

ANNALES SCIENTIFIQUES DE L'É.N.S.

ALFRED DITTE

**Études relatives à la décomposition des sels métalliques sous
l'influence de l'eau (première partie)**

Annales scientifiques de l'É.N.S. 2^e série, tome 5 (1876), p. 83-110

http://www.numdam.org/item?id=ASENS_1876_2_5_83_0

© Gauthier-Villars (Éditions scientifiques et médicales Elsevier), 1876, tous droits réservés.

L'accès aux archives de la revue « Annales scientifiques de l'É.N.S. » (<http://www.elsevier.com/locate/ansens>) implique l'accord avec les conditions générales d'utilisation (<http://www.numdam.org/conditions>). Toute utilisation commerciale ou impression systématique est constitutive d'une infraction pénale. Toute copie ou impression de ce fichier doit contenir la présente mention de copyright.

NUMDAM

Article numérisé dans le cadre du programme
Numérisation de documents anciens mathématiques
<http://www.numdam.org/>

ÉTUDES
RELATIVES A
LA DÉCOMPOSITION DES SELS MÉTALLIQUES
SOUS L'INFLUENCE DE L'EAU

(PREMIÈRE PARTIE);

PAR M. ALFRED DITTE,
ANCIEN ÉLÈVE DE L'ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE,
PROFESSEUR A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE CAEN.

Lorsqu'on met un sel en contact avec de l'eau, celle-ci peut agir sur lui de deux manières bien différentes : elle peut jouer le rôle d'un simple dissolvant, et alors la dissolution s'accomplit suivant des lois bien connues ; la quantité de sel dissous varie d'une manière régulière avec la température du liquide, avec la nature et la proportion des substances étrangères que celui-ci contient déjà. Les courbes de solubilité figurent très-nettement ces résultats.

Mais l'action de l'eau peut être plus complexe : souvent elle décompose le sel qu'on y introduit, tout entier ou en partie, et le phénomène se complique de la dissolution des éléments désunis et de celle de la matière qui reste non altérée. Or cette décomposition ne s'effectue pas d'une manière quelconque, bien au contraire ; il résultera, je l'espère, de la suite de ce travail qu'elle est soumise à des lois bien déterminées et fort simples, desquelles nous pourrions déduire quelques conséquences intéressantes.

Nous étudierons d'abord les particularités que présentent quelques cas des plus simples. Après les avoir analysées avec soin, il sera facile de passer à l'examen de phénomènes plus compliqués.

I. — *Sulfate de bioxyde de mercure* HgO, SO^3 .

Au contact de l'eau et à la température ordinaire, le sulfate de bioxyde de mercure se colore immédiatement; une poudre jaune orangé se précipite et, en vertu de sa grande densité, se rassemble rapidement au fond du vase. L'analyse montre que ce précipité renferme trois fois plus de mercure pour un même poids d'acide que le sel primitif; par suite, sa composition correspond à la formule connue $3\text{HgO}, \text{SO}^3$. L'eau est devenue fortement acide; et, en effet, le sel neutre HgO, SO^3 n'a pu se changer en sous-sulfate $3\text{HgO}, \text{SO}^3$ qu'en abandonnant les deux tiers de son acide sulfurique. La réaction continue ainsi, quand on ajoute peu à peu du sel neutre, jusqu'à ce que la proportion d'acide mis en liberté atteigne une certaine valeur limite. A partir de ce moment, l'eau ne s'enrichit plus en acide, le sulfate n'est plus décomposé, mais simplement dissous, et l'on n'observe sur lui aucune coloration. Enfin la liqueur finit par se saturer et le sel neutre introduit en excès reste sans altération, mélangé au sous-sulfate précipité.

Il est possible, en tâtonnant, d'obtenir directement une dissolution d'acide sulfurique telle que, suivant que l'on augmente ou que l'on diminue la proportion d'acide qu'elle renferme, elle dissout ou décompose le sulfate neutre de mercure; on trouve qu'elle contient par litre 67 grammes environ (les nombres trouvés varient de 66,4 à 68) d'acide sulfurique anhydre à la température de 12 degrés.

Cette liqueur acide, sans action chimique sur le sulfate neutre, n'en a pas davantage quand on l'a préalablement saturée de sous-sulfate, dont elle dissout par litre 37 grammes environ. Le phénomène de contraction ou de dilatation qui résulte de la dissolution du sous-sulfate suffit pour masquer la légère décomposition que ce sel dissous pourrait éprouver sous l'influence de l'acide sulfurique en excès. La présence du sous-sulfate dissous paraît donc sans influence sur la réaction; il en est de même de celle du sulfate neutre, la liqueur acide ne l'attaquant pas plus quand elle en a déjà dissous une certaine quantité que lorsqu'elle n'en renfermait pas encore.

Le sous-sulfate de mercure, insoluble dans l'eau pure, se dissout avec facilité dans les acides étendus (acides chlorhydrique, azotique, acétique, etc.). Il est donc naturel d'admettre que si, comme dans l'expérience ci-dessus, il se trouve en présence d'eau chargée d'acide sulfurique, il se dissoudra également. Lors donc qu'on verse de l'eau sur du sel neutre, la dissolution peut contenir à la fois de l'acide sulfurique libre, du sulfate neutre de mercure et du sous-sulfate, tous deux dissous; c'est ce que nous allons étudier avec détails.

Mélangions une solution sulfurique contenant par litre un poids connu d'acide avec du sous-sulfate pur et en excès. Il suffit d'agiter fréquemment pour que la dissolution de ce dernier s'effectue. Tant que la liqueur employée ne contiendra pas 67 grammes d'acide par litre, comme elle ne peut se trouver en présence du sel neutre sans le décomposer, elle dissoudra simplement du sous-sulfate et devra gagner une quantité d'acide qui, comparée au poids d'oxyde de mercure que l'on y trouve, devra satisfaire à la formule $3\text{HgO}, \text{SO}^3$. C'est ce que l'expérience confirme avec une remarquable précision, si l'on a égard aux difficultés que présente le dosage du mercure et au degré d'approximation qu'il comporte. Voici des nombres obtenus en opérant à 12 degrés au-dessus de zéro et rapportés tous à 1 litre de liqueur :

SO^3 au début de l'expérience.	SO^3 à la fin de l'expérience.	HgO dissous à l'état de sous-sulfate.	Observations.
6,0	6,2	1,3	La liqueur décompose le sel neutre au commencement comme à la fin de l'expérience. » » » »
18,0	19,0	7,1	
32,4	34,1	14,8	
45,4	48,4	21,4	
64,0	67,8	31,4	
67,0	71,2	33,6	La liqueur ne décompose plus le sel neutre. »
76,0	86,6	77,2	

Si maintenant nous prenons des abscisses correspondant au poids d'acide initial et des ordonnées représentant les poids d'oxyde de mercure dissous à l'état de sous-sulfate, nous obtiendrons une courbe qui figurera pour nous les variations de solubilité du sous-sulfate à la température de 12 degrés, quand on fait varier la concentration de la li-

queur acide employée; cette courbe est sensiblement la droite dont l'équation est

$$y = 0,508x - 1,778;$$

toutefois l'ordonnée 77,2 est de beaucoup supérieure à celle qui devrait correspondre à l'abscisse 76, si nous voulions prolonger la droite au delà de l'abscisse 67, c'est-à-dire au delà de la limite que nous nous sommes imposé de ne pas dépasser. Nous savons, en effet, que la liqueur acide qui contient 67 grammes de SO^3 par litre ne se comporte plus avec le sel neutre comme celles qui sont moins concentrées; elle peut le dissoudre sans le décomposer.

Or, admettons pour un instant que, dans ces circonstances, la quantité d'acide qui excède 67 grammes, dans la liqueur mise en présence d'un excès de sous-sulfate, puisse se combiner avec une quantité convenable de ce composé pour reformer du sel neutre qui sera également dissous. S'il en est ainsi, dès qu'on dépassera le degré de concentration limite, la quantité d'oxyde de mercure dissous, correspondant à un poids déterminé d'acide initial, devra augmenter brusquement, et l'on devra observer dans la courbe de solubilité une discontinuité; car, jusque-là, pour un accroissement de 10 grammes dans l'acide initial, nous avons une augmentation de 5 grammes environ dans le poids d'oxyde, tandis que, si ces 10 grammes sont employés à former du sulfate neutre, ils introduiront dans la liqueur autant d'oxyde de mercure qu'il en correspond dans le sous-sulfate à 5 grammes d'acide, c'est-à-dire 40^{gr}, 5.

Si nous interprétons ainsi la dernière expérience de notre tableau, nous serons conduits à prendre, sur les 86^{gr}, 6 d'acide total, 67 grammes, qui dissolvent 33,6 d'oxyde, lesquels sont unis à 4^{gr}, 2 d'acide, pour former 37,8 de sous-sulfate; il nous reste alors $86,6 - 67 - 4,2 = 15,4$, qui, avec les $77,2 - 33,6 = 43,6$ d'oxyde, forment bien du sulfate neutre.

La courbe de solubilité nous permettrait d'arriver par le calcul au même résultat et nous fournit ainsi une vérification intéressante. Elle permet de calculer directement la quantité minimum d'acide sulfurique libre nécessaire pour empêcher la décomposition du sulfate neutre. Soit, en effet, x cette quantité; elle dissoudra, à l'état de sous-sulfate,

un poids d'oxyde de mercure représenté par $y = 0,508x - 1,778$, et l'acide sulfurique combiné à cet oxyde dans le sous-sulfate sera $\frac{1}{8}y$. Si z est la quantité d'oxyde de mercure dissoute à l'état de sel neutre, l'acide sulfurique qui lui est combiné pèsera $0,3722z$ et l'on aura

$$x + \frac{1}{8}(0,508x - 1,778) + 0,3722z = A,$$

$$(0,508x - 1,778) + z = B,$$

A et B étant les quantités totales d'acide et d'oxyde que l'on trouve dans les liqueurs. En prenant pour A et B les nombres 86,6 et 77,2 de notre dernière expérience, on trouve

$$x = 66,4;$$

l'ordonnée qui correspond sur la courbe de solubilité à cette abscisse est 33,2; elle représente le poids d'oxyde dissous à l'état de sous-sulfate et combiné à 4^{sr},2 d'acide. Il reste, en outre, $86,6 - 66,4 - 4,2 = 16,0$ d'acide et $77,2 - 33,2 = 44$ d'oxyde, qui sont bien dans les proportions exigées par la formule HgO, SO^3 .

Nous ne nous sommes pas contenté de cette vérification pour conclure que la liqueur, renfermant plus de 67 grammes d'acide, mise en présence d'un excès de sous-sulfate, reforme du sel neutre qui se retrouve en dissolution. Nous avons varié les expériences et nous avons constamment trouvé qu'après la dissolution la composition de la liqueur peut être représentée comme ci-dessus.

1^o Comme précédemment, on met en présence d'un excès de sous-sulfate une liqueur contenant plus de 67 grammes d'acide; quand, au bout de plusieurs jours, la réaction est terminée, on dose les quantités A et B d'acide et d'oxyde total. Si alors on prend $A - 67 - 4,2 = a$ et $B - 33,2 = b$, a et b doivent être dans les proportions indiquées par la formule SO^3, HgO .

On peut aussi, en s'appuyant sur le calcul effectué à l'aide de la courbe de solubilité, décomposer l'oxyde de mercure B en deux parties : l'une constante, 33,2, l'autre variable; séparer de même de la quantité A d'abord 4^{sr},2 qui, avec 33,2 d'oxyde, font du sous-sulfate, puis une quantité d'acide qui, avec le reste de l'oxyde, forme du sel neutre, c'est-à-dire les $\frac{1,0}{2,7}$ de cet oxyde. Ce qui restera d'acide sera con-

sidéré comme libre et l'on devra trouver le nombre 67. Voici quelques résultats :

SO ^s total.	HgO total.	SO ^s libre.
^{gr}	^{gr}	^{gr}
91,6	850	68,2
98,6	1034	68,5
99,6	1112	66,4

2° On verse de l'eau pure ou de l'eau acidulée sur un excès de sel neutre ; une partie de ce sel se décompose, une autre se dissout, et à la fin de l'expérience il reste du sous-sulfate en excès, c'est-à-dire qu'on se retrouve, par une voie différente, dans les mêmes conditions que tout à l'heure. Le même calcul conduit aux mêmes conséquences. Voici les résultats des expériences :

SO ^s total.	HgO total.	SO ^s libre.
^{gr}	^{gr}	^{gr}
1140	1552	68,1
992	1080	67,2
1166	1596	68,6
1026	1206	66,0
1190	1564	68,2

3° Prenons une liqueur sulfurique avec du sous-sulfate et du sel neutre et faisons varier eau, acide, sous-sulfate ou sel neutre, en terminant toujours par une liqueur saturée de sous-sulfate et ne décomposant plus le sel neutre, nous serons conduits aux mêmes résultats. Voici les nombres trouvés :

	SO ^s total.	HgO total.	SO ^s libre.
	^{gr}	^{gr}	^{gr}
Eau et sulfate neutre en excès.	1218	1674	67,6
Après addition d'eau et de sulfate neutre.	1238	1732	67,6
Après addition de sous-sulfate après deux jours.	1244	1716	68,5
Après addition de sous-sulfate après douze jours			
de contact.	1236	1698	68,6
Après addition de sulfate neutre.	1298	1900	67,2
Après addition d'eau.	1140	1442	68,4
Après nouvelle addition d'eau.	1030	1144	68,6
Après addition de sous-sulfate et d'eau.	884	818	66,2
Après addition d'eau et de sulfate neutre.	1190	1564	68,2
Après addition d'eau.	982	1028	68,0
Après addition de sous-sulfate.	984	1034	68,3

Comme l'addition d'une très-faible quantité d'eau ($\frac{1}{100}$ environ du

volume de la liqueur) suffit pour donner un précipité de sous-sulfate dans une liqueur contenant 67 grammes d'acide libre et du sulfate neutre dissous, les nombres qui représentent l'acide libre peuvent être regardés comme obtenus avec une approximation suffisante (1).

Ainsi donc, à 12 degrés, température des expériences, l'eau contenant par litre moins de 67 grammes d'acide décompose le sel neutre, s'empare de l'acide mis en liberté et se sature de sous-sulfate. Dès qu'elle arrive à contenir 67 grammes d'acide libre, la décomposition du sel neutre cesse d'avoir lieu, et les divers éléments du système se trouvent dans un certain état d'équilibre relatif (2). Si l'on vient à rompre cet équilibre en ajoutant de l'eau, de l'acide, du sous-sulfate ou du sel neutre, la dissolution se modifie dans tous les cas, de telle sorte que, quel que soit le point de départ, on finit toujours par aboutir à une liqueur contenant cette quantité 67 d'acide libre; elle cède de l'acide au sous-sulfate tant qu'elle dépasse cette limite, et en emprunte au sulfate neutre tant qu'elle reste au-dessous. Ce dernier se décompose donc ou se régénère jusqu'à ce que la liqueur arrive à ce degré limite de concentration qui constitue pour elle, à 12 degrés, un état d'équilibre stable, indépendant, en apparence, des quantités de sous-sulfate et de sulfate neutre qui se trouvent dans la liqueur. Ces éléments peuvent cependant jouer un certain rôle, mais l'influence de l'acide sulfurique est seule accessible à l'expérience; celle des autres corps est de l'ordre

(1) Il existe une cause de perturbation dont il faut tenir grand compte. Quand on ajoute une quantité d'eau un peu notable, le précipité orangé est immédiat; mais, avec des proportions d'eau très-faibles, il peut mettre plusieurs jours à se manifester; le sous-sulfate reste dans la liqueur à l'état de solution sursaturée. [Voir, pour des phénomènes analogues, le Mémoire de M. Marignac *Sur la solubilité du sulfate de chaux et l'état de sursaturation de ses dissolutions* (*Annales de Chimie et de Physique*, 5^e série, t. I, p. 275).] Il faut agiter fréquemment la liqueur pour en bien mélanger les différentes parties, et, quand les cristaux orangés apparaissent, on les voit augmenter par une agitation répétée qui met les cristaux déjà formés en contact avec toutes les parties de la liqueur. Toutefois celle-ci n'atteint que lentement sa composition définitive, et, dans certains cas, avec des liqueurs étendues, j'ai dû attendre 50 jours que la sursaturation eût cessé entièrement.

(2) Cet état d'équilibre est, sous certains rapports au moins, comparable aux phénomènes d'équilibre et de limite découverts par MM. Berthelot et Péan de Saint-Gilles dans l'action des acides sur les alcools. [*Recherches sur les affinités; formation et décomposition des éthers* (*Annales de Chimie et de Physique*, t. LXV, p. 385 et suiv.; t. LXVI, p. 5 et suiv.; t. LXVIII, p. 225 et suiv.)]

des erreurs d'observation, et la sensibilité de la méthode ne va pas jusqu'à pouvoir la constater.

Lorsqu'à une dissolution limpide de sulfate neutre saturée de sous-sel et chargée d'acide on ajoute des quantités d'eau de plus en plus grandes, du sous-sulfate se précipite d'autant moins vite que la liqueur est plus étendue. Celle-ci revient d'abord à son degré de concentration limite, mais l'eau ajoutée augmentant sans cesse le sulfate neutre finit par disparaître entièrement. Le mercure qui reste alors dans la liqueur s'y trouve tout entier à l'état de sous-sulfate et précisément dans la proportion indiquée par la courbe de solubilité de ce sel que nous avons précédemment déterminée.

Le sous-sulfate qui se dépose dans ces circonstances est très-nettement cristallisé : ce sont de petits prismes orangés à six pans, souvent surmontés de pyramides à six faces. Les cristaux, courts et transparents, sont souvent striés perpendiculairement aux arêtes latérales du prisme et fréquemment accolés en groupes plus ou moins compliqués.

La dissolution d'acide sulfurique qui, à 12 degrés, cesse de décomposer le sel neutre, l'attaque et le jaunit dès qu'on élève sa température. Si l'échauffement est faible, il ne se produit que peu de sous-sulfate, et, par le refroidissement, il disparaît au bout de quelques heures (1). On voit donc que la quantité minimum d'acide sulfurique libre qu'une dissolution acide doit contenir pour ne pas décomposer le sulfate neutre de mercure augmente quand la température s'élève; on s'explique facilement alors pourquoi une dissolution limpide de sel neutre dans de l'eau aiguisée de 67 grammes d'acide sulfurique par litre se trouble quand on la chauffe; le sel neutre dissous se dédouble en partie ou en totalité, afin de fournir à la liqueur l'acide sulfurique libre qui lui manque pour atteindre le minimum de concentration qui correspond à la température considérée.

La présence d'un acide étranger dans la liqueur ne change rien à l'ensemble des phénomènes que nous venons de décrire. Prenons, par exemple, une dissolution quelconque d'acide chlorhydrique, divi-

(1) Le sous-sulfate, qui se dépose par l'action de la chaleur, est aussi bien cristallisé que celui qu'on obtient en additionnant d'eau une solution de sulfate neutre. Il répond exactement comme lui à la formule $3 \text{ HgO}, \text{ SO}^2$.

sons-la en deux parties et saturons-en une de sous-sulfate qu'elle dissout en quantité qui varie avec son degré de concentration; elle décompose instantanément le sulfate neutre qu'on y projette et la décomposition ne s'arrête que lorsque la liqueur contient, outre son acide chlorhydrique, 67 grammes par litre d'acide sulfurique libre. L'autre portion de la liqueur paraît d'abord n'exercer sur le sulfate neutre aucune action décomposante et le dissoudre simplement; mais, si l'on continue à ajouter du sel neutre, on le voit bientôt se colorer, et dès lors tout se passe comme dans le cas précédent. Seulement cette fois la solution chlorhydrique a commencé par dissoudre, jusqu'à s'en saturer, le sous-sulfate formé dans les premiers instants de l'expérience, et c'est grâce à sa solubilité dans la liqueur que le précipité orangé a pu demeurer inaperçu quelque temps.

Cette expérience montre bien que l'acide chlorhydrique contenu dans la liqueur n'empêche ni ne favorise la décomposition par l'eau du sulfate neutre de mercure; elle conduit, en outre, à la même valeur limite trouvée plus haut pour la quantité minimum d'acide sulfurique que doit contenir une dissolution aqueuse pour dissoudre le sulfate neutre sans le décomposer.

L'acide nitrique donne lieu à des résultats du même genre; on trouve encore la même quantité d'acide sulfurique dans la liqueur quand la décomposition s'arrête, tandis que la proportion d'acide nitrique n'influe en rien sur le résultat.

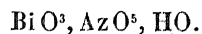
L'accord et la constance des valeurs obtenues pour la quantité minimum d'acide sulfurique, dans des cas divers et en présence d'acides différents, sont très-propres à montrer que la décomposition du sous-sulfate, que nous supposons dissous par l'un quelconque des acides employés, si elle est réelle, ne porte que sur de très-faibles quantités de matière. Les différences apportées par cette perturbation, si elle existe, sont, dans les diverses séries d'expériences, inférieures aux écarts apportés dans chacune des séries par les incertitudes d'observation.

En résumé, la proportion d'acide sulfurique libre règle la marche du phénomène. Si la liqueur employée contient moins de 67 grammes de cet acide libre, qu'elle en renferme un autre ou non, elle décompose toujours le sulfate neutre, jusqu'à ce que, s'enrichissant peu à peu en acide sulfurique, elle atteigne cette valeur limite de concentration.

Dès lors la décomposition s'arrête, pour recommencer immédiatement, si, par une cause quelconque, la quantité d'acide sulfurique libre diminue; pour donner lieu au phénomène inverse, la régénération du sel neutre (à l'aide de ses éléments sous-sulfate et acide sulfurique), dès que, pour quelque raison, la quantité d'acide sulfurique libre vient à augmenter dans la liqueur.

II. — *Nitrate de bismuth*, $\text{BiO}^3, 3\text{AzO}^5, 3\text{HO}$.

A la température ordinaire les cristaux de nitrate de bismuth sont instantanément décomposés par l'eau, qui devient fortement acide; en même temps apparaît un précipité blanc toujours cristallin, aussi bien au moment de sa formation qu'après plusieurs jours de contact avec la liqueur, pourvu que la précipitation ne soit pas due à l'addition de quantités d'eau très-considérables. La structure cristalline est des plus faciles à constater à la loupe, des paillettes chatoyantes brillent dans la liqueur quand on l'agite, et, si on les presse contre les parois du vase avec une baguette de verre, elles manifestent un éclat gras et nacré, qui rappelle celui de l'acide stéarique. Au microscope on voit des prismes d'une transparence parfaite, à six faces, très-aplatis, qui deviennent souvent des tablettes hexagonales absolument régulières, isolées ou accolées les unes aux autres. Dans la lumière polarisée on observe des couleurs très-brillantes. Le précipité renferme des équivalents égaux de bismuth et d'acide azotique avec 1, 2, 3 ou 4 équivalents d'eau, suivant la température à laquelle il a été desséché. A 150 degrés il correspond à la formule



Lorsqu'on ajoute à une même liqueur des quantités croissantes de nitrate neutre $\text{BiO}^3, 3\text{AzO}^5, 3\text{HO}$, sa décomposition augmente progressivement la quantité d'acide libre que la dissolution renferme, et l'on arrive à une liqueur qui dissout l'azotate sans le décomposer. En mélangeant directement de l'eau à de l'acide nitrique, on peut arriver à préparer une liqueur ne décomposant plus le nitrate neutre quand on augmente la quantité d'acide qu'elle renferme, mais donnant le préci-

pité blanc cristallin de sous-nitrate dès qu'on lui ajoute de l'eau. Cette liqueur renferme par litre 82 grammes environ d'acide azotique anhydre.

Le sous-nitrate de bismuth se dissout avec facilité dans l'eau chargée d'un acide et en particulier dans l'acide azotique très-étendu. Étudions la solubilité de ce sel dans l'eau chargée à 12 degrés de quantités variables d'acide azotique.

On met en contact, avec la liqueur acide, un excès de sous-nitrate pur et l'on agite souvent le mélange. Au bout de plusieurs jours l'opération est terminée; on dose le bismuth et l'acide azotique (1) dans la liqueur et l'on arrive aux résultats qui suivent, rapportés encore à 1 litre de liqueur.

AzO ⁵ initial.	AzO ⁵ final.	BiO ³ dissous à l'état de sous-nitrate.	Observations.
3,7 ^{gr}	3,9 ^{gr}	0,8 ^{gr}	{ La liqueur, avant et après sa saturation par le sous-nitrate, décompose instantanément le sel neutre.
9,1	10,0	4,2	»
13,0	14,6	7,0	»
32,7	38,9	27,3	»
42,0	50,3	40,5	»
76,0	99,4	102,4	»
82,0	108,1	114,2	{ La liqueur, saturée ou non de sous-sel, ne décompose pas le sel neutre.
84,1	110,9	118,5	»

Il est à peine besoin de remarquer que le poids d'oxyde de bismuth, comparé à celui d'acide azotique introduit, satisfait à la formule BiO³, AzO⁵. On aurait pu ne doser dans la liqueur que l'un des éléments, on en aurait déduit l'autre.

En prenant pour abscisses les poids d'acide initial et pour ordonnées les poids d'oxyde dissous, nous avons une courbe figurative de la solubilité, parfaitement régulière, qui s'élève rapidement en tournant sa concavité vers les ordonnées positives, tant qu'on ne dépasse pas l'abscisse correspondant à 82 grammes d'acide initial. Les nombres de la dernière expérience exigeraient que la courbure changeât brusque-

(1) Pour doser l'acide nitrique, on fait digérer pendant plusieurs heures la liqueur avec du carbonate de baryte artificiel; tout l'acide devient nitrate de baryte; on ajoute à la liqueur filtrée de l'acide sulfurique, et le poids de sulfate de baryte recueilli permet de conclure celui de l'acide nitrique correspondant. Le bismuth est dosé à l'état d'oxyde BiO³.

ment de sens et que la convexité se dirigeât vers les Y positives à partir de l'abscisse 82.

Semblablement à ce que nous avons fait pour le sulfate de mercure, nous chercherons à représenter la composition de la liqueur en prenant d'abord 82 grammes d'acide libre, puis 114 d'oxyde, qui, unis à 26,1 d'acide, formeront du sous-nitrate dissous par les 82 d'acide libre; il restera 4^{gr},5 d'oxyde, qui, avec 3 grammes d'acide, sont bien dans les proportions voulues pour constituer du sel neutre.

Il est aisé de voir que de cette manière, quand on aura dépassé 82 grammes d'acide libre, l'excès d'acide étant employé à reconstituer du sel neutre en se combinant à du sous-nitrate, la liqueur s'enrichira moins en oxyde que s'il y avait simple dissolution du sous-sel; car, pour une augmentation de 5 grammes d'acide, nous avons, au voisinage de l'abscisse 82, un gain de 12 grammes d'oxyde environ, tandis que la recomposition du sel neutre n'introduit, pour 5 grammes d'acide, que 10 grammes d'oxyde de bismuth dans la liqueur.

Dans le but de vérifier qu'en effet la liqueur qui renferme par litre plus de 82 grammes d'acide, mise en présence d'un excès de sous-sel, reconstitue du sel neutre qui entre en dissolution, nous avons varié les conditions des expériences et dosé dans tous les cas les quantités A et B d'acide et d'oxyde total lorsque toute réaction a cessé. Si l'on retranche à A 82 grammes d'acide libre et 26,1 qu'il dissout à l'état de sous-nitrate, à B 114,2 d'oxyde combiné aux 26^{gr},1 d'acide nitrique dans le sous-sel, les restes A — 82 — 26,1 et B — 114,2 devront se trouver dans le rapport indiqué par la constitution du sel neutre. On peut aussi retrancher 114,2 à B, calculer la quantité d'acide nitrique qui, en se combinant au reste, formerait du sel neutre, et la somme de cette quantité et de 26,1, retranchée de A, doit donner pour reste 82. Voici les résultats obtenus :

	Az O ² total.	Bi O ² total.	Az O ² libre.
	^{gr}	^{gr}	^{gr}
Eau et nitrate neutre en excès	113,1	121,5	82,0
Après addition d'acide nitrique.....	120,6	132,0	82,5
Après addition d'eau et de sel neutre....	180,1	220,4	83,1
Après addition de sous-nitrate.....	180,7	220,6	83,4
Eau, acide nitrique, sous-sel en excès....	188,2	234,0	82,1
Après addition d'eau.....	140,3	190,7	83,1
Après addition de sous-nitrate.....	140,0	191,0	82,6
Après addition d'eau.....	132,0	177,7	83,5
Après addition de sel neutre.....	147,9	202,7	82,7

On voit que les nombres de la troisième colonne sont sensiblement les mêmes et que la proportion d'acide libre reste invariable dans des liqueurs de composition bien différente.

Ainsi, quand on fait agir à 10 degrés de l'eau pure ou faiblement chargée d'acide nitrique sur du nitrate neutre de bismuth, celui-ci se décompose, de l'acide nitrique devient libre et il se forme du sous-nitrate cristallisé qui se dissout jusqu'à saturer la liqueur. Quand la proportion d'acide libre atteint 82 grammes par litre environ, la décomposition cesse et le nitrate neutre se dissout simplement. Si l'on ajoute alors de l'eau ou de l'acide nitrique, la composition de la liqueur se modifie jusqu'à ce qu'elle renferme la quantité limite d'acide libre, en cédant au sous-nitrate si elle en contenait tout d'abord davantage, décomposant le sel neutre dissous si elle en renfermait moins. C'est donc ici encore l'acide nitrique libre qui régit la formation ou la destruction du sel neutre, et si les autres éléments (nitrate neutre et sous-nitrate) que la liqueur renferme ont une influence quelconque, elle est de l'ordre des erreurs d'expérience et échappe par suite à l'observation.

Enfin, lorsqu'à une dissolution acide de nitrate neutre de bismuth on ajoute de l'eau en quantités de plus en plus grandes, du sous-nitrate se précipite et la liqueur revient toujours à son degré de concentration limite tant qu'il reste du sulfate neutre en dissolution; mais, la quantité d'eau allant en augmentant sans cesse, ce sel disparaît entièrement, la quantité d'acide libre, désormais inférieure à 82 grammes, diminue, et l'on ne retrouve plus dans la solution que du sous-nitrate dissous, dans la proportion indiquée par la courbe de solubilité de ce sel. Voici quelques résultats obtenus dans ces circonstances; ces nombres se placent rigoureusement sur la courbe de solubilité :

	Az O ^s total.	Bi O ^s total.	Az O ^s libre.
	gr	gr	gr
Eau et nitrate neutre.....	24,3	14,2	21,1
Après addition d'eau.....	19,3	10,1	17,0
»	14,5	7,0	12,9
»	11,8	5,3	10,6
»	5,4	1,8	5,1
Après addition d'acide nitrique.....	24,5	13,0	21,5
»	31,9	21,2	27,1
»	38,9	27,4	32,7

Dans ces expériences, où nous sommes constamment au-dessous de la limite 82, les additions d'acide nitrique n'ont d'autre effet que de modifier la solubilité du sous-sel. Le sous-nitrate, qui se dépose quand on ajoute de l'eau à une liqueur déjà étendue (ce qui diminue notablement sa solubilité), est souvent en tables hexagonales très-larges. Il répond, du reste, toujours à la composition $\text{BiO}^3, \text{AzO}^5$.

Quand on chauffe une dissolution acide de nitrate neutre, on voit encore apparaître le précipité cristallisé de sous-sel, et celui-ci se redissout après le refroidissement au bout d'un temps plus ou moins long. C'est que la quantité minimum d'acide nitrique libre qu'une liqueur doit renfermer pour ne pas décomposer le nitrate neutre augmente quand la température s'élève. Le sel neutre se dédouble alors, abandonnant à la liqueur l'acide nitrique qui lui manque pour atteindre le degré de concentration limite qui correspond à la température considérée. Comme le refroidissement ramène les conditions primitives, cet acide, désormais en excès, s'unit au sous-nitrate qui résultait de sa mise en liberté lors de l'élévation de la température, et le précipité, se dissolvant peu à peu, disparaît de la liqueur.

III. — *Sous-nitrate de bismuth*, $\text{BiO}^3, \text{AzO}^5, \text{HO}$.

Le précipité blanc cristallin de sous-nitrate de bismuth que l'on obtient dans les circonstances précédentes peut, lui aussi, subir l'influence décomposante de l'eau. Quand on le met au contact d'une grande quantité d'eau froide, 100 fois son poids par exemple, il perd rapidement son éclat et sa forme cristalline pour affecter l'apparence d'une poudre amorphe. En même temps la liqueur devient laiteuse, elle traverse les filtres en cet état, et ce n'est qu'après avoir traversé plusieurs filtres superposés qu'elle devient limpide. L'acidité de cette liqueur indique que le sous-nitrate s'est dédoublé en acide nitrique et en un nouveau sel plus basique que le premier.

D'une manière générale, les caractères de cette décomposition sont ceux que nous avons observés avec le nitrate neutre, et la liqueur, mise en contact avec un excès de sous-nitrate, contient : 1° de l'acide nitrique libre, dont la quantité représente la limite inférieure de concentration, pour laquelle la décomposition du sous-nitrate n'a plus

lieu; 2° du sous-nitrate $\text{BiO}^3, \text{AzO}^5, \text{HO}$ dissous dans cet acide libre; 3° une certaine quantité du nouveau sel formé, également en dissolution. Seulement, ici, comme on doit opérer en présence de liqueurs très-étendues, la détermination de la limite, fort différente de celle qui correspond à l'azotate neutre, ne peut plus s'effectuer à la température ordinaire. Les valeurs qui représentent les deux limites correspondant à l'azotate neutre et au sous-azotate diffèrent tellement entre elles à une même température, que, tandis que la décomposition du sel neutre serait très-difficile à étudier à 100 degrés, celle du sous-nitrate ne devient facile à mesurer qu'à cette température. Par suite, le deuxième phénomène ne peut en aucune façon être regardé comme une cause de perturbation du premier.

Tout se passe, d'ailleurs, avec l'eau bouillante comme avec l'eau froide : le sous-nitrate cède peu à peu son acide à l'eau bouillante, et quand celle-ci, successivement renouvelée, cesse de s'en charger, le sel est réduit en une poudre blanche insipide qui, même au microscope, ne semble pas cristalline, et dont la composition est exprimée par la formule $2\text{BiO}^3, \text{AzO}^5$.

La liqueur, qui a bouilli avec un excès du sous-nitrate $\text{BiO}^3, \text{AzO}^5, \text{HO}$, renferme par litre 4 grammes environ d'acide libre, et, dans une telle liqueur, le sous-sel $2\text{BiO}^3, \text{AzO}^5$ est à peine soluble. Comme il ne renferme que le dixième de son poids d'acide nitrique, on peut, sans erreur sensible, ne pas en tenir compte et admettre que la quantité totale d'acide nitrique que l'on trouve dans la dissolution comprend : 1° l'acide libre; 2° celui qui est à l'état de $\text{BiO}^3, \text{AzO}^5, \text{HO}$. On a ainsi, par litre et à 100 degrés :

Az O ⁵ total.	Bi O ³ .	Az O ⁵ libre.
gr 4,4	gr 1,0	gr 4,17
4,4	1,2	4,12
4,6	1,1	4,35

La liqueur qui, à 100 degrés, cesse de décomposer le sous-nitrate $\text{BiO}^3, \text{AzO}^5$, contient donc 4 grammes environ d'acide libre par litre. Elle dissout 1^{gr},3 de ce sous-nitrate et une très-faible quantité du composé $2\text{BiO}^3, \text{AzO}^5$.

Quand on fait bouillir le sous-sel cristallisé avec de l'eau renfermant

4 grammes d'acide par litre ou une quantité un peu supérieure, la liqueur reste parfaitement limpide et le sel garde son éclat; mais si, en ajoutant de l'eau, on abaisse l'acide libre au-dessous de cette limite, la liqueur devient immédiatement opaline, passe trouble à travers les filtres, et les paillettes perdent leur éclat et leur forme cristalline. En remplaçant la liqueur par de l'eau pure, celle-ci s'acidifie de moins en moins, jusqu'à ce que, après plusieurs renouvellements successifs, elle reste neutre, et le précipité, qui présente alors la composition $2\text{BiO}^3, \text{AzO}^5$, paraît n'éprouver de la part de l'eau bouillante aucune action appréciable.

Si l'on verse au contraire, dans la liqueur trouble, quelques gouttes d'acide nitrique, dès que sa concentration dépasse la limite de 4 grammes par litre elle s'éclaircit; l'acide en excès se combine avec une portion du sous-sel $2\text{BiO}^3, \text{AzO}^5$, et celui-ci, redevenant du $\text{BiO}^3, \text{AzO}^5$, reprend son éclat argentin et sa forme cristalline. Il se dissout intégralement dans la liqueur lorsqu'on y ajoute des quantités d'acide un peu considérables.

Il est dès lors facile de se rendre compte des différences de composition que présentent les sous-nitrates de bismuth du commerce. Quand on précipite le nitrate neutre par l'eau, on obtient d'abord le nitrate basique $\text{BiO}^3, \text{AzO}^5, \text{HO}$ cristallisé, qui, par des lavages à l'eau froide ou chaude, se décompose en partie et perd son éclat. La poudre blanche qui reste contient alors du sous-nitrate $2\text{BiO}^3, \text{AzO}^5$ mêlé de $\text{BiO}^3, \text{AzO}^5$ plus ou moins altéré. De là les proportions variables d'acide et de base que l'on trouve dans ces mélanges. Les sous-nitrates du commerce cèdent toujours de l'acide nitrique à l'eau, et ce n'est qu'après épuisement complet par ce liquide qu'ils présentent la composition, désormais invariable, qui répond à la formule $2\text{BiO}^3, \text{AzO}^5$.

IV. — *Protochlorure d'antimoine*, Sb^2Cl^3 .

Le protochlorure d'antimoine, mis au contact de l'eau, donne, comme les sels précédents, une liqueur fortement acide, en même temps qu'un précipité blanc cristallin d'oxychlorure d'antimoine $\text{Sb}^2\text{O}^2\text{Cl}$ se produit. A mesure qu'on ajoute à la dissolution des cris-

taux de protochlorure, elle s'enrichit en acide chlorhydrique libre, grâce à la décomposition de ce sel, et l'on arrive finalement à avoir un liquide qui dissout le chlorure sans le décomposer. On peut, d'ailleurs, préparer par tâtonnements un mélange d'eau et d'acide chlorhydrique n'ayant aucune action chimique sur le chlorure d'antimoine, quand on augmente la quantité d'acide qu'elle renferme, mais le décomposant en donnant le précipité blanc dès qu'on lui ajoute de l'eau (1). Cette liqueur renferme par litre environ 159 grammes d'acide chlorhydrique anhydre.

En étudiant la solubilité de l'oxychlorure d'antimoine dans l'eau chargée de quantités plus ou moins fortes d'acide chlorhydrique à la température de 15 degrés, on trouve les résultats qui suivent :

HCl initial.	HCl final.	Sb dissous à l'état de $\text{Sb}^2\text{O}^2\text{Cl}$.	Observations.
54,5 ^{gr}	54,7 ^{gr}	1,65 ^{gr}	} La liqueur décompose le protochlorure avant d'être saturée d'oxychlorure, comme après.
69,4	70,2	5,3	
115,6	119,9	29,2	
121,4	126,9	36,3	} La liqueur ne décompose plus le protochlorure.
158,98	169,7	74,9	
162,7	222,6	187,4	

On voit que le poids d'antimoine dissous, comparé à celui d'acide chlorhydrique introduit en même temps que lui dans la liqueur, correspond bien à la formule $\text{Sb}^2\text{O}^2\text{Cl}$.

Or, prenant pour abscisses les poids d'acide initial et pour ordonnées les poids d'antimoine dissous à l'état d'oxychlorure, on obtient une courbe parfaitement régulière tant qu'on ne dépasse pas l'abscisse correspondant à 159 d'acide initial; puis tout à coup l'ordonnée croît brusquement avec une rapidité extrême, comme on le voit dans le dernier nombre du tableau.

Si nous cherchons, cette fois encore, à interpréter le phénomène comme nous l'avons fait avec les sels précédents, et à représenter la composition de la dernière liqueur en y prenant d'abord 159 grammes

(1) Voir, sur la décomposition de Sb^2Cl^2 , un Mémoire de M. Baudrimont, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XLII, p. 863.

d'acide libre et 75 d'antimoine, qui, combinés à 10,7 d'acide, formeront de l'oxychlorure dissous par les 159 grammes d'acide libre, il restera 112,5 d'antimoine et 52,9 d'acide chlorhydrique qui sont bien dans les proportions exigées par la formule Sb^2Cl^3 du protochlorure d'antimoine.

Il est aisé de voir que, de cette manière, quand on aura dépassé par litre 159 grammes d'acide libre, l'excès d'acide étant employé à se combiner avec de l'oxychlorure pour reconstituer du protochlorure, la liqueur devra s'enrichir plus vite en antimoine que lorsqu'il y avait simplement dissolution de l'oxychlorure; car, au voisinage de l'abscisse 159, à une augmentation de 10 grammes d'acide, correspond un gain de 11 grammes environ d'antimoine, tandis que la formation du protochlorure entraîne, avec 10 grammes d'acide, 24 grammes d'antimoine dans la liqueur.

On peut encore vérifier, comme avec les sels précédents, par des expériences analogues et à l'aide de la même méthode, que toute liqueur contenant par litre plus de 159 grammes d'acide chlorhydrique libre, mise en présence d'oxychlorure en excès, reproduit du protochlorure qui entre en dissolution. On dose dans chaque liqueur l'acide chlorhydrique total A et l'antimoine total B; la quantité d'acide libre nécessaire pour empêcher la décomposition du protochlorure étant 159 grammes par litre et cet acide dissolvant, à l'état d'oxychlorure, 75 grammes d'antimoine unis à 10,7 d'acide, les quantités

$$A - (159 + 10,7)$$

d'acide et $B - 75$ d'antimoine doivent se trouver dans le rapport voulu par la formule Sb^2Cl^3 . On peut aussi prendre $B - 75$, calculer le poids P d'acide qui, en s'y combinant, donnerait du protochlorure, et alors la quantité $A - (P + 10,7)$ doit donner un reste très-voisin de 159. Voici quelques résultats :

	HCl total.	Sb total.	HCl libre.
	gr	gr	gr
Eau et protochlorure en excès.....	222,6	187,4	162,7
Après addition de protochlorure.	194,4	127,3	159,6
Après addition d'eau et d'oxychlorure....	184,3	114,9	154,2
Eau et protochlorure en excès.....	286,4	334,1	159,7
Après addition d'eau.....	224,4	197,0	158,9

Les nombres de la dernière colonne ne présentent entre eux que de faibles différences, de sorte que l'on peut regarder comme constante la proportion d'acide libre que l'on trouve dans des liqueurs de composition bien différente.

Ainsi, à la température de 15 degrés, les dissolutions étendues d'acide chlorhydrique décomposent le protochlorure d'antimoine, de l'acide chlorhydrique devient libre et il se produit de l'oxychlorure, qui se dissout jusqu'à ce que la liqueur en soit saturée. Dès que la proportion d'acide libre atteint 159 grammes par litre environ, la décomposition cesse et le protochlorure se dissout simplement. Si à une liqueur contenant plus de 159 grammes on ajoute de l'eau ou de l'oxychlorure, il se fait une décomposition nouvelle, ou bien une certaine quantité du protochlorure se reproduit dans la liqueur à l'aide de ses éléments (acide libre et oxychlorure) jusqu'à ce que celle-ci arrive à contenir la proportion limite d'acide libre. L'équilibre existe alors de nouveau entre les différents éléments qui se trouvent en présence, et il persistera tant que, la température demeurant constante, la quantité d'acide libre restera invariable. C'est donc ici encore, suivant la proportion d'acide libre, que l'on aura formation ou destruction du protochlorure, et c'est cet acide, par conséquent, qui réglera la marche de la réaction.

V. — *Oxychlorure d'antimoine*, $\text{Sb}^2\text{O}^2\text{Cl}$.

L'oxychlorure d'antimoine est, lui aussi, décomposé par l'eau. A froid la réaction est très-faible, quoique l'eau devienne manifestement acide, mais elle est plus énergique à 100 degrés. En faisant bouillir de l'oxychlorure avec un excès d'eau et renouvelant celle-ci jusqu'à ce qu'elle n'enlève plus de chlore, on trouve que la matière change complètement d'aspect; elle est alors formée de petits prismes allongés et transparents qui ne rappellent en rien les octaèdres courts d'oxychlorure; on n'a plus alors que de l'acide antimonieux, dont l'analyse conduit rigoureusement à la formule Sb^2O^3 et qui possède, en effet, les caractères de cette substance. Ainsi, par exemple, ils se colorent immédiatement en brun foncé au contact du sulfhydrate d'ammoniaque, tan-

dis que, dans ces conditions, l'oxychlorure devient seulement rouge clair.

La décomposition de l'oxychlorure s'effectue comme celle du protochlorure; la liqueur acide est très-étendue et ne contient que des traces d'antimoine en dissolution. La détermination de la quantité limite d'acide chlorhydrique, pour laquelle la décomposition du sel n'a plus lieu, ne peut s'effectuer à la température ordinaire, à cause du peu d'intensité de cette décomposition; mais, en faisant bouillir de l'eau et de l'oxychlorure en excès, on arrive toujours finalement à une liqueur renfermant par litre 3^{gr},5 environ d'acide chlorhydrique libre, et toute liqueur plus concentrée se comporte vis-à-vis de l'oxychlorure comme un simple dissolvant.

VI.—*Sulfate double de potasse et de chaux*, $2(\text{SO}^3, \text{CaO}), (\text{SO}^3, \text{KO}), 3\text{HO}$.

Lorsqu'on mélange du sulfate de chaux en poudre à une solution concentrée et froide de sulfate de potasse, il se produit un sulfate double de potasse et de chaux (dont j'indiquerai ailleurs le mode de préparation et les propriétés). C'est un sel bien cristallisé en aiguilles brillantes, qui répond à la formule $2(\text{SO}^3, \text{CaO}), (\text{SO}^3, \text{KO}), 3\text{HO}$, et qui, en présence de l'eau, se ternit, s'altère, perd peu à peu son sulfate de potasse, et, après un lavage prolongé, se réduit à du sulfate de chaux pur. Pour étudier cette décomposition, nous avons eu recours aux expériences qui suivent :

1° On fait agir sur du sulfate de chaux une solution saturée et en excès de sulfate de potasse; du sulfate double prend naissance et la liqueur renferme à la fois du sulfate de potasse et du sulfate de chaux. Après avoir analysé une portion de cette liqueur, on y ajoute de l'eau. Au bout d'un certain temps, on analyse une partie de la liqueur nouvelle, puis on y ajoute de l'eau et ainsi de suite. Il suffit de doser la chaux et l'acide sulfurique pour connaître dans quelles proportions se trouvent le sulfate de chaux et le sulfate de potasse. A mesure que la liqueur devient plus étendue, le poids du sulfate de potasse contenu dans un volume donné va d'abord en diminuant, puis reste fixe pendant quelque temps et enfin diminue de nouveau indéfiniment. Ainsi,

à 15 degrés, 1 litre de liqueur, qui renfermait d'abord 80 grammes de sulfate de potasse, en perd peu à peu, jusqu'à n'en plus contenir que 25 environ, se maintient longtemps à ce degré de concentration, puis, par des additions d'eau successives, arrive à n'en plus renfermer.

2° Le sulfate double pur est mis en contact avec de l'eau, et, au bout de quelques heures, on analyse une portion de la liqueur, puis on ajoute de l'eau et ainsi de suite. La quantité de sulfate de potasse contenue dans un volume donné de la liqueur reste longtemps constante, malgré des additions d'eau successives, puis finit par diminuer indéfiniment.

3° Dans ces deux séries d'expériences, on trouve que le poids de sulfate de potasse qui reste quelque temps invariable est le même, et si, à ce moment, on ajoute du sulfate de chaux en excès, il ne se combine pas au sulfate de potasse libre et la composition de la liqueur ne change pas.

4° Si, au lieu de sulfate de chaux (supposé déjà en excès), on ajoute du sulfate de potasse, celui-ci se combine avec du sulfate de chaux précédemment libre, et la composition de la liqueur reste encore constante et la même qu'auparavant.

5° Enfin si, dans une liqueur renfermant une quantité quelconque de sulfate de potasse, on introduit un excès de sulfate de chaux, il se forme du sel double quand la solution contient par litre plus de 25 grammes environ de sulfate de potasse; il ne s'en forme pas trace quand elle en renferme moins. Le tableau suivant résume un certain nombre des résultats fournis par ces diverses séries d'expériences :

	Durée del'expérience.	SO ³ , Ca O par litre.	SO ³ , KO par litre.
Sulfate de chaux et solution saturée et en excès de SO ³ , KO.	h	gr	gr
SO ³ , KO.	36	1,293	36,055
Après addition d'eau.	30	1,293	24,950
»	24	1,293	25,040
»	24	1,293	25,037
»	24	1,293	24,903
»	48	1,360	24,245
»	48	1,360	24,061
On remplace toute la liqueur par de l'eau. Les ai- guilles brillantes de sel double disparaissent entiè- rement.	48	1,293	6,558

	Durée de l'expérience.	SO ³ , Ca O par litre.	SO ³ , KO par litre.
	h	gr	gr
Après nouvelle addition d'eau.....	48	2,300	1,610
Solution de SO ³ , KO et sulfate de chaux en excès....	10	1,310	27,690
Après addition de SO ³ , KO dissous.....	48	1,360	25,926
»	48	1,360	24,958
Après addition de SO ³ , KO pulvérisé.....	24	1,360	25,909
Solution de SO ³ , KO et SO ³ , CaO en excès.....	120	1,360	25,888
»	432	1,360	24,794
Après addition de SO ³ , KO en poudre.....	192	1,360	25,786
Solution renfermant par litre 22 grammes de SO ³ , KO et sulfate de chaux en excès.....	648	1,360	21,993
Sulfate double pur et eau.....	48	1,360	24,860
Après addition d'eau.....	42	1,394	26,030
»	96	1,360	26,310
»	120	1,394	25,207
On remplace toute la liqueur par de l'eau.....	96	1,360	12,691
Addition d'eau nouvelle.....	96	1,310	2,117
Liqueur (renfermant par litre 26 grammes de SO ³ KO, et 1 ^{gr} ,440 de SO ³ ,KO en excès) et sulfate double pur.	24	1,430	25,990
Liqueur (renfermant par litre 26 grammes de SO ³ KO, et 1 ^{gr} ,440 de SO ³ ,KO) en excès et sulfate double pur.	192	1,430	26,020
Sulfate double pur en excès, et eau renfermant par litre 25 grammes de SO ³ ,KO.....	24	1,360	25,279
Après addition de sulfate de chaux.....	192	1,360	25,613
Sulfate double pur. Excès d'eau renfermant par litre 50 grammes de SO ³ ,KO.....	336	1,360	49,990
Sulfate double pur en excès, et eau renfermant par litre 25 grammes de SO ³ ,KO.....	144	1,360	25,610
Sulfate double pur en excès, et eau renfermant par litre 25 grammes de SO ³ ,KO.....	312	1,360	25,606
Sulfate double pur. Solution saturée de SO ³ CaO en excès.....	48	1,360	25,235
Sulfate double pur. Solution saturée de SO ³ CaO en excès.....	192	1,360	25,448

On voit donc que, à la température de 15 degrés, à laquelle ces expériences ont été faites, le sulfate double de potasse et de chaux, mis au contact de l'eau pure, se détruit au moins en partie et que la décomposition s'arrête quand la liqueur contient environ 25 grammes de sulfate de potasse par litre. Si l'on étend alors la liqueur, une nouvelle portion du sel se décompose; si l'on ajoute, au contraire, du sulfate de potasse, il se combine au sulfate de chaux libre, et, dans les deux cas,

on finit par trouver dans 1 litre de liqueur 25 grammes de sulfate de potasse. La liqueur n'a plus alors d'autre action sur le sel double que d'en dissoudre une très-faible quantité.

Tout ce que nous venons de dire pour le sulfate de potasse, l'un des éléments du sel double, devrait pouvoir s'appliquer au second, le sulfate de chaux, et cependant l'expérience ne prouve pas qu'il en soit ainsi; on ne trouve pas que le poids de sulfate de chaux, dissous dans un volume déterminé de la liqueur, aille en diminuant d'abord pour atteindre une certaine limite. Il y a lieu de chercher quelle influence peut avoir la présence du sulfate de potasse sur la solubilité du sulfate de chaux et sur celle du sulfate double.

Considérons un mélange d'eau et de sulfate double à la température ordinaire, une faible partie du sel se dissout et une autre se décompose. Ses éléments se séparent, jusqu'à ce que la liqueur contienne par litre, d'une part, 26 grammes environ de sulfate de potasse, de l'autre, une quantité de sulfate de chaux anhydre inférieure ou au plus égale à 2^{gr},360 (qui représente la quantité de sulfate de chaux SO^3, CaO que 1 litre de chaux peut dissoudre à 15 degrés). Le sulfate de potasse étant le plus soluble des deux sels jouera un rôle prépondérant dans le phénomène; il nous restera, au bout d'un certain temps, du sel double non attaqué et dont une partie (nécessairement très-faible, vu le peu de chaux que renferme la liqueur), est dissoute, une solution de sulfate de potasse en renfermant environ 26 grammes par litre, enfin du sulfate de chaux qui provient du sel décomposé et dont une partie est dissoute, tandis que l'autre demeure insoluble. C'est ici que le sulfate de potasse vient jouer un rôle particulier.

Prenons, en effet, une solution saturée de sulfate de chaux à 15 degrés et ajoutons-y progressivement des cristaux de sulfate de potasse, jusqu'à ce qu'ils cessent de se dissoudre. Si, pour divers états de la liqueur, nous cherchons les poids de sulfate de chaux dissous, nous trouvons par litre :

SO ³ , KO.	SO ³ , CaO.
0 ^{gr}	2,360 ^{gr}
8	1,803
10	1,767
12	1,660
16	1,495
20	1,360
26	1,360
30	1,360
55	1,200
110	0,748

D'après ce tableau, le poids de sulfate de chaux va en diminuant; il faut donc tout d'abord qu'il s'en précipite, et, en effet, on ne tarde pas à observer un dépôt de cristaux, dont la forme et l'aspect font reconnaître du gypse, ce que vérifie, du reste, leur composition, et l'on en conclut simplement que, en présence du sulfate de potasse, le sulfate de chaux est moins soluble que dans l'eau pure; de plus, la précipitation des cristaux est lente, la liqueur se sursature, et l'addition de quelques cristaux de sulfate de chaux ne suffit pas toujours pour accélérer notablement la marche du phénomène. Quand le poids de sulfate de potasse dissous atteint 26 grammes par litre ou dépasse cette limite, ce n'est plus du gypse, mais bien du sulfate double que l'on voit se former dans le liquide en houppes d'aiguilles fines et brillantes. La quantité totale de chaux que l'on trouve alors dans la liqueur représente non plus seulement du sulfate de chaux, mais la somme des quantités de sulfate de chaux libre et de sulfate double, tous deux dissous dans le liquide. L'expérience montre que cette quantité totale dépend non-seulement de la température, mais aussi de l'excès de sulfate de potasse contenu dans la dissolution. Elle augmente quand la quantité totale de sulfate de potasse dissous diminue.

En définitive, la décomposition du sulfate double de potasse et de chaux, sous l'influence de l'eau à 15 degrés, se fait de telle sorte qu'un litre de la liqueur contienne d'une manière permanente 26 grammes environ de sulfate de potasse et 1,3 de sulfate de chaux; elle est alors sans action chimique sur le sel double. A cette température il faut donc que le liquide qui baigne le sel ait une composition déterminée et constante pour que l'équilibre subsiste. Si l'on ajoute de l'eau, une partie du sel se décompose; si la concentration augmente, une portion du sel

double se reproduit, de manière à rétablir toujours dans la liqueur la composition primitive.

Ainsi, à 15 degrés, il existe une liqueur sans action chimique sur le sulfate double avec lequel on la met en contact. Si maintenant on fait varier la température, on trouve que la composition de cette liqueur limite varie, comme l'indiquent les nombres suivants, rapportés au litre. La durée au bout de laquelle la liqueur atteint sa composition définitive est variable; mais, en général, au bout de deux heures, cette composition ne change plus sensiblement.

Température.	SO ³ , Ca O.	SO ³ , KO.
°	gr	gr
0	1,428	12,1
15	1,400	26,0
32	1,360	37,6
46	1,360	44,4
50	1,290	46,5
62	1,290	51,3
67	1,200	53,6
81	1,200	57,6
100	1,200	64,4

La quantité de sulfate de potasse nécessaire pour que la décomposition du sel double n'ait plus lieu augmente donc avec la température. Il est à remarquer aussi que le poids de sulfate de potasse dissous reste toujours bien inférieur à celui que peut dissoudre à la même température un litre d'eau. D'après Gay-Lussac et Berzélius, la solubilité du sulfate de potasse croît sensiblement en raison directe de la température, et, en calculant d'après cela les poids de sulfate de potasse correspondant aux températures ci-dessus pour l'eau pure, on aurait, en les comparant aux précédents, les résultats qui suivent :

Température.	SO ³ , KO	
	dans la liqueur.	dans l'eau pure.
°	gr	gr
0	12,1	83,0
15	26,0	109,3
32	37,6	139,1
46	44,4	163,7
50	46,5	170,7
62	51,3	191,8
67	53,6	200,5
81	57,6	225,1
100	64,4	258,5

Quant au sulfate de chaux, sa solubilité dans l'eau pure varie très-peu entre zéro et 100 degrés (1), et, si l'on néglige la faible quantité de sel double dissous, la petite proportion de chaux que la liqueur renferme représente simplement sa solubilité dans des solutions de sulfate de potasse de plus en plus concentrées.

A chaque température correspond donc une valeur limite de concentration de la liqueur, à partir de laquelle la décomposition du sel double n'a plus lieu. Cette limite invariable, quand la température est constante, s'élève et s'abaisse avec elle. Selon qu'une liqueur est au-dessous ou au-dessus du degré de concentration qui correspond à une température déterminée, le sel double se détruit donc ou se reforme, et, dans les deux cas, le phénomène s'arrête, dès que la liqueur atteint la composition limite qui correspond à la température considérée.

La présence dans la liqueur d'un sel étranger, sans action chimique sur le sel double ou sur ses éléments, ne modifie en rien le phénomène, pourvu toutefois que la solution saline qui doit agir sur le sulfate de chaux en ait été préalablement saturée (cette précaution est indispensable, parce que les sels qui se prêtent à l'expérience, nitrates, chlorures, acétates, etc. alcalins augmentent notablement la solubilité du sulfate de chaux). Ainsi, à 15 degrés par exemple, une solution de 20 grammes de chlorure de potassium dans 1 litre d'eau dissout 1^{gr},495 de SO^4, CaO ; et, après dix jours de contact avec un excès de sulfate double, elle contient 1,500 de sulfate de chaux et 25,8 de sulfate de potasse. Avec 100 grammes d'azotate de soude dans 1 litre d'eau, on dissout 6,38 de sulfate de chaux, et, après contact prolongé avec un excès de sel double, on trouve dans la liqueur 6,3 de sulfate de chaux et 25,7 de sulfate de potasse. De même, 180 grammes d'acétate de soude dans 1 litre d'eau dissolvent 6,64 de sulfate de chaux, et, après digestion sur le sel double, il y a 6,6 de sulfate de chaux et 25,9 de sulfate de potasse. Enfin, si la dissolution saline saturée de sulfate de chaux a été tout d'abord additionnée de 26 grammes par litre de sulfate de potasse, elle est, comme l'eau pure

(1) MARIGNAC, *Mémoire sur la solubilité du sulfate de chaux* (*Annales de Chimie et de Physique*, 5^e série, t. I, p. 275).

dans les mêmes circonstances, dépourvue de toute action chimique sur le composé.

En résumé, l'eau décompose tous les sels que nous venons d'étudier, et comme ceux-ci ont des compositions et des propriétés entièrement différentes, les résultats obtenus peuvent s'appliquer à tous les sels destructibles par l'eau; il se forme un produit peu soluble (sous-sel, sulfate de chaux, etc.), et l'eau devient une dissolution acide ou saline.

Pour chaque température il existe une liqueur de composition telle, que, suivant qu'on en fait varier la concentration dans un sens ou dans l'autre, il y a décomposition ou reconstitution du sel considéré; et, quel que soit le point de départ, le sens du phénomène est toujours tel, que la liqueur revienne à cette composition limite.

Le degré limite de concentration paraît indépendant de la quantité de sel non décomposé que la liqueur renferme, de la proportion des éléments non dissous de ce sel qu'elle contient et de la nature des substances acides ou salines qu'elle peut contenir, celles-ci n'ayant, bien entendu, aucune action chimique sur le sel ni sur ses éléments. Si ces substances ont quelque influence sur le phénomène, le nombre qui la mesure est du même ordre de grandeur que les erreurs d'expérience, et la sensibilité de la méthode d'observation n'est pas suffisante pour permettre d'évaluer ou même de constater cette influence.

Il ne sera pas sans intérêt de rapprocher ces résultats généraux des lois de la dissociation, telles que M. Henri Sainte-Claire Deville les a établies, et qui, sauf quelques différences de mots, paraissent s'appliquer à ces décompositions par l'eau. On ne sera pas surpris de cette analogie, si l'on se rappelle les résultats que l'on constate en comparant entre elles l'action de la chaleur et celle d'un dissolvant sur un même composé; si l'on réfléchit, par exemple, à ce fait, que la quantité de chaleur nécessaire pour produire un changement d'état est toujours la même, que ce changement d'état ait lieu par voie ignée ou par voie de dissolution, il paraîtra tout naturel que certaines décompositions puissent s'opérer par l'action directe du feu ou par l'intermédiaire d'un liquide, en suivant, dans les deux cas, des règles analogues. J'insisterai, du reste, sur ce sujet dans la seconde partie de ces

recherches, en examinant encore la décomposition de certains sels doubles. Il me restera aussi à montrer comment la connaissance précise des circonstances dans lesquelles les sels se décomposent sous l'influence d'un dissolvant permet d'en déduire les conditions dans lesquelles il faut se placer pour obtenir, parfaitement définis et cristallisés au sein de l'eau, des sels que ce liquide décompose avec une facilité extrême, et qui, par cette raison même, sont peu ou mal connus aujourd'hui.
