

Sur une modification lente de la constitution des solutions
de certains sels,

PAR M. W. SPRING.

On se rappelle que TYNDALL s'est servi, le premier, d'un faisceau de lumière intense pour scruter les milieux gazeux et pour y découvrir la présence de particules de matières qui échappaient à tous les autres moyens d'investigation.

Il montra ainsi que de l'air absolument pur, privé de toute poussière, si fine fut-elle, par une filtration à travers un tampon de coton-poudre, laisse passer un faisceau de lumière intense sans s'illuminer lui-même. L'air pur se comporte donc comme un milieu absolument transparent comparable aux espaces interplanétaires. TYNDALL qualifie cet air d'optiquement vide.

Mais, si l'air tient en suspension des particules, même ultramicroscopiques, de substances quelconques, solides ou liquides, le spectacle change complètement. On voit alors une trainée lumineuse apparaître sur le chemin du faisceau ; cette lumière est due à la réflexion partielle du faisceau, car elle est polarisée.

Environ vingt années après ces travaux, H. PICTON et E. LINDER¹⁾ eurent l'idée de se servir de l'expérience de TYNDALL pour se renseigner sur la constitution des solutions colloïdales dont l'étude commençait à se poursuivre de plus en plus.

Ils virent que ces solutions n'étaient pas optiquement

¹⁾ Chem. Society, t. XII, pp. 137—148; 1892.

vides, mais que, dans chacune d'elles, le faisceau lumineux incident se marquait par une trainée plus ou moins intense. Ils conclurent de là que les solutions colloïdales ne sont pas homogènes et qu'elles ne représentent rien autre chose que des suspensions de particules ultra fines dans l'eau.

Cette conclusion ne fut cependant pas généralement acceptée. Il avait été montré, en effet, que les liquides, même quand ils sont soigneusement distillés, ne sont jamais optiquement vides. A. LALLEMAND qui constata le premier cette particularité, crut à une réflexion de la lumière sur l'éther condensé du milieu réfringent, de telle sorte que les liquides (voire les solides) se comporteraient d'après lui, autrement que les gaz dans l'expérience de TYNDALL.

D'un autre côté, J. L. SORET, l'éminent physicien de Genève, qui avait pourtant observé les mêmes faits, n'accepta pas la conclusion de LALLEMAND; il persista à regarder l'apparition du faisceau lumineux dans les liquides, comme la preuve de la présence de particules et il conclut, lui, „qu'il est très difficile, sinon impossible, de préparer un liquide absolument privé de corpuscules en suspension.”

Il est clair que si, vraiment, l'eau ne peut être obtenue à l'état optiquement vide, les observations de PICTON et LINDER, n'ont plus de force probante au regard de la nature des solutions colloïdales.

Je me suis proposé alors, en vue de lever, si possible, l'indétermination du problème, de m'assurer si l'on ne pouvait arriver à obtenir de l'eau optiquement vide, en suivant d'autres procédés que celui de la distillation.

On se le rappelle, je suis arrivé à débarrasser l'eau de toutes ses poussières, soit par l'action de l'électricité ¹⁾ soit par l'action agglutinante exercée par certains précipités gélatineux ²⁾.

¹⁾ Bull. de l'Académie Royale de Belgique. 3^{eme} série, t. XXXV, p. 780; 1898.

²⁾ Ce Recueil, t. III, p. 153; 1899.

Les liquides que j'ai préparés étaient effectivement optiquement vides. Il n'y a pas lieu de revenir sur le détail des opérations qui ont conduit à ce résultat, mais il est nécessaire de rappeler, pour éclairer la question qui nous occupe aujourd'hui, les observations que j'ai pu faire à l'aide des solutions de sels préparées au moyen de cette eau optiquement vide. Les premiers résultats remontent, déjà, à peu près à dix années; ils ont été résumés dans un article intitulé „sur la diffusion de la lumière par les solutions ¹⁾). Plus tard, j'ai complété ce travail et démontré les faits au Congrès de Chimie et de Pharmacie tenu à Liège, en 1905, à l'occasion de l'Exposition Universelle ²⁾.

J'ai pu faire voir que les solutions diluées des sels des métaux alcalins et alcalino-terreux étaient bien optiquement vides. Parmi les sels des autres métaux, les chlorures, sulfates et nitrates de zinc, cadmium, manganèse et de nickel ont formé aussi des solutions qu'on doit regarder comme optiquement vides; mais les sels d'aluminium, de fer, de chrome, de cuivre, de plomb, de mercure, ont donné des solutions qui étaient à assimiler à des liquides troubles, bien qu'elles parussent parfaitement limpides dans les conditions ordinaires d'éclairage; enfin, les solutions colloïdales proprement dites, quelle que fut leur espèce, se sont illuminées d'une manière intense sur le passage d'un rayon puissant.

Il était donc prouvé que l'illumination des solutions colloïdales était due à leur hétérogénéité et non à un défaut de transparence de l'eau. Alors l'illumination des sels d'aluminium, etc., trouvait une explication bien simple: la dissolution de ces sels dans l'eau est toujours accompagnée d'une décomposition partielle, d'une hydrolyse; il

¹⁾ Ce Recueil, t. III, p. 233; 1899.

²⁾ La lumière comme détective de la constitution des corps. Publication du Congrès, t. I, pp. 229—317. Liège, chez VAILLANT-CARMANNE, 1905.

y a formation d'un peu d'hydrate et d'acide qui demeurent en équilibre chimique, sous l'influence de la masse active de l'eau. L'hydrate apparaissant sous la forme colloïdale, échappe à la vue directe, mais il se révèle dans le faisceau de lumière intense. Les sels qui ne s'hydrolysent pas ou bien ceux dont les produits de l'hydrolyse se dissolvent complètement dans l'eau forment des solutions optiquement vides.

Ayant constaté, d'autre part, que les liquides organiques tels que les alcools, les hydrocarbures, etc., s'illuminait, quoiqu'on fit, dans le faisceau de lumière intense et cela d'autant plus vivement que leurs molécules étaient plus grosses, on pouvait être porté à croire, avec LOBRY DE BRUYN et VAN CALCAR¹⁾ que dans ces corps, la lumière se réfléchissait effectivement sur les molécules. Toutefois, les dimensions moyennes de ces molécules étant inférieures à la limite en dessous de laquelle, d'après la théorie de la lumière, une réflexion n'est plus possible, même pour les rayons bleus ou violet, on se heurtait à une grande difficulté.

Celle-ci disparaîtrait si les molécules des corps organiques pouvaient être envisagées comme se groupant, temporairement, en molécules polymérisées qui se résoudraient continuellement en molécules normales, de sorte que l'illumination serait la conséquence des polymérisations fugaces des molécules. Je n'ai pas trouvé le moyen de m'assurer si cette supposition est fondée, mais j'ai pu constater un fait qui la rend très probable. En effet, si l'on prépare une solution concentrée d'un sel alcalin, c'est à-dire d'un sel dont la solution diluée est optiquement vide, on favorisera très probablement, par suite de la concentration, les groupements passagers des molécules et l'on pourra s'attendre à ne plus avoir un milieu optiquement vide. L'expérience a confirmé la chose: les solutions concentrées de nitrate,

de chlorure et de bromure de potassium ne sont pas optiquement vides.

Tels sont les faits qu'il était nécessaire de rappeler avant de passer à l'exposé des observations nouvelles. Ce rappel a été un peu long, mais il nous permet d'être d'autant plus bref à présent.

J'avais conservé, dans des fioles bien fermées, la plupart des solutions de sels qui avaient été préparées en 1905, en vue du Congrès, surtout celles qui avaient été reconnues non optiquement vides; seules les solutions colloïdales proprement dites avaient été rejetées. La conservation a eu lieu à la température ordinaire, à l'abri de la lumière vive, en vue de m'assurer si ces liquides garderaient leur caractère. De temps en temps, je les examinais dans un faisceau de lumière et bientôt je constatai qu'elles devenaient de plus en plus transparentes, c'est-à-dire, que la trainée lumineuse du faisceau diminuait d'intensité. Aujourd'hui, quatre ans après l'époque de préparation, l'état des solutions est le suivant:

Noms des sels	titre %	Etat optique
Sulfate sodique	12.2	presque vide
Nitrate potassique	8.0	presque vide
id	13.0	s'illumine très-peu
Bromure potassique	20.0	s'illumine très fort
Bichromate potassique	1.0	vide
Chlorure ammonique	20.0	vide à peu près
Carbonate ammonique	5.0	vide à très peu près
Chlorure aluminique	20.0	s'illumine très faiblement
Sulfate zincique	29.0	presque vide
Sulfate cuivre	20.0	presque vide
Chlorure	11.25	presque vide
Chlorure manganique	10.0	vide
Chlorure mercurique	4.0	presque vide
Nitrate argentique	10.0	presque vide
Chlorure platinique	6 à 7	vide
Acétate plombique	10.0	presque vide

¹⁾ Recueil des Travaux chim. des Pays-Bas et de la Belgique, 1904, p. 218, t. VIII.

On le voit, à trois exceptions près (nitrate potassique à 13 %, bromure potassique et chlorure aluminique), toutes les autres solutions sont devenues optiquement vides ou à peu près, tandis qu'à l'origine elles s'illuminiaient nettement. La dénomination presque vide, du tableau précédent est vague, à la vérité; il faut la comprendre comme ceci: dans la partie la plus étroite du faisceau lumineux projeté par la lanterne électrique (50 volts 12 ampères), c'est-à-dire dans la partie de lumière la plus intense, ces solutions s'illuminiaient encore, mais quand on les portait de quelques centimètres plus loin dans le faisceau, de manière à les placer dans une partie un peu moins lumineuse, elles étaient optiquement vides.

Il résulte de ce qui précède qu'une solution d'un sel dans l'eau n'est pas au repos. Ses propriétés optiques éprouvent une modification lente, en ce sens que la transparence devient de plus en plus complète avec le temps, ou bien, les phénomènes d'illumination qui se manifestaient à l'origine vont s'effaçant continuellement.

La raison de cette modification doit, selon toute probabilité, être en relation avec des changements de la structure moléculaire. La supposition la plus simple est, sans doute, que la dissolution d'un sel n'est pas terminée, en réalité, après la liquéfaction apparente, mais qu'elle s'achève encore pendant longtemps, parce que, peut-être, tous les groupes de molécules n'arrivent pas à leur plus grand état de division ou de simplicité, en même temps.

On sait, que la conductibilité électrique des solutions est en relation étroite avec leur état moléculaire; il est donc intéressant de s'assurer si celle-ci suit, ou non, les modifications constatées dans les phénomènes d'illumination.

A la vérité, KOHLRAUSCH¹⁾ a déjà montré que même des solutions de sels minéraux manifestent des changements dans leur conductibilité électrique, souvent déjà d'un jour au lendemain. Le plus fréquemment la conductibilité va en

augmentant avec le temps de plusieurs unités pour cent; mais la cause de ces changements n'a pas encore été donnée. Peut-être les observations actuelles pourront-elles être de quelqu'utilité dans la question?

J'ai donc déterminé la conductibilité électrique ou mieux: la résistance électrique de toutes les solutions vieilles de quatre ans dont j'avais un volume suffisant et je l'ai comparée avec ce qu'elle est à l'origine de la solution.

Comme, malheureusement je n'avais pas pensé à déterminer cette résistance il y a quatre ans, j'ai tourné la difficulté en opérant de la façon suivante: après avoir mesuré la résistance d'une solution de quatre ans, à une température connue, j'ai évaporé la solution à sec, dans une capsule de platine, au bain-marie, quand le sel était stable, ou, à la température ambiante, dans le vide sec, quand une dissociation était à craindre; ensuite, j'ai refait la solution en dissolvant la totalité de sel sec, dans un volume d'eau pure tel que le volume primitif fut exactement reconstitué. Alors j'ai procédé de nouveau à la mesure de la résistance électrique. — Comme il s'agissait uniquement de s'assurer si la résistance était différente dans les deux cas, les opérations étaient des plus simples et les erreurs que l'on est exposé à commettre quand on détermine la conductibilité moléculaire d'une solution, par exemple, celle qui entache parfois la capacité de résistance du vase, n'entrent pas en jeu ici.

Voici les résultats obtenus en ohms, à l'aide de l'appareil bien connu de KOHLRAUSCH, à cylindre et téléphone.

		Température.	Résistance.		Différence.
			sol. anc.	sol. récente.	
1	Nitrate potassique 8%	15.7	69.	67.	2
2	id. id. 13	15.5	76.4	78.	3.4
3	Bromure potassique	15.5	32.2	31.6.	0.8
4	Sulfate sodique	16.5	125.0	122.2	2.8
5	Bichromate potassique	18.0	698.0	1257.0	-553.0
6	Sulfate zincique	17.0	198.5	177.7	20.8
7	Chlorure cuivreux	19.0	109.2	108.5	5.7
8	Sulfate cuivreux	20.0	196.3	190.1	6.2
9	Chlorure manganique	20.0	80.2	80.5	0.3
10	Chlorure aluminique	20.0	81.1	73.3	7.8

¹⁾ WIEDEMANN. Ann. t. 26, p. 175; 1885 (en note).

On voit que parmi les dix solutions examinées, il en est cinq (les N°s 1, 2, 3, 4 et 9) qui ont donné une différence de résistance électrique très faible. Si, à la vérité, celle-ci dépasse au moins dans deux cas (les N°s 1 et 2) l'erreur probable des mesures de l'espèce, il est préférable de se borner à la mentionner à titre documentaire sans en tirer de conclusion. Il est à remarquer toutefois, que ces solutions font partie de celles qui étaient déjà à peu près optiquement vides il y a quatre ans. Ce qu'elles ont gagné en transparence depuis, n'est pas considérable et l'on ne pouvait s'attendre à un grand changement dans leur résistance électrique.

Il en est tout autrement des cinq dernières solutions; celles-ci n'étaient pas optiquement vides au début; elles le sont devenues ou tout au moins, elles se sont fortement rapprochées de cet état et l'on voit que ce changement se marque dans la résistance électrique d'une manière évidente. Si nous réservons pour un instant, le cas du bichromate de potassium qui paraît tout particulier, nous voyons que dans les autres solutions, la résistance a augmenté d'une manière telle qu'il faut exclure toute éventualité d'erreur. La raison de cette augmentation est facile à comprendre: au moment de la dissolution une partie du sel s'est hydrolysée, c'est-à-dire décomposée en hydrate et en acide libre par l'action de l'eau.

L'hydrate, à l'état colloidal, est à peu près sans influence sur la résistance électrique du liquide; l'acide, au contraire, diminue, comme on sait, cette résistance dans une forte proportion, de sorte que le résultat moyen, celui que l'on mesure, doit être trop faible. Mais, avec le temps, l'hydrolyse peut rétrograder dans une certaine mesure, la proportion d'acide libre diminue et, conséquence nécessaire, la transparence de la solution augmente en même temps que sa résistance électrique.

Si c'est bien ainsi que les choses se passent, le fait nouveau serait que l'état d'équilibre chimique entre les pro-

duits de l'hydrolyse d'un sel et la masse d'eau de la solution ne se rétablirait, pour une température donnée, qu'avec une lenteur extrême, quand il aurait été déplacé à la suite d'une variation de la température ou autrement. Il en serait de ce rétablissement comme de l'éthérification qui, suivant BERTHELOT, demande des années pour s'achever.

Revenons à présent, au cas du bichromate de potassium. Ici on remarque, non seulement, une différence énorme, dans la résistance électrique, mais il y a même renversement du signe: ce n'est plus une augmentation de la résistance que le temps a produit, mais une diminution. En même temps, on constate que la solution a éprouvé un changement notable de couleur. De jaune rougâtre qu'elle était à l'origine, il y a quatre ans, lorsqu'elle n'était pas optiquement vide, elle était devenue nettement jaune et optiquement vide. A fin de comparaison, j'ai préparé une solution fraîche de bichromate de potassium au titre de 1% et constaté qu'en effet, celle-ci était plus rouge que l'ancienne, d'une manière évidente. D'ailleurs, la solution formée en dissolvant à nouveau les cristaux secs résultant de l'évaporation de la solution ancienne, avait la même couleur que la solution fraîche et elle avait aussi à peu près la même résistance électrique que celle-ci (1251 contre 1294). L'influence du temps sur la solution de bichromate potassique est donc énorme.

A première vue, le changement de couleur produit par le temps donne à penser à l'intervention d'une base, que le verre du flacon aurait pu fournir et à la production d'une certaine quantité de chromate en place du bichromate; mais cette pensée doit être rejetée parce que si elle était vraie, la couleur plus jaune du chromate serait définitivement acquise et la simple évaporation de l'eau ne pourrait restaurer le bichromate, c'est-à-dire rétablir la couleur rougâtre, ainsi que cela a lieu pourtant.

On se trouve donc bien en présence d'une difficulté, c'est-à-dire d'une question à résoudre. J'espère être assez

heureux pour trouver le mot de l'éénigme; au moins ferai-je le nécessaire pour cela.

La conclusion à tirer de l'ensemble des faits précédents paraît être que les solutions des sels des métaux non optiquement vides, ne se trouvent pas encore dans leur état d'équilibre définitif. Elles s'acheminent néanmoins vers cet état, mais avec une grande lenteur.

Comme cette conclusion ne découle jusqu'à présent que de quelques faits, je me propose de compléter ce travail en opérant à l'aide de solutions plus nombreuses et surtout de solutions dont la résistance électrique aura été déterminée aussi au moment de leur préparation.

Liège, Décembre 1909.

Institut de Chimie Générale.