concentrations en acide sulfurique, nous n'avons normalement obtenu que des sulfates neutres à divers degrés d'hydratation.

Le tableau suivant rapproche les sulfates obtenus dans le cas de nos équilibres, de ceux que fournissent les équilibres en fonction de la température des sels avec les solutions aqueuses.

TABLEAU DES DEGRÉS D'HYDRATATION DES SULFATES NEUTRES

<i>Equilibre avec :</i>				
	Système Ac. Sulfurique		Solution aqueuse en fonction	
	Eau		de la température	
SO ⁴ Gl	4 -	2 -	4 -	
SO ⁴ Mg	7 - 6 -	1 -	7 - 6 -	1 -
SO ⁴ Zn	7 - 6 -	1 - 0 -		7 - 6 - 1 -
SO ⁴ Cd	8/3 - 1 - 0 -		8/3 - 1 -	
SO ⁴ Co	7 - 6 -	1 - 0 -		7 - 6 - 1 -
SO ⁴ Ni	7 - 6 -	4 -	2 - 1 - 0 -	7 - 6 -
SO ⁴ Cu	5 -	3 - 1 - 0 -		5 - 3

Ce rapprochement souligne immédiatement les résultats suivants :

a) Le nombre des hydrates est supérieur dans le cas de l'équilibre avec la phase ternaire que dans celui de l'équilibre avec la solution aqueuse.

b) Comme il fallait s'y attendre, l'action de l'acide sulfurique est plus énergique que celle de la température seule au point de vue de la déshydratation de la phase solide.

En effet, à température ordinaire, l'acide sulfurique nous permet de parvenir, dans cinq cas sur sept, au sel anhydre, *résultat que l'action de la température seule (à 100° C.) ne nous permet pas d'atteindre*. Cette dernière action n'arrive, dans quatre cas sur les sept considérés, qu'au monohydrate, comme terme ultime de déshydratation.

c) Dans le cas du nickel, l'équilibre avec le système ternaire nous donne deux termes intermédiaires d'hydratation : les quadrihydrate et bihydrate, que ne fournit pas l'action de la température dans le cas de l'équilibre de sel avec la solution aqueuse.

§ 2. — *L'allure générale du phénomène de solubilité en corrélation avec la nature du sel en équilibre et les propriétés physiques de la solution.*

La considération de l'ensemble des courbes de solubilité des différents systèmes étudiés montre que :

a) Quatre d'entre elles sont formées de branches constamment descendantes (Zn, Cd, Co et Cu). Les trois autres comportent une portion ascendante (Gl, Mg et Ni).

b) A tout changement d'allure de la courbe de solubilité correspond un changement d'allure des courbes des propriétés physiques étudiées.

Il y a donc corrélation complète entre la solubilité et la nature de la solution.

c) En général, à ces changements correspondent des changements dans la nature des phases solides en équilibre.

Deux cas font exception à cette règle :

α) Pour le sulfate de glucinium, la courbe passe par un minimum aux environs de $x = 53$ % en poids d'acide sulfurique, cependant que l'analyse du sel solide donne toujours ($\text{SO}^4\text{Gl}, 4\text{H}^2\text{O}$) jusqu'à des valeurs de x de 66 %.

β) Pour le sulfate de cuivre, la courbe de solubilité s'infléchit rapidement aux environs de $x = 30$ % d'acide sulfurique, alors que, pour des abscisses inférieures à $x = 48$ %, le sel solide correspond toujours à la formule ($\text{SO}^4\text{Cu}, 5\text{H}^2\text{O}$). Les diagrammes de rayons X des sels en équilibre avec les solutions C et E qui encadrent l'abscisse $x = 30$, sont identiques.

Ces deux changements d'allure et les constances des sels en équilibre ont été déjà rencontrés par les auteurs qui ont fait l'étude des systèmes ternaires avec le sulfate de glucinium et celui de cuivre. [Cf. BRITTON (2); cf. FOOTE (4), AGDE et BARCKHOLD (5)]. Mais ces savants n'ont pas eu leur attention attirée sur ce point.

Notons que la constance dans la nature d'un sel en

équilibre avec une solution dont la composition présente un point singulier, se rencontre quelquefois. Ainsi WIRTH (21), dans l'étude du système $[Al^2 (SO^4)^3, SO^4H^2, H^2O]$, trouve que la solubilité du sulfate d'aluminium commence par croître, passe par un maximum et décroît ensuite pour des teneurs croissantes d'acide sulfurique, alors que, de part et d'autre du maximum, la phase solide en équilibre avec les solutions est $(SO^4)^3 Al^2, 27H^2O$.

Par ailleurs, le fait que les propriétés physiques de la solution (en particulier n et d) accusent une variation concomittante de la variation d'allure de la courbe de solubilité amène à penser que ces changements brusques sont imputables aux ions en solution.

L'interprétation du phénomène pourrait être recherchée dans la formation d'ions métalliques complexes.

Mais les théories modernes des solutions ont montré le peu de créance à accorder à nombre de ces interprétations; il est admis, comme on le sait, que ce sont des variations du coefficient d'activité des ions qui sont responsables de ces « anomalies » de courbes de solubilité.

Je pense que nous pouvons, dans le cas du cuivre tout au moins, reconnaître que ce sont les anions sulfuriques qui jouent un rôle fondamental.

J'exposerai plus loin comment il est vraisemblable d'admettre que le cation réellement existant en solution est le cation hydroxylé $[Cu_+, OH]_+$ tant dans la solution aqueuse du sulfate de cuivre que dans les mélanges ternaires (SO^4H^2, H^2O, SO^4Cu) .

On verra qu'il est fort vraisemblable également que la chute de solubilité des sulfates en solution sulfurique est due à l'« hydrophilie » (1) des anions sulfuriques. Le cation hydrolyxé $[Cu_+, OH]_+$ restant, en première approximation, le même, c'est aux variations d'hydrophilie de l'anion sulfurique que nous relierons les varia-

(1) Je n'hésite pas à utiliser ce terme expressif, dû — sauf erreur, à Max Born,

tions de solubilité du sulfate et celles des propriétés physiques de la solution.

En définitive, si l'on ne saurait dire qu'à tout changement d'allure de la courbe de solubilité du sulfate correspond un changement dans la nature du sel solide en équilibre avec la phase liquide, on peut énoncer cependant la proposition, réciproque, qu'aucun fait n'est venu contredire dans nos recherches.

A tout changement dans la nature du sel en solution correspond un changement dans la nature de la phase liquide - - changement qui se manifeste par des variations anormales de la solubilité et des propriétés physiques.

d) La première branche de courbe de solubilité de tous les sulfates étudiés est presque rectiligne. Sa courbure est, en effet, soit excessivement faible, soit inférieure aux erreurs d'expérience.

Il lui correspond, pour les courbes de propriétés physiques déterminées (densité et indice de réfraction), des branches sensiblement rectilignes elles aussi.

