

Sur la déshydratation au sein de l'eau de l'hydrate de cuivre et de quelques-uns de ses composés basiques.

En collaboration avec M. Lucion.

(*Bulletins de l'Académie royale de Belgique*, 3^e sér., t. XXIV, n^o 7, pp. 21-56, 1892.)

I. — INTRODUCTION.

Il existe dans la nature un nombre assez grand d'espèces minérales, oxydes, silicates, etc., totalement ou partiellement privées d'eau d'hydratation, provenant, selon toutes les probabilités, d'espèces correspondantes hydratées qui ont abandonné leur eau dans la suite des temps. Nous citerons, à titre d'exemple, certaines variétés d'oligiste fibreux que l'on s'accorde à reconnaître comme provenant, par perte d'eau, de l'hydrohématite fibreuse, certains oligistes oolithiques résultant aussi de la déshydratation de limonites, enfin des roches neptuniennes silicatées, en masses énormes, contenant des composés ferriques anhydres.

Dans notre pays, ces dernières sont surtout fréquentes dans les terrains primaires formant l'étage de Burnot de la classification de Dumont. Là on observe des zones étendues de grès ferrugineux dont la couleur rouge violacé, *lie de vin*, renseigne, à suffisance, sur l'état de déshydratation du composé ferrique qui les colore. Il est évident, en effet, que si les dérivés ferriques étaient hydratés, leur couleur serait plutôt jaune brunâtre et rappellerait celle des diverses variétés connues de limonite.

On est, pensons-nous, d'accord pour reconnaître qu'à l'origine les constituants ferriques de ces roches étaient aussi hydratés, c'est-à-dire qu'ils ne proviennent pas du dépôt, au sein des eaux, de parties

détachées de roches desséchées par une action plutonienne quelconque. Un fait qui parle en faveur de cette manière de voir, c'est la présence constante de bandes de roches vertes qui doivent leur couleur à un composé ferreux hydraté, dont l'origine est bien certainement la même que celle des roches rouges qui les entourent. Celles-ci se sont déposées à l'état hydraté, comme les roches vertes, mais elles ont perdu une partie de leur eau par la suite.

Comment la déshydratation de ces espèces minérales s'est-elle produite? C'est là une question non encore tranchée, si nous ne nous abusons pas, et à la solution de laquelle nous nous proposons d'apporter quelques éléments.

Le seul moyen dont on dispose, dans les laboratoires, pour déshydrater des oxydes hydratés ou des silicates, consiste dans l'action d'une température plus ou moins élevée. En général, pour opérer un départ complet de l'eau d'un hydrate il faut chauffer celui-ci à une température au moins voisine du rouge; cette remarque s'applique spécialement à l'hydrate ou aux silicates hydratés du fer.

Tout le monde est d'accord aujourd'hui pour reconnaître que nos terrains neptuniens n'ont pas été exposés à une chaleur aussi intense depuis leur formation, si l'on fait exception, bien entendu, des régions, d'ailleurs relativement restreintes, qui ont pu être le théâtre d'éruptions de roches ignées. Les autres ont vieilli dans des conditions de température ne présentant rien d'extraordinaire. Cette opinion paraît corroborée par ce qu'a pu nous apprendre l'étude de la faune et de la flore des âges géologiques écoulés.

Il paraît donc nécessaire d'admettre que la déshydratation s'est produite à basse température et même dans les conditions d'humidité propre à la roche, peut-être au sein de l'eau. Rien ne nous autorise cependant aujourd'hui à regarder l'eau comme un agent déshydratant; le contraire paraît plus rationnel, surtout si l'on tient compte des renseignements que nous devons aux études faites sur les équilibres qui tendent à se réaliser entre des corps de nature différente, et du rôle joué par la masse de l'un d'eux dans les phénomènes de ce genre. Mais il est permis de se demander si la solution d'un corps ne possède pas un pouvoir déshydratant qui fait défaut à l'eau pure. En fait, il est connu, depuis les travaux de Pfeffer, de van 't Hoff et d'autres savants, qu'un corps dissous obéit, dans son dissolvant, aux lois qui règlent la pression d'un gaz occupant un volume limité. De

même que celui-ci fait effort pour augmenter l'espace qui lui est dévolu, de même le corps dissous agit pour augmenter le volume ou la quantité de liquide dans lequel il se trouve. Mis au contact du dissolvant, il exercera une force qui a été mesurée et reconnue considérable. En un mot, une solution d'un corps dans l'eau est un système avide d'eau; c'est un fait bien connu; on a même attribué à cette avidité pour l'eau la coagulation des solutions colloïdales; mais ce qu'on a peut-être moins cherché, c'est si un système de cette espèce est en état de fonctionner comme un corps *déshydratant* dans l'acceptation chimique du mot, c'est-à-dire s'il est en état d'enlever de l'eau à des substances qui n'en contiennent peut-être qu'à l'état potentiel. Dans l'affirmative, il serait permis de supposer qu'il n'est pas resté étranger aux phénomènes chimiques dont nos minéraux sont le résultat. Nous nous sommes proposé d'examiner ce point. Nous avons constaté réellement l'influence des sels en solution sur la déshydratation; mais le phénomène se complique de plusieurs facteurs imprévus qui obscurcissent la relation de la pression osmotique avec le pouvoir déshydratant.

II. — CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES; CHOIX DE L'HYDRATE DE CUIVRE.

Pour résoudre par l'expérience la question posée dans le paragraphe précédent, nous devons vérifier si la stabilité des hydrates quelconques est moins grande dans les solutions que dans l'eau pure et dans quelle mesure cette stabilité décroît. Nous avons commencé cet examen, qui peut être conduit très loin si l'on varie la nature des substances soumises aux essais, par l'étude de la déshydratation de l'hydrate de cuivre. Nous avons choisi cette substance à cause de son instabilité; nous pouvions nous attendre à des phénomènes plus accentués qu'en opérant sur un composé plus stable.

On sait depuis longtemps que l'hydrate de cuivre, qui est d'un bleu clair à froid, se transforme, par l'action de la chaleur, en un oxyde brun, que l'on regarde généralement comme anhydre, mais qui, d'après Schaffner et Rose (*), répondrait à la formule $5\text{CuO} \cdot \text{H}^2\text{O}$.

(*) KRAUT-GMELIN, *Handbuch der Chemie*, III, p. 598.

Il n'y a pas très longtemps, M. D. Tommasi (*) a fait connaître une étude qu'il a faite sur la stabilité de l'hydrate cuivrique. Ce chimiste a exposé l'hydrate cuivrique en présence de certaines solutions salines ou alcalines à diverses températures, et il constatait dans quelles conditions la couleur bleue de l'hydrate éprouvait un changement. En opérant de la sorte, M. Tommasi atteignait, à la vérité, son but : connaître la stabilité de l'hydrate de cuivre; mais il ne se renseignait pas sur la déshydratation, car les changements de couleur constatés avaient le plus souvent pour cause, non une déshydratation proprement dite, mais la formation d'un sel basique de cuivre de couleur plus ou moins verdâtre.

La déshydratation de l'hydrate de cuivre est donc peu connue; on ne sait à quelle température précise elle commence, avec quelle vitesse elle s'achève, ni l'influence exercée sur cette vitesse par la présence de corps dissous. Nous espérons que notre travail comblera cette lacune.

III. — MÉTHODE SUIVIE DANS LES ESSAIS.

On introduisait de l'hydrate de cuivre bleu, obtenu à froid, bien lavé et suspendu dans de l'eau, toujours en quantité égale (0^{gr}4), au moyen d'une pipette, dans les flacons contenant de l'eau ou la proportion voulue de corps dissous dont on se proposait de déterminer l'influence.

On s'est arrêté à cette faible quantité pour faciliter les lavages. Nous avons reconnu, au surplus, que le poids d'hydrate employé est sans influence sur la manière dont il se déshydrate : des quantités doubles ou triples conduisent toujours au même résultat dans les mêmes conditions.

Toutes les solutions de sels étaient au titre de 5 %, sauf une exception dont il sera fait mention plus tard. Une concentration moindre ne change pas la réaction, mais seulement le temps qu'elle nécessite.

Les flacons chargés chacun d'un même volume de liquide, 100 c. c., étaient exposés pendant des temps connus à des températures

constantes, dans une étuve d'Arsonval. On a opéré à 15°, 30° et 45°.

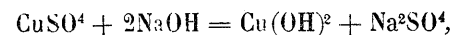
Il est bien entendu que les mélanges n'étaient faits que quand leurs parties étaient en équilibre de température avec le thermostat.

Le contenu des flacons a été ensuite recueilli sur des filtres, lavé et abandonné jusqu'à constance de poids dans des exsiccateurs à acide sulfurique. On déterminait ensuite la quantité d'eau restée dans la matière par calcination.

Nous avons, en résumé, suivi une méthode quantitative nous permettant de calculer la vitesse de la déshydratation, c'est-à-dire la quantité d'eau abandonnée dans l'unité de temps, et dans des conditions différentes de température et de milieu.

IV. — OBSERVATIONS PRÉALABLES. COMPOSITION DE L'HYDRATE DE CUIVRE RÉCEMMENT PRÉCIPITÉ.

Si, dans une solution de sulfate de cuivre, on verse, à la température ordinaire, une solution de soude ou de potasse en proportion satisfaisant à la relation



on remarque que l'hydrate bleu devient vert, puis noir après un temps relativement court.

Si, d'autre part, on ajoute une solution de sulfate de sodium à de l'hydrate de cuivre préparé d'abord et bien lavé, toutes autres conditions restant égales d'ailleurs, on constate que la déshydratation se fait beaucoup plus lentement.

En répétant ces expériences à 30° et 45°, on observe le même fait, mais d'une manière plus accentuée. On est donc amené à supposer que le temps écoulé depuis la formation de l'hydrate de cuivre intervient comme facteur actif dans sa déshydratation.

En vue de vérifier l'exactitude de cette conclusion, différents essais ont été faits avec de l'hydrate de cuivre précipité depuis des temps divers et lavé à froid. Ils ont été exécutés d'abord avec de l'hydrate seul, puis au sein d'une solution de sulfate de sodium à 5 % aux températures de 30° et de 45°, la réaction à la température de 15° étant trop lente.

(*) *Société chimique de Paris*, t. XXXVII, p. 197, 1882.

Voici les résultats obtenus en chauffant l'hydrate de cuivre dans l'eau pure :

Température de 50°.

Hydrate de cuivre lavé, précipité depuis	Retient une proportion d'eau après			
	21 heures.	28 heures.	45 heures.	72 heures.
1 heure . .	11.80%	10.40%	4.56%	0.11%
3 heures . .	18.46	11.90	8.70	2.89
24 heures . .	18.49	18.47	12.10	8.19
14 jours . .	18.50	18.50	18.51	11.86

Température de 45°.

Hydrate de cuivre lavé, précipité depuis	Retient une proportion d'eau après		
	15 heures.	18 heures.	25 heures.
1 heure . .	9.31%	6.07%	1.40%
3 heures . .	18.43	9.11	5.45
24 heures . .	18.46	18.50	9.26

Ces nombres montrent d'une manière évidente que l'hydrate de cuivre devient plus stable en vieillissant. Harms (*) avait déjà dit que, par un lavage prolongé, l'hydrate de cuivre acquerrait de la stabilité; cette remarque doit être amendée en ce sens que ce n'est pas par suite du *lavage* mais par suite du *temps* que la stabilité se produit.

Il se dégage des nombres précédents un fait qui nous paraît avoir une importance capitale pour l'étude de la vitesse de la réaction de déshydratation, c'est-à-dire pour la connaissance de la manière dont le phénomène se passe.

En effet, si l'hydrate de cuivre précipité répond à la formule $\text{CuO.H}_2\text{O}$, il contient 18.46 % d'eau.

En soustrayant de ces 18.46 les proportions d'eau figurant dans

(*) Chem. Centralblatt, 1858, 110.

les tableaux précédents, on obtiendra les proportions d'eau dégagées dans les mêmes temps.

Température de 50°.

Age du précipité.	Proportion d'eau dégagée après			
	21 heures.	28 heures.	45 heures.	72 heures.
1 heure . .	6.66	8.06	13.90	18.35
3 heures . .	»	6.56	9.76	15.57
24 heures . .	»	»	6.36	10.27
14 jours . .	»	»	»	6.60

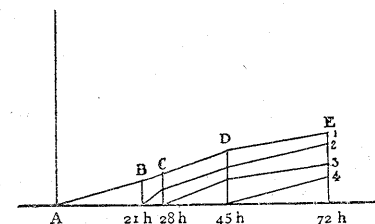
Température de 45°.

Age du précipité.	Proportion d'eau dégagée après		
	15 heures.	18 heures.	25 heures.
1 heure . .	9.15	12.39	17.06
3 heures . .	»	9.35	13.01
24 heures . .	»	»	9.20

L'hydrate ancien fournit donc non seulement moins d'eau au bout de 72 heures d'exposition à 50°, ou 25 heures à 45°, que l'hydrate récent, mais sa décomposition ne paraît commencer qu'après un temps d'autant plus long que l'époque de sa préparation est plus éloignée.

Si l'on représente le phénomène graphiquement, on pourra faire une remarque complémentaire.

Prenons, pour cela, l'axe des abscisses comme axe des heures, et portons les quantités d'eau dégagée comme ordonnées; on aura le croquis suivant :



où les lignes 1, 2, 3, 4 se rapportent respectivement aux précipités de 1 heure, de 3 heures, de 24 heures et de 14 jours.

On voit maintenant que la partie AB paraissant être le prolongement naturel de la ligne BCDE, la décomposition du précipité de 1 heure commence, sans doute, au temps 0. C'est bien certainement pour cette raison qu'il n'est pas possible d'obtenir un hydrate bien bleu si l'on précipite un sel de cuivre par la soude ou par la potasse à la température de 30°, ou même au-dessous de 30°; le précipité obtenu fonce immédiatement en couleur.

D'autre part, si les précipités plus anciens commencent à se décomposer plus tard, il paraît néanmoins que la déshydratation, une fois en train, se continue régulièrement, nous dirons même *parallèlement* à celle de l'hydrate récent. Il y a donc comme un obstacle que le temps doit vaincre d'abord pour que la réaction prenne sa course.

Quelle peut être la cause de ces changements de propriétés de l'hydrate de cuivre? Nous allons essayer de la pénétrer en comparant la déshydratation de l'hydrate de 1 heure avec celle de l'hydrate de 3 heures.

Le temps 21 heures n'ayant rien donné pour le second hydrate, nous devons commencer la seconde comparaison à partir du temps de 28 heures pour la température de 30°.

Nous devons donc dresser les deux tableaux suivants :

1° Pour la température de 30° :

TEMPS.	Proportion % d'eau dégagée.
0 heure	0
28 heures	8.06
45 »	13.90
72 »	18.35

2° Pour la température de 45° :

TEMPS.	Proportion % d'eau dégagée.
0 heure	0
15 heures	9.20
18 »	12.43
25 »	17.10

Si l'on divise les quantités d'eau dégagée par leur temps respectif,

on obtiendra la vitesse moyenne V de l'élimination de l'eau pour des époques différentes, soit :

Vitesse moyenne pour 30°.

De 0 à 28 heures	0,289
De 0 à 45 »	0,309
De 0 à 72 »	0,255

Vitesse moyenne pour 45°.

De 0 à 15 heures	0,613
De 0 à 18 »	0,690
De 0 à 25 »	0,684

Ce résultat n'est pas acceptable, car il est inadmissible que la quantité d'eau débitée dans l'unité de temps, à une même température, augmente quand le poids d'hydrate décomposable diminue; ou, plus spécialement, la vitesse de 0 à 45 heures ne peut être plus grande que de 0 à 28 heures, puisqu'il reste moins d'hydrate aux environs de 45 heures que de 28 heures. Le tableau pour la température de 45° est plus probant encore.

Il n'est pas difficile de se convaincre que cette difficulté provient uniquement de la supposition que nous avons faite relativement à la composition de l'hydrate de cuivre et qu'elle disparaît avec elle. Nous avons admis la formule $\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ d'après les analyses connues de l'hydrate desséché; mais rien ne dit que l'hydrate récemment précipité n'est pas plus riche en eau et ne répond pas à la formule $\text{CuO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{CuO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. En répétant les calculs précédents sur la base de $\text{CuO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, c'est-à-dire en soustrayant cette fois de 31.17 (proportion % d'eau de $\text{CuO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) les quantités d'eau retenues après les temps indiqués, nous aurons encore les proportions d'eau dégagées dans ces temps, soit :

A 30°		A 45°	
Temps.	% d'eau dégagée.	Temps.	% d'eau dégagée.
0 heure	»	0 heure	»
28 heures.	20.77	15 heures.	21.86
45 »	26.61	18 »	25.10
72 »	31.06	25 »	29.77

D'où l'on déduit les vitesses moyennes :

A 30°		A 45°	
Temps.	% d'eau dégagée.	Temps.	% d'eau dégagée.
De 0 à 28 heures.	0.742	De 0 à 15 heures.	1.457
De 0 à 45 »	0.591	De 0 à 48 »	1.394
De 0 à 72 »	0.431	De 0 à 25 »	1.190

Ces vitesses sont, cette fois, régulièrement décroissantes, sans plus présenter de reprise quand la quantité d'hydrate diminue. Le résultat est rationnel, en un mot.

Si l'on part, enfin, de la formule $\text{CuO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ou de toute autre contenant plus de H_2O , on arrive de nouveau à un résultat absurde, en ce sens que la diminution de vitesse après le premier temps est en dehors de toute proportion admissible avec la vitesse des derniers temps. Le fait est surtout facile à constater si l'on trace le diagramme du phénomène. On se convainc que la formule $\text{CuO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ est la seule admissible.

L'étude de la vitesse d'une réaction peut donc servir, dans certains cas, à la détermination de la composition des corps lorsque la substance à étudier est inaccessible par les moyens connus. Du moins nous pensons que l'exemple précédent représente la première tentative faite dans cette voie.

La composition $\text{CuO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ étant admise pour l'hydrate récemment précipité, nous devons nous demander quelle composition a l'hydrate ancien.

Il est facile de s'assurer, en opérant comme il est dit plus haut, que l'hydrate de trois heures d'âge répond déjà à la formule $\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$, car on arrive, en admettant cette formule, à des vitesses régulièrement décroissantes, tandis que la formule $\text{CuO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ donne une vitesse de décomposition exagérée pour le premier temps.

Il paraît donc démontré que la différence de stabilité de l'hydrate récent et de l'hydrate ancien a pour cause première une différence de composition. Dans l'hydrate récent se trouvent deux molécules d'eau, dont l'une se dégage déjà à froid dans l'eau pure, tandis que l'autre réclame le concours de la chaleur ou d'un agent déshydratant

pour abandonner l'oxyde de cuivre. C'est ici le lieu de rappeler que la couleur de l'hydrate récent est plus claire que celle de l'hydrate ancien; ce fait a peut-être aussi pour cause le changement de composition.

Il n'est pas à dire cependant que l'hydrate $\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ une fois formé ne subit pas, avec le temps, et à basse température, une modification physique, sans doute, qui aboutit à diminuer la facilité avec laquelle il perd son eau. Il résulte, