

Sur un cas de décomposition chimique produite par la pression.

En collaboration avec J.-H. van 't Hoff.

(*Bulletins de l'Académie royale de Belgique*, 3^e sér., t. XIII, p. 409, n^o 4, 1887.)

L'un de nous a observé, à l'occasion de ses études sur la dynamique chimique (*), que la formation de l'acétate cuprico-calcique est accompagnée d'une augmentation sensible de volume; en d'autres termes, le volume de $(C^2H^3O^2)^4 Ca Cu, 8H^2O$ est plus grand que le volume de $[(C^2H^3O^2)^2 Ca, H^2O + (C^2H^3O^2)^2 Cu, H^2O + 6H^2O]$.

En outre, la transformation du mélange d'acétate de calcium, d'acétate de cuivre et d'eau, à l'état d'acétate cuprico-calcique, reconnaît un point de transition dans la température, c'est-à-dire que le sel double n'existe, sous la pression atmosphérique, qu'au-dessous de 75° environ, tandis qu'au delà les deux acétates se séparent avec mise en liberté des trois quarts de l'eau de cristallisation. Cette circonstance permet de s'assurer de l'acte de la décomposition avec grande facilité, car la quantité d'eau qui devient libre suffit, quand la décomposition est complète, pour former, avec les deux acétates séparés, une pâte fluide.

D'autre part, des expériences, déjà assez nombreuses, ont montré (**) que des corps, sans action chimique sensible à froid et dans les conditions ordinaires de pression, se combinent plus ou

(*) J.-H. VAN 'T HOFF, *Berichte der deutschen chem. Gesellschaft*, t. XIX, p. 2142, 1886.

(**) W. SPRING, *Bulletins de l'Académie royale de Belgique* (2), 1880-1886; *Berichte der deutschen chem. Gesellschaft*, t. XV, p. 595, et *Société chimique de Paris*, 1883-1886.

moins complètement quand on soumet leur mélange à une pression suffisante pour déterminer une condensation notable de la matière.

Jusqu'ici ces expériences n'avaient été entreprises qu'à l'aide de corps fournissant, par leur combinaison, un composé dont le volume était plus petit que le volume de l'ensemble de ses constituants.

Cela étant, il était intéressant de vérifier si, par l'action de la pression, l'acétate cuprico-calcique ne subirait pas une décomposition à une température inférieure au point de transition. Dans l'affirmative, il y aurait lieu de rapprocher ce phénomène de celui qui a été observé par Mousson quand il est parvenu à liquéfier de la glace maintenue à 0°, par la seule action de la pression. Dans ce cas, les molécules de la matière se sont aussi groupées de manière à prendre l'état d'agrégation adéquate au volume qu'on les forçait d'occuper.

Voici le résultat de nos expériences :

1° L'acétate cuprico-calcique, finement pulvérisé, fut soumis à une pression de 6,000 atmosphères environ, à la température de 16°, pendant quelques instants. Dans ces conditions, nous avons observé seulement la prise de la poudre en une masse cristalline, d'une texture rappelant celle du marbre, sans qu'une décomposition eût été évidente. Cependant la facilité avec laquelle les grains du sel en poudre se soudaient, donnait à penser que peut-être la décomposition avait eu lieu seulement à la surface, et que le sel double se formait aussitôt que la pression venait à cesser. Au surplus, dans les phénomènes du regel de la glace, on observe un fait semblable.

Il est clair qu'en augmentant la pression, ou bien en opérant à une température plus élevée que 16°, mais restant cependant au-dessous du point de transition, on pouvait s'attendre à plus d'évidence dans le phénomène. L'augmentation de la pression étant incommode par suite de la dégradation qu'elle fait subir à l'appareil de compression, nous avons élevé la température.

2° Nous avons fait usage du compresseur à vis décrit dans le *Bulletin de l'Académie royale de Belgique*, tome XLIX, page 544, qui permet d'exercer une compression à des températures plus ou moins élevées.

Or, à 40° le résultat est déjà manifeste, sous une pression inférieure à 6,000 atmosphères : le sel s'est liquéfié lentement au plus des trois quarts de sa masse et il a flué dans les fentes du compresseur. Après ouverture de l'appareil, la masse s'est de nouveau solidi-

fiée, mais elle avait un caractère particulièrement intéressant. Toute la partie du compresseur qui avait été au contact du sel était couverte d'une couche de cuivre. Ceci prouve à l'évidence, pensons-nous, que le sel s'était liquéfié, d'autant plus que dans l'expérience n° 1 rien de semblable n'a été observé.

Des parcelles de cuivre se trouvaient jusque dans la masse du sel ; nous avons pu détacher même une pellicule de cuivre de l'épaisseur d'une feuille de papier. En outre, le sel qui s'était solidifié de nouveau après cessation de la pression n'avait plus la belle teinte bleue qui le caractérise ; il était devenu en grande partie vert avec de rares points blanchâtres, témoignage de la mise en liberté de l'acétate de cuivre et de l'acétate de calcium.

Si l'on se rappelle que même une pression de 6,000 atmosphères exercée dans les conditions de ces expériences ne produit, par elle-même, qu'une élévation de température d'une fraction de degré, on reconnaîtra immédiatement que la cause de la décomposition observée ne peut être imputée qu'à la diminution forcée du volume du sel.

Nous avons chauffé, pour une nouvelle expérience, le compresseur à 50°, température encore inférieure de 25° au point de transition. Cette fois, nous n'avons plus senti d'arrêt dans la descente du piston dans l'appareil, toute la matière a flué entre le piston et le cylindre. On peut dire que l'effet eût été le même si l'on avait comprimé une pâte un peu fluide.

3° L'expérience ayant montré que la décomposition de l'acétate cuprico-calcique ne se produit que lentement, en dehors de l'action de la pression, à une température qui ne dépasse pas beaucoup le point de transition, on pouvait se demander si le résultat incertain obtenu à 16° (mentionné sous le n° 1) avait vraiment sa raison d'être dans l'insuffisance de la pression, ou si le phénomène n'a pas échappé à l'observation parce que, s'accomplissant à cette température avec une grande lenteur, la compression n'a pas duré assez longtemps.

Pour répondre à cette question, nous avons repris l'expérience n° 1 à l'aide du compresseur à levier. Il est clair que si le sel refuse absolument de se décomposer, le piston, en s'appuyant sur une masse solide et fixe, ne pourra descendre dans le cylindre, tandis que dans le cas contraire, on devra observer une chute plus ou moins rapide suivant les progrès de l'acte chimique. L'extrémité du levier

de l'appareil parcourant un chemin 12.5 fois plus grand que le cylindre, on pouvait s'attendre à ce que les conditions pour une observation certaine fussent réalisées. En effet, l'extrémité du levier ne demeure pas à la même hauteur quand la pression est donnée; elle tombe avec une vitesse de 5 millimètres environ en quatre heures, soit 1^{mm}25 en une heure. Comme la hauteur du sel dans le cylindre du compresseur était de 44 millimètres environ, il est facile de calculer qu'après cent dix heures la décomposition eût été complète. Malgré l'intérêt qu'il y avait à vérifier l'exactitude de cette conclusion, nous n'avons pas poussé nos observations pendant un temps aussi long, parce que, sous ces fortes pressions, le piston de l'appareil finit, avec le temps, par se caler sous l'influence de la matière qui passe entre lui et le cylindre. Nous ne pouvons donc donner le nombre de 110 heures, mentionné plus haut, que comme une valeur approximative.

Nous avons tenu à faire cependant une expérience de contrôle à l'aide d'un sel simple, cristallisant sans eau, et pour lequel une décomposition n'était pas probable. Du sulfate de potassium a été comprimé dans les mêmes conditions et, cette fois, l'extrémité du levier n'est plus descendue d'une manière sensible.

En résumé, ces expériences prouvent que l'acétate cuprico-calciqne se décompose sous l'action de la pression d'autant plus rapidement que la pression et la température sont plus élevées. La vitesse de la réaction peut, par conséquent, être représentée par une expression de la forme

$$V = K \cdot P \times T.$$

La phénomène chimique n'étant pas indépendant du temps, on voit qu'il n'est pas absolument exact de dire que les molécules d'un corps prennent l'arrangement correspondant au volume qu'elles peuvent occuper aussitôt que ce dernier est réalisé; mais on peut comprimer un corps sans changer son état si la durée de la compression n'est pas très grande. Cette remarque nous paraît avoir une grande importance; elle explique un certain nombre de résultats négatifs encore inédits, obtenus par l'un de nous, par exemple la non-transformation du sulfure noir de mercure en sulfure rouge, même par une pression de 10,000 atmosphères.

L'examen de cette partie de la question sera complété plus tard.