Mais, alors qu'on devait s'attendre à ce que l'adjonction d'acide sulfurique (dont la densité et l'indice de réfraction sont bien supérieurs à ceux des solutions aqueuses saturées des sulfates métalliques) provoque une variation positive de ces deux grandeurs pour x croissant, on remarque que :

d et n commencent par décroître lorsqu'on ajoute de l'acide sulfurique à la solution saturée de sulfate métallique dans six cas sur les sept étudiés. (Seul le cuivre se sépare des autres métaux.)

Nous pensons avoir trouvé l'interprétation de ces phénomènes d'allure paradoxale de la façon suivante :

Le fait que la première portion de la courbe de solubilité est sensiblement rectiligne, amène à penser, *logiquement*, que le phénomène réel est la superposition :

α) d'un phénomène fondamental qui suivrait une loi linéaire;

β) d'un phénomène secondaire, de moindre inten-

sité, qui « perturbe » en quelque sorte la simplicité du phénomène fondamental et provoque les petits écarts avec la loi linéaire.

En première approximation, le phénomène de solubilité peut donc être considéré comme linéaire.

Par conséquent, ainsi que cela résulte de l'étude théorique effectuée au Chapitre II, on peut admettre que *tout se passe comme si* chaque molécule d'acide sulfurique ajoutée avait enlevé le même nombre de molécules d'eau à leur rôle de solvant vis-à-vis du sulfate métallique en solution, puisqu'il précipite une masse de sel en rapport constant avec la masse d'acide ajouté.

On peut donc employer l'expression paradoxale mais très expressive, que voici : l'acide sulfurique a une action déshydratante en solution.

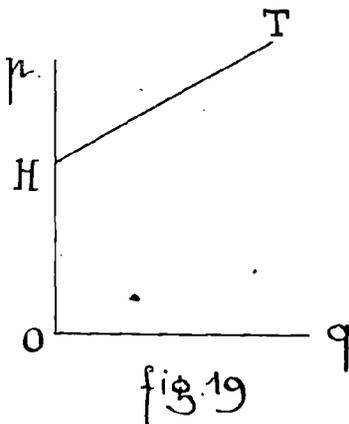
Cette interprétation de la diminution de la solubilité du sulfate en solution sulfurique a déjà été conçue par *Engel* (3) lors de son étude du système $\text{SO}_4\text{Cd} - \text{SO}_4\text{H}_2 - \text{H}_2\text{O}$. Cet auteur avait admis la formation en solution de l'hydrate $\text{SO}_4\text{H}_2, 12\text{H}_2\text{O}$ pour expliquer la quasi linéarité de la loi de précipitation du SO_4Cd .

Nous ne pouvons affirmer qu'ils se forme réellement un hydrate $[\text{SO}_4\text{H}_2, n \text{H}_2\text{O}]$ en solution. En effet, dans aucun des cas étudiés dans ce travail, nous n'avons trouvé de nombres entiers pour n .

Ce nombre, que nous désignerons dans la suite par « degré apparent d'hydratation » de l'acide sulfurique, mesurerait simplement la « moyenne statistique » de molécules d'eau qu'une molécule d'acide sulfurique soustrait à leur rôle de solvant vis-à-vis du sulfate métallique. Le fait que n n'est pas un nombre entier montre qu'il ne saurait s'agir, en solution, de phénomènes d'ordre stoechiométrique.

Calcul du « degré apparent d'hydratation »

Le nombre n est donné facilement par le diagramme (p, q .)



Soit, en effet, MT la première branche de la courbe $q(p)$, correspondant au dépôt de l'hydrate au maximum d'hydratation.

Notre façon de concevoir le rôle de l'acide sulfurique revient à dire que l'eau, pour le système représenté par le point A (p, q), est partagée en deux parties :

1° La première, qui continue à jouer son rôle de solvant par rapport au sulfate métallique, dans les mêmes conditions que si l'acide n'était pas en solution.

2° La seconde, qui ne peut plus jouer le rôle de solvant en question, étant immobilisée par l'acide sulfurique.

Comme nous avons toujours une molécule-gramme de sulfate en solution en A, la première partie sera constituée par q_0 molécules-grammes, représentées sur le diagramme par le segment $PQ = OM$.

La seconde partie de l'eau est alors QA. Rapportée à 1 molécule-gramme d'acide sulfurique, elle est :

$$\frac{QA}{OP} = \frac{q - q_0}{p} = \alpha, \text{ coefficient angulaire de MT.}$$

Une telle hypothèse, aussi hardie dans sa simplicité, va nous interpréter, comme je vais le montrer immédiatement *qualitativement* et *quantitativement*, les variations de densité et d'indice de réfraction des mélanges ternaires étudiés, jusqu'à des teneurs assez fortes (de l'ordre de 40 %) d'acide sulfurique.

Nous allons, au paragraphe suivant, effectuer les calculs nous permettant de prévoir les valeurs de l'indice de réfraction et de la densité des mélanges ternaires à partir de données simples.

Nous aurons ainsi interprété le fait, paradoxal en apparence, de la décroissance initiale dans la plupart des cas, et de la croissance initiale dans le cas du sulfate de cuivre, de ces deux grandeurs.

§ 2. — VÉRIFICATIONS NUMÉRIQUES DE LA THÉORIE.

Si l'hypothèse que les molécules d'acide sulfurique ajoutées ne jouent qu'un simple rôle de déshydratant en solution n'est pas un simple jeu d'écriture, on doit pouvoir considérer, en première approximation, tout au moins, le mélange ternaire A comme un mélange binaire :

— d'une part : d'une certaine quantité de solution aqueuse saturée de sulfate métallique ;

— d'autre part : d'une quantité bien déterminée d'un mixte défini d'acide sulfurique et d'eau.

Pour la portion quasi-rectiligne de la courbe de solubilité, ce mixte doit être le même et sa teneur moléculaire en eau (rapport du nombre de molécules H²O à

1 molécule SO⁴H²) doit être précisément $a = \frac{q - q_0}{p}$.

Nous savons que certaines propriétés physiques de mélanges binaires de liquides (ne donnant pas lieu à

réactions chimiques par leur mélange) sont calculables, avec une assez bonne approximation, à partir des valeurs pour les constituants purs et des proportions de ces constituants entrant dans le mélange. La « règle des mélanges » est une loi linéaire de la forme

$$= \rho_1 \varphi_1 + \rho_2 (1 - \varphi_1)$$

où z_1 et $z_2 = 1 - z_1$ sont les proportions des deux constituants z_1 , z_2 et respectivement les valeurs numériques d'une propriété physique telle que densité ou indice de réfraction du premier constituant, du second et du mélange.

Si donc notre conception est vraisemblable, elle doit nous permettre de calculer *a priori* les valeurs de d et de n pour les points de la première branche de courbe, connaissant les valeurs de la densité et de l'indice de réfraction, d'une part pour la solution aqueuse saturée de sulfate métallique, d'autre part pour le mixte déterminé d'acide sulfurique et d'eau.

Les exemples suivants montrent que ce calcul fournit des valeurs numériques en accord avec les valeurs expérimentales.

SULFATE DE GLUCINIUM

La pente de la droite MT, première branche de la courbe de solubilité dans le diagramme (p , q) est, à 17°, de : 8,36.

Le mixte d'acide sulfurique et d'eau constitué par 8,36 molécules H²O pour 1 molécule SO⁴H², est le mixte tenant (en poids) 39,5 % d'acide.

Le point T, que nous considérons ici pour faire le calcul de d et de n , est le point (apparent) de transition de coordonnées :

$$p = 1,57;$$
$$q = 27,10.$$

Avec notre hypothèse de mélange binaire, ce point correspond à un mélange constitué, d'une part :

$$\frac{1 (105 + 14 \times 18)}{1 (105 + 14 \times 18) + 1,57 (98 + 8,36 \times 18)} = \frac{357}{860} = 41,6 \%$$

de solution aqueuse saturée de SO^4Gl à 17° ;
d'autre part, de 55,4 % du mixte à 39,5 % d'acide.

a) J'ai mesuré l'indice de ce mixte à 17° . J'ai trouvé :

$$n_a = 1,3795.$$

L'indice de la solution aqueuse saturée à 17° est, comme nous l'avons vu :

$$n_s = 1,3835.$$

L'indice au point T est, par application de la règle des mélanges :

$$n_T = \frac{1}{100} [1,3835 \times 44,6 + 1,3795 \times 55,4] = 1,3812.$$

Cette façon de calculer donne d'abord l'explication du phénomène de décroissance de l'indice, lorsqu'on ajoute de l'acide sulfurique à la solution saturée de sulfate.

Il y a plus : le tracé de la courbe d'indice est assez imprécis aux environs du point de transition, en raison de la faible décroissance de l'indice pour les petites teneurs en acide ; je l'ai remplacé, pour déterminer avec moins d'imprécision la valeur de l'indice en T, par le tracé des cordes $n_A n_n$ d'une part, et $n n$ de l'autre. le tracé des cordes $n_A n_B$ d'une part, et $n_C n_D$ de l'autre. L'épure donne, comme valeur de l'ordonnée d'intersection de ces cordes : 1,3811 en complet accord avec la valeur calculée.

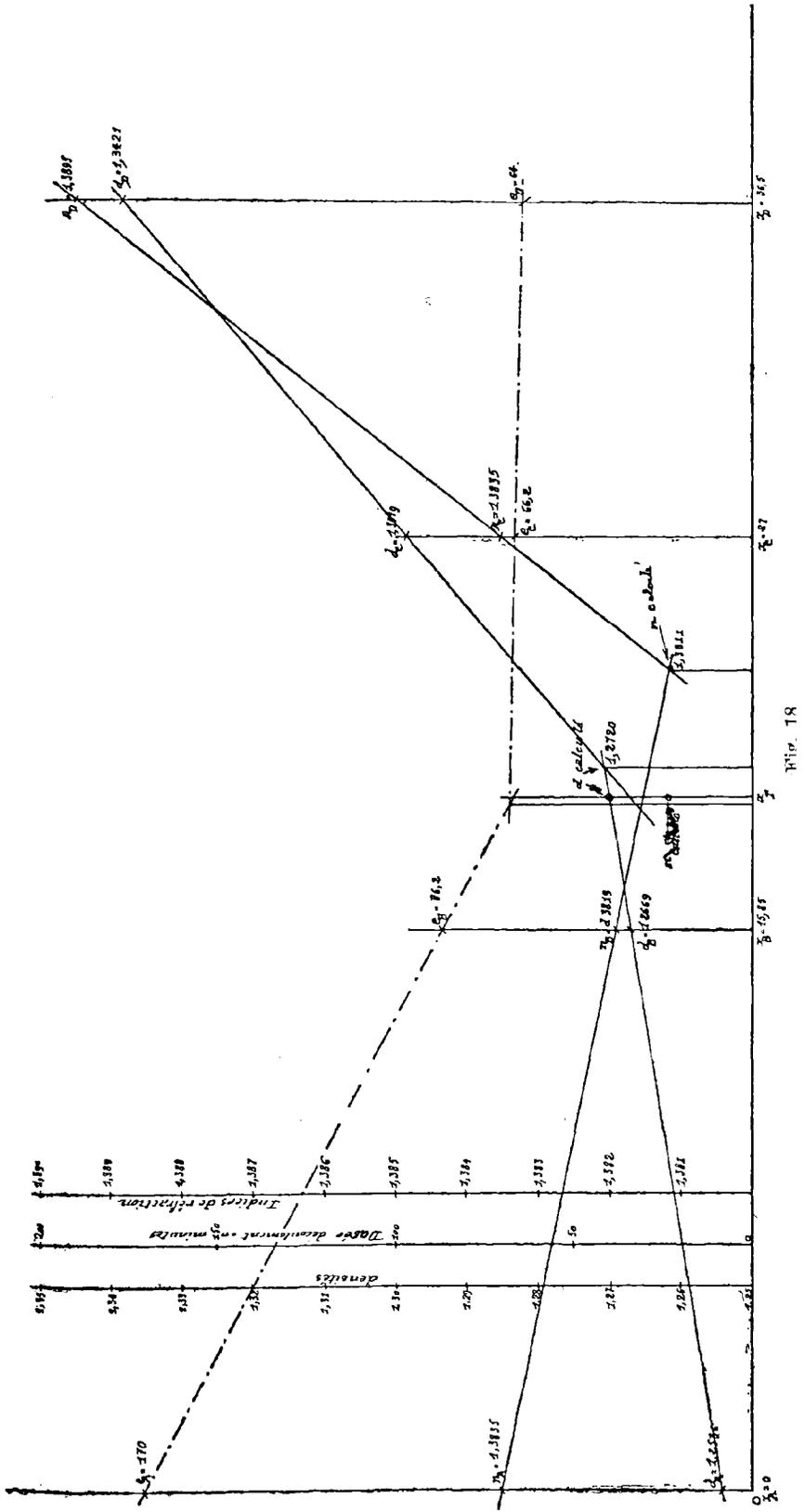


Fig. 18

b) J'ai mesuré la densité de ce mixte à 17° et j'ai trouvé :

$$d_s = 1,2847.$$

La solution aqueuse saturée a pour densité 1,2536.

Le calcul de d_r , par application de la règle des mélanges, donne :

$$d_r = \frac{1}{100} [1,2536 \times 44,6 + 1,2847 \times 55,4] = 1,2719.$$

Ici encore, le point de rencontre des deux cordes $d_a d_n$ et $d_c d_b$ a une ordonnée voisine de l'ordonnée ainsi calculée.

Je noterai enfin que l'hypothèse faite rend compte de la croissante lente de la densité pour les faibles valeurs de x . En général, comme on l'a vu dans les autres cas, la densité décroît d'abord, pour croître après le premier point de transition.

SULFATE DE CADMIUM

La pente de la droite MT est de 9,1 à 16°.

Le mixte d'acide sulfurique et eau tenant 9,1 molécules d'eau pour 1 molécule d'acide, est à une teneur de 37,4 % d'acide (en poids).

Le point de transition T correspondant au passage du $\text{SO}^4\text{Cd}, \frac{8}{3} \text{H}^2\text{O}$ au $\text{SO}^4\text{Cd H}^2\text{O}$, a pour coordonnées :

$$p = 21;$$

$$q = 210.$$

Il correspond à un mélange tenant d'une part :

$$\frac{1 (208 + 15,1 \times 18)}{1 (208 + 15,1 \times 18) + 21 (98 + 9,1 \times 18)}$$

$$= \frac{480}{5980} = 8 \%$$

de solution aqueuse saturée de SO^4Cd à 16° ;

d'autre part : 72 % d'un mixte d'acide sulfurique et d'eau à 37,4 %.

a) J'ai mesuré l'indice de ce mixte à 16° et j'ai trouvé :

$$n_a = 1,3785.$$

Celui de la solution aqueuse saturée à 16° est, comme nous l'avons vu : 1,4100.

L'indice du point T est, par application de la règle des mélanges :

$$n_r = \frac{1}{100} [92 \times 1,3785 + 8 \times 1,4100] = 1,3810$$

valeur voisine de 1,3815 trouvée sur l'épure en mesurant l'ordonnée du point d'intersection des cordes n_c et n_b ,

b) La densité du mixte susvisé a été trouvée : 1,2700,

Celle de la solution aqueuse saturée est : 1,6160.

Le calcul de d_r donne :

$$d_r = \frac{1}{100} [92 \times 1,2700 + 1,6160 \times 8] = 1,2978$$

valeur voisine de 1,2975 trouvée sur l'épure en mesurant l'ordonnée du point d'intersection des cordes d_c et d_b ,

Remarque. — Nous interprétons donc, ici encore, quantitativement et qualitativement, les variations premières de la densité et de l'indice de réfraction.

SULFATE DE COBALT

La pente de la droite MT est de 8,5 à 17°.

Le mixte d'acide sulfurique et eau tenant 8,5 molécules d'eau pour 1 molécule d'acide sulfurique, est à une teneur de 38,7 % (en poids).

Le point de transition T entre l'heptahydrate et l'hexahydrate a pour coordonnées :

$$p = 1,75;$$

$$q = 41,40.$$

Il correspond au mélange binaire tenant, d'une part:

$$\frac{1 (155 + 26,7 \times 18)}{1 (155 + 26,7 \times 18) + 1,75 (98 + 8,5 \times 18)} = 31,6 \%$$

de solution aqueuse saturée de SO^4Co ;

d'autre part : 68,4 % du mixte d'acide à 38,7 % d'acide.

L'indice et la densité de cet acide, mesurés à 17°, sont :

$$\begin{aligned} n_a &= 1,3790; \\ d_a &= 1,2777. \end{aligned}$$

a) L'indice du point T, calculé par application de la règle des mélanges, est :

$$n_T = \frac{1}{100} [1,3790 \times 68,4 + 1,3840 \times 31,6] = 1,3805.$$

L'intersection des cordes $n_a n_b$ et $n_c n_b$ est à une ordonnée = 1,3800.

b) La densité du point T, calculée par application de la règle des mélanges, est :

$$d_T = \frac{1}{100} [1,2777 \times 68,4 + 1,2890 \times 31,6] = 1,2805.$$

L'intersection des deux cordes $d_a d_b$ et $d_c d_b$ est à une ordonnée = 1,2800.

SULFATE DE NICKEL

La pente de la droite MT est de 8,5 à 19°.

Le mixte d'acide et d'eau correspondant est à une teneur de 38,7 % d'acide (en poids).

Le point de transition T a pour coordonnées :

$$\begin{aligned} p &= 1,8; \\ q &= 38,8. \end{aligned}$$

Il correspond à un mélange binaire tenant, d'une part: :

$$\frac{1 (155 + 23,5 \times 18)}{1 (155 + 23,5 \times 18) + 1,8 (98 + 8,5 \times 18)} = 52,6 \%$$

de solution aqueuse saturée;

et d'autre part, à 47,4 = du mixte d'acide susvisé.

L'indice et la densité de la solution aqueuse saturée sont, comme nous l'avons vu :

$$n_s = 1,3910;$$

$$d_s = 1,3449.$$

L'indice et la densité du mixte ont été mesurés à 19° et trouvés :

$$n_m = 1,3793;$$

$$d_m = 1,2761.$$

a) L'indice du point T, calculé par application de la loi des mélanges, est :

$$n_T = \frac{1}{100} [52,6 \times 1,3910 + 47,37 \times 1,3793] = 1,3849.$$

Le point d'intersection des droites $n_a n_b$ et $n_c n_b$ a pour ordonnée mesurée graphiquement = 1,3837, valeur assez voisine de celle qui est calculée (fig. 20).

b) La densité au point T, calculée par application de la loi des mélanges, est :

$$d = \frac{1}{100} [1,2761 \times 47,4 + 1,3449 \times 52,6] = 1,3119.$$

Le point d'intersection des droites $d_a d_b$ et $d_c d_b$ a une ordonnée graphiquement mesurée de 1,3116.

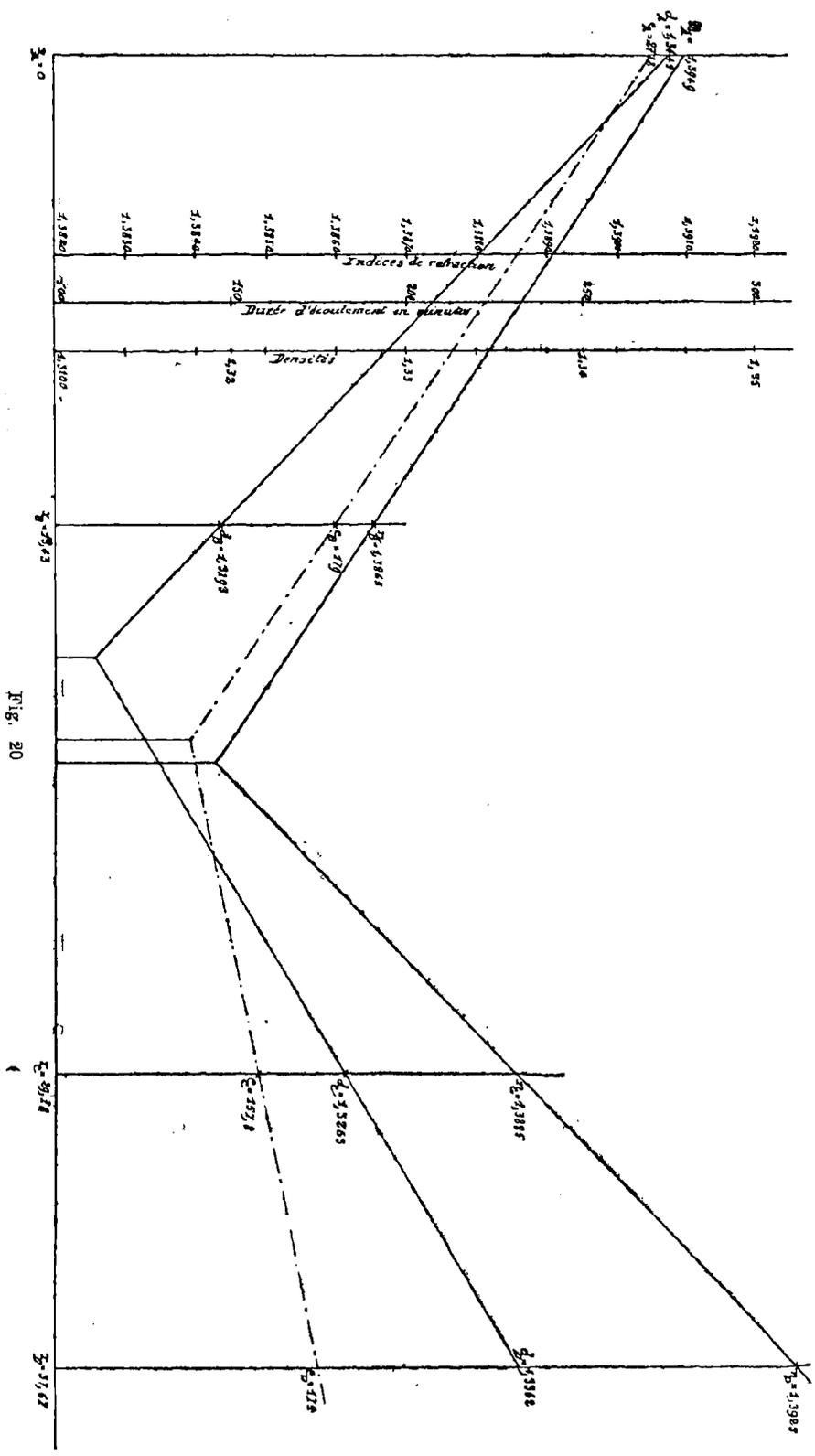


Fig. 20

VÉRIFICATIONS EXPÉRIMENTALES

Si la conception de l'action déshydratante de l'acide sulfurique en solution n'est pas une simple vue de l'esprit, on doit pouvoir retrouver sinon tous les phénomènes que nous avons décrits, tout au moins l'allure générale de ces phénomènes en utilisant, au lieu et place de l'acide sulfurique, d'autres déshydratants.

A cet effet, je me suis servi, comme « déshydratants » en solution de l'alcool éthylique et du chlorure de magnésium.

α) *Alcool éthylique*

Dans des flacons contenant 50 cc. chacun de solution saturée de sulfate de cobalt, j'ai mis des quantités croissantes d'alcool éthylique à 95° (10 cc. dans le premier flacon, 20 cc. dans le second, etc.). Les phases solides en équilibre avec les solutions sont :

pour les flacons à 10 cc. d'alcool.....	SO ⁴ Co, 7H ² O
— 20 cc. —	»
— 30 cc. —	SO ⁴ Co, 6H ² O
— 40 cc. —	»
— 50 cc. —	»
— 60 cc. —	SO ⁴ Co, H ² O

L'analyse du sel qui précipite de prime abord dans le flacon où l'on verse 10 cc. d'alcool, donne, pour la

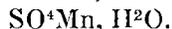
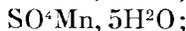
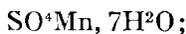
valeur du rapport moléculaire $\frac{H^2O}{SO^4Co}$, des nombres

compris entre 4,7 et 5,1. Le pentahydrate SO⁴Co, 5H²O n'existant pas, je n'ai donc saisi qu'un mélange d'heptahydrate stable dans les conditions de l'expérience et d'hydrates inférieurs; ceux-ci, très vraisemblablement, étant donné la liste des hydrates stables que je viens de donner, n'étaient constitués que par le monohydrate

SO^4Co , H^2O , lequel, par hydratation consécutive à la précipitation, se transforme en heptahydrate.

Nous trouvons ici une confirmation de la conception de l'action déshydratante en solution du corps ajouté et un argument en faveur de l'extension de l'hypothèse de Kaputinsky concernant l'existence en solution d'ions du type $[\text{Co}(\text{OH})]_{+*}$

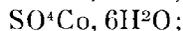
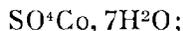
Je signale que SCHREINEMAKERS et DEUSS (22) ont étudié systématiquement un mélange ternaire analogue (SO^4Mn , H^2O , $\text{C}^2\text{H}^4\text{OH}$) et ont trouvé comme phases solides en équilibre successif avec des solutions de taux alcoolique croissant :



β) Le Chlorure de Magnésium

J'ai opéré avec le chlorure de magnésium comme avec l'alcool éthylique.

Les sels solides en équilibre successif avec des solutions de taux de chlorure de magnésium croissant sont:



Ici encore, pour de faibles teneurs en MgCl^2 , le sel qui précipite en premier, lorsqu'on ajoute le chlorure de magnésium à la solution saturée de sulfate de cobalt, semble bien être le sulfate monohydraté.

L'analogie de l'action déshydratante du chlorure de magnésium en solution avec celle de l'acide sulfurique, a déjà attiré l'attention de *Van t' Hoff* (26).

§ 3. — INTERPRÉTATION D'UN FAIT EXPÉRIMENTAL

Conséquence : *Hypothèse sur la nature de l'ion en solution aqueuse.*

Nous avons vu au Chapitre III que — sauf dans le cas du sulfate de glucinium — le premier sel qui précipite est le monohydrate.

Quelle que soit la quantité d'acide sulfurique versée dans une solution saturée d'un des six sulfates (de magnésium, zinc, cadmium, cobalt, nickel ou cuivre), il précipite en premier lieu le sulfate monohydraté. Celui-ci, selon la teneur finale en acide du liquide dans lequel il baigne, se transformera en un hydrate supérieur ou en sel anhydre, ou demeurera monohydrate.

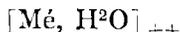
J'ai été frappé par cette coïncidence. Ma première idée fut qu'elle était due au fait de l'élévation de température due à l'adjonction d'acide sulfurique.

J'ai essayé de voir ce qui se passait si, lors de cette adjonction, je produisais un refroidissement énergique, en ne faisant arriver, comme il a été dit au Chapitre I, que goutte à goutte l'acide sulfurique. Le résultat a été le même.

Une expérience simple à réaliser peut être exécutée en particulier avec une solution de sulfate de cadmium, pour lequel la masse de sel précipité par adjonction d'acide sulfurique est particulièrement forte : dans un tube à essais contenant une vingtaine de cm³ de solution saturée de sulfate de cadmium, refroidi extérieurement par un courant d'eau, faisons couler goutte à goutte deux cm³ d'acide. Il précipite un sel pulvérulent blanc. Un prélèvement de ce sel donne à l'analyse (SO⁴Cd, H²O). Le sel restant dans le tube à essais s'hydrate lentement. Au bout d'une semaine environ, on a de gros cristaux répondant, à l'analyse, à la formule (SO⁴Cd, 8/3 H²O).

J'ai pensé alors que, conformément aux idées de JOLIBOIS, c'est lors d'une précipitation *initiale rapide*

que l'on peut essayer de saisir le sel qui se forme vraiment, et qu'il fallait admettre une solvatation de l'ion métallique en solution de la forme :



L'apport d'acide sulfurique diminue la solubilité du sel et le chasse rapidement de la phase liquide. Le cation métallique n'a pas le temps de se désolvater et ce mécanisme expliquerait le fait expérimental observé.

Cette conception rejoignait celle de POMA (24) qui, en 1910, avait admis, dans le cas particulier du cuivre, que la couleur bleue des solutions de sels cuivriques n'était pas due à l'ion Cu_{++} , mais à un ion hydraté $(\text{Cu}, n \text{H}^2\text{O})_{++}$. Plus récemment, KENDALL et DAVIDSON (23), étudiant la solubilité de divers sulfates anhydres dans l'acide sulfurique pur anhydre, avaient corroboré l'opinion de POMA (24) : le système liquide binaire $(\text{SO}^4\text{Cu}, \text{SO}^4\text{H}^2)$ n'est pas coloré.

J'étais donc ainsi naturellement amené à faire jouer un rôle particulier à la première molécule d'hydratation de ces sulfates, molécule qui devait être plus particulièrement liée à l'édifice moléculaire que les diverses suivantes.

Cette idée n'était pas nouvelle, en ce qui concerne les sels cristallisés.

THOMSON avait en effet remarqué depuis longtemps que, lors de l'hydratation des sels à nombre impair de molécules d'eau de cristallisation, il y a une forte disproportion entre la chaleur d'hydratation de la première molécule et celles de chacune des molécules suivantes.

Ainsi, tandis que la formation de $\text{SO}^4\text{Mg}, 1\text{H}^2\text{O}$ à partir de SO^4Mg et H^2O dégage 6,98 cal., celle de $\text{SO}^4\text{Mg}, 4\text{H}^2\text{O}$ ne dégage que 15,95 cal., soit 2,99 cal. pour chacune des trois molécules d'eau autre que la première. La formation de $\text{SO}^4\text{Mg}, 7\text{H}^2\text{O}$ à partir de $(\text{SO}^4\text{Mg}, \text{H}^2\text{O})$ et $6\text{H}^2\text{O}$ ne dégage que 17 cal., soit 2,9 cal. en moyenne

pour chacune des six dernières molécules d'eau d'hydratation.

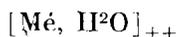
Il en est de même pour les sulfates de zinc, cobalt, nickel et cuivre.

Ce fait est à rapprocher de la remarque commune à tous ces sulfates, que la dessiccation sous l'action de la chaleur est facile jusqu'au monohydrate, mais que le passage de ce dernier au sulfate anhydre est particulièrement pénible.

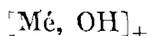
KAPUTINSKY (25) a repris ces remarques et, s'appuyant également sur les différences de capacité calorifique dues à l'apport successif des différentes molécules d'eau de cristallisation, a corroboré ainsi l'opinion que, dans l'édifice cristallin d'un sel tel que $(SO_4Mg, 7H_2O)$, la première molécule d'eau est liée de façon bien plus solide à l'édifice que les autres. Cette molécule est, en quelque sorte, une molécule de *constitution* et non de cristallisation.

Toutes ces remarques, relatives aux sels solides, cristallisés, se trouvent encore étayées par l'observation que j'ai faite au sujet de la nature du premier sulfate qui précipite lorsque, dans sa solution aqueuse, on ajoute une quantité quelconque d'acide sulfurique. Mon interprétation étend à la nature de l'ion en solution la conception qui avait été admise pour le sel cristallisé.

Mais cette interprétation simple est vraisemblablement insuffisante. J'ai été amené à admettre qu'en solution, on n'a pas affaire à un ion solvaté du type :



mais à un ion hydroxylé du type :



par un raisonnement absolument identique à celui que fait KAPUTINSKY relativement à la structure des sels cristallisant avec un nombre impair de molécules d'eau

Assimilons, en première approximation, le cation

métallique à une sphère et calculons, comme le fait KAPUTINSKY, la densité superficielle de charge Δ de ce cathion.

$$\text{Nous avons : } \Delta = \frac{\gamma F}{N} \times \frac{1}{4\pi\rho^2};$$

Δ sera exprimé en coulombs/Å² si nous évaluons F en coulombs (96,540) et ρ en Å.

γ = valence électrolytique;
 N = nombre d'Avogadro;
 ρ = rayon ionique.

Nous avons, pour ρ , les valeurs suivantes :

Mg: 0,90 Å.
 Ni : 0,88 »
 Zn: 0,76 »
 Cu: 0,65 »

Les densités de charge correspondantes sont :

Mg: 31 coul/Å² $\times 10^{-21}$.
 Ni : 32,75 »
 Zn: 43,9 »
 Cu: 60 »

Ces valeurs sont nettement distinctes :

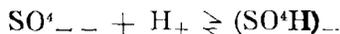
1° de celles des alcalins dont le Δ varie de 3,25 à 8,1;
 2° de celles des alcalino-terreux Ba, Sr, Ca, pour lesquels Δ est respectivement 10,4 — 12,6 et 16,25;

3° de celle des ions trivalents. Al₊₊₊ a un $\Delta = 240$.

Il est vraisemblable d'admettre qu'une molécule d'eau, dipolaire, est attirée par l'ion en solution et que dans le cas des cathions magnésiens, leur densité de charge est suffisante pour dissocier cette molécule en oxydryle (OH)₋ qui restera fixé, par attraction électrostatique sur le cathion, tandis que l'ion H₊ sera repoussé.

Cette hypothèse n'est pas en contradiction avec le fait que les solutions aqueuses de sulfates neutres de

la série magnésienne ont un pH légèrement acide. En effet, les ions H_+ repoussés électrostatiquement des cations métalliques hydroxylés donneront, avec les anions $(SO^4)_{--}$, la réaction d'équilibre :



qui laissera subsister une certaine concentration en cations H_+ .

Elle explique aussi :

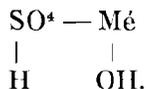
1° La différence existant entre les sels des métaux alcalins (qui cristallisent souvent anhydres, ou avec un nombre pair de molécules d'eau de cristallisation) et ceux des métaux de la série magnésienne.

En effet, la densité de charge des ions alcalins est insuffisante pour attirer solidement, *a fortiori*, pour dissocier une molécule d'eau.

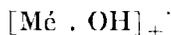
2° Que les sels de baryum sont anhydres ($\Delta_{ba} = 10,4$ se rapproche du Δ des alcalins) et ceux de calcium sont souvent anhydres ou à un degré pair d'hydratation et très rarement monohydratés. ($\Delta_{ca} = 16,25$ à mi-chemin entre le Δ des alcalins et ceux de la série magnésienne.)

Elle explique enfin que l'adjonction d'acide sulfurique à la solution saturée d'un sulfate de la série magnésienne chasse le sulfate monohydraté de la phase liquide.

En effet, ce sont les deux ions $(M\acute{e}, OH)_+$ et $(SO^4H)_-$ qui sont expulsés: leur réunion donne le sel que nous écrivons $(SO^4M\acute{e}, H^2O)$ mais qu'il vaut mieux figurer, avec KAPUTINSKY :



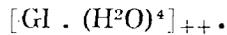
Il est donc fort vraisemblable d'admettre que l'on a en solution, pour les sulfates de Mg, Zn, Cd, Co, Ni et Cu, des cations hydroxylés du type :



Cas du glucinium. — Le glucinium fait exception à la règle. Le premier sel qui précipite de la solution saturée de sulfate de glucinium, lorsqu'on y verse une quantité quelconque d'acide sulfurique, est le tétrahydrate $\text{SO}^4\text{Gl}, 4\text{H}^2\text{O}$.

Cette exception ne saurait en rien infirmer la théorie de première approximation édiflée dans le cas des autres cations de sa famille.

SIGDWICK et LEWIS (14), pour interpréter un ensemble de phénomènes tout à fait distincts de ceux qui nous intéressent ici, ont été amenés à admettre qu'en solution, l'ion Gl_{++} est *tétracoordonné* et qu'on doit écrire :



Cette hypothèse, faite pour interpréter des phénomènes d'ordre tout à fait différent, explique remarquablement le fait que le premier sel qui précipite, soit le tétrahydrate $[\text{SO}^4\text{Gl}, 4\text{H}^2\text{O}]$ quelle que soit la quantité d'acide sulfurique versée dans la solution saturée de sulfate de glucinium.

CHAPITRE V

CONCLUSIONS

En résumé, l'étude à température ambiante de systèmes ternaires constitués par l'eau, l'acide sulfurique et le sulfate d'un des cathions divalents G_{++} , Mg_{++} , Zn_{++} , Cd_{++} , Co_{++} , Ni_{++} et Cu_{++} , nous a amené aux résultats suivants :

§ 1) Pour représenter sur un même graphique, et la composition de la phase liquide et la valeur prise par une propriété physique (densité, indice de réfraction, etc.) l'emploi du triangle équilatéral usuel est très peu commode.

J'ai utilisé un système d'axes rectangulaires cartésiens en portant en abscisses le taux pour cent (en poids, relatif à 100 gr. de solution) d'acide sulfurique de la solution. On n'a qu'à porter en ordonnées, soit les taux pour cent de sulfate dissous (courbe de solubilité), soit, à échelle conventionnelle, les valeurs des propriétés physiques considérées, pour avoir sur un même graphique isotherme l'ensemble des propriétés du système ternaire en fonction de sa composition. Ce système de représentation se prête au calcul analytique simple.

Il est facile de voir que la courbe de solubilité se déduit par une transformation géométrique simple de celle qui figure dans le triangle équilatéral classique.

L'aspect des deux courbes est analogue. De plus, le système rectangulaire jouit lui aussi de la propriété des points alignés dont la démonstration directe devient très facile.

§ 2) La remarque que la représentation massique usuelle de la solubilité d'un sel dans l'eau — seule convenable évidemment pour les besoins de la pratique — est une représentation très conventionnelle ne permettant que très difficilement la comparaison des solubilités de sels différents, m'a amené à rechercher un autre mode de représentation de ce phénomène éliminant au maximum tout caractère de convention.

Pour une solution aqueuse de sel, nous mesurerons la solubilité — dans des conditions de température et de pression définies, bien entendu — par le nombre de molécules d'eau nécessaires pour dissoudre une molécule de sel. Cette représentation a déjà été entrevue par différents auteurs, mais aucun ne l'a systématiquement employée. Elle permet la comparaison rationnelle des solubilités de différents sels et en fait ressortir avec netteté les différences et les analogies.

L'adaptation de ce mode de représentation aux systèmes ternaires étudiés, se fait en considérant les nombres p de molécules d'acide sulfurique et q de molécules d'eau relatifs à une molécule de sel dans la phase liquide.

1° Cette représentation nous a fait apparaître les résultats suivants :

En première approximation, tout se passe comme si l'introduction des premières molécules d'acide sulfurique dans la solution aqueuse saturée d'un des sulfates considérés consistait à réaliser l'opération que voici : chaque molécule d'acide ajoutée soustrait à leur rôle de solvant, vis-à-vis du sulfate métallique, un certain nombre α de molécules d'eau. Pour un système déterminé, ce nombre α est constant lorsque p varie de zéro

jusqu'à une valeur définie. Pour l'ensemble des systèmes étudiés, α varie entre des limites restreintes.

2° De plus, on est naturellement amené à penser qu'un système ternaire est constitué (jusqu'à des teneurs en acide relativement élevées : de 40 % environ) par un mélange de deux solutions binaires :

a) l'une constituée par la solution aqueuse saturée du sulfate métallique;

b) l'autre constituée par un mixte d'eau et d'acide sulfurique (de α molécules d'eau pour une molécule d'acide).

Cette hypothèse, revenant à faire jouer à l'acide un rôle déshydratant en solution, est susceptible de deux ordres de vérifications :

L'un, expérimental, par l'emploi d'autres corps capables d'agir de la même façon en solution (alcool, chlorure de magnésium). Les résultats sont analogues.

L'autre, théorique, par le calcul *a priori* de la densité et de l'indice de réfraction du système ternaire en partant des valeurs de ces propriétés pour les solutions (a) et (b) constituantes.

Cette hypothèse explique simplement que, selon les cas, l'indice et la densité croissent ou décroissent par adjonction d'acide sulfurique à la solution aqueuse saturée de sulfate. L'indice et la densité de l'acide sulfurique pur étant très supérieurs à ceux de la solution de sulfate (quel que soit le cation métallique), on s'attendrait à voir ces propriétés croître, dans tous les cas, par adjonction d'acide.

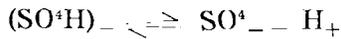
§ 3) J'ai observé un fait expérimental dans tous les systèmes étudiés — sauf dans le cas du sulfate de glucinium : quelle que soit la quantité d'acide ajoutée à une solution aqueuse saturée de sulfate métallique, la précipitation immédiate qui s'ensuit est constituée par du sulfate monohydraté ($\text{SO}_4\text{Mé}$, H_2O). Celui-ci se transforme ensuite éventuellement selon la teneur en acide du bain qui le surnage.

Ce fait (à rapprocher de la difficulté que l'on rencontre à passer du monohydrate au sel anhydre, sur laquelle nous reviendrons tout à l'heure) ne peut être interprété que par l'extension à la phase liquide d'une hypothèse faite par KAPUTINSKY sur la structure de ces sulfates.

L'ion qui existe n'est pas l'ion équivalent $Mé_{++}$ ni un ion hydraté ($Mé_{++}, n H^2O$), mais un ion hydroxylé :

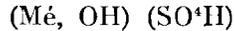


L'existence de cet ion entraînant l'apparition de cathions H_{+} (ce qui interprétera facilement la réaction acide des solutions aqueuses de ces sulfates) entraînera la régression de l'équilibre :

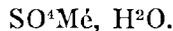


vers $(SO^+H)_{-}$.

On conçoit ainsi facilement que, lors de la diminution rapide et brutale de la solubilité de la phase liquide par apport de molécules sulfuriques, on ait la précipitation du sel solide :



qui n'est autre que :



§ 4) Les domaines de stabilité des sulfates hydratés obtenus ont été précisés, ainsi que leurs conditions d'obtention.

L'action de l'acide sulfurique se révèle bien, ainsi que l'on pouvait s'y attendre, plus énergique à température ordinaire que celle de la température seule en solution aqueuse.

En effet, en solution aqueuse, on ne peut arriver, par accroissement de température, à obtenir qu'un sulfate monohydraté comme phase solide la moins hydratée en équilibre avec la phase liquide.

Au contraire, dans l'équilibre avec la phase ternaire

liquide, on arrive, pour une concentration suffisante en acide, toujours au sel anhydre.

L'enlèvement de la molécule d'eau du sel monohydraté est, sans acide sulfurique, assez pénible. Il faut chauffer le sel desséché à une température supérieure à 250°. L'acide sulfurique réalise cet enlèvement, dans tous les cas étudiés, à température usuelle.

§ 5) A chaque changement dans la nature de la phase solide en équilibre avec la phase liquide, lors de l'accroissement du taux d'acide, on observe une anomalie (point anguleux ou stationnaire) dans la courbe de solubilité à la même abscisse. Chaque courbe représentative de la variation des propriétés physiques présente également une anomalie.

Il n'y a eu aucune exception observée à cette règle.

La réciproque n'est cependant pas vraie. Dans certains cas (systèmes Gl et Cu) les courbes de solubilité présentent un point remarquable sans qu'à son abscisse corresponde un changement dans la nature de la phase solide en équilibre avec la phase liquide. Il est à signaler que toutes les propriétés physiques manifestent, à cette abscisse, une anomalie parallèle à celle de la solubilité.

Il est fort vraisemblable que ces anomalies sont dues non aux cations hydroxylés, mais aux anions sulfuriques dont la solvation varie.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) *Wirth* [Zeits. f. anorg. Chem. 79 p. 307 (1913)].
- (2) *Britton* [Journ. Chem. Soc. London 119 p. 1967 (1921)].
- (3) *Montemartini et Losana* [Ind. Chim. 4 p. 199 (1929)].
- (4) *Foote* [Journ. Amer. Chem. Soc. 37 p. 288 (1915)].
- (5) *Engel* [C. R. 104 p. 507 (1887)].
- (6) *Agde et Barkhold* [Zeits. angew. Chem. 40 p. 378 (1927)].
- (7) *Schulz* [Jahresb. p. 153 (1868)].
- (8) *Schiff* [Annalen p. 115 (1856)].
- (9) *De Schulten* [C. R. 107 p. 405 (1888)].
- (10) *L. de Bruyn* [Rec. de T. Chim. P. B. 140 p. 61 (1924)].
- (11) *Roozeboom* [Zeits. phys. Chem. 40 p. 641 (1902)].
- (12) *Schreinemakers* [Zeits. anog. Chem. 40 p. 145 (1904)].
- (13) *Taboury* [C. R. 159 p. 180 (1914)].
- (14) *Sigdwick et Lewis* [Journ. Chem. Soc. 129 p. 1289 (1926)].
- (15) *Agde et Schimmel* [Zeits. anog. Chem. 41 p. 340 (1928)].
- (16) *Matignon* [C. R. 156 p. 788 (1913)].
- (17) *Kobell* [J. prakt. Chem. 28 p. 492 (1843)].
- (18) *Hoffmann* [Zeits. angew. Chem. 23 p. 1672 (1910)].
- (20) *Von Hauer* [Sitz. Akad. Wien. 15 p. 28 (1855)].
- (21) *Wirth* [Zeits. anog. Chem. 79 p. 360 (1913)].

- (22) *Schreinemakers et Deuss* [Konnik. Akad. v. Wetens. Wisk. 20 p. 933 (1912)].
 - (23) *Kendall et Davisson* [J. Amer. Chem. Soc. 43 p. 979 (1921)].
 - (24) *Poma* [Gazz. Chim. Ital. 40 p. 176 (1910)].
 - (25) *Kaputinsky* [Zeits. f. physik. Chem. Abt A. 144 p. 187 (1929)].
 - (29) *Marchal* [J. Chim. Phys. 22 p. 502 (1925).
lin, p. 340 (1899)].
 - (27) *Bailey* [J. Chem. Soc. 51 p. 676 (1887)].
 - (28) *Krauss et Gerlach* [Zeits. anog. Chem. 140 p. 61 (1924)].
 - (29) *Marschal* [J. Chim. Phys. 22 p. 502 (1925)].
 - (30) *Dubrisay* [Thèse, Paris (1911)].
-

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	7
CHAPITRE I. — LES MODES OPERATOIRES....	11
CHAPITRE II. — GENERALITES SUR LES SYSTÈMES DE REPRESENTATION EMPLOYES.	27
CHAPITRE III. — RESULTATS EXPERIMENTAUX	51
CHAPITRE IV. — DISCUSSION DES RESULTATS.	93
CONCLUSIONS	117

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

LES ÉTUDES SUR LA PHOTO-ÉLASTICIMÉTRIE

VU ET APPROUVÉ,

Le Doyen de la Faculté des Sciences :

A. MAIGE.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER,

LILLE, le 19 Mai 1936,

Le Recteur de l'Académie de Lille :

CHATELET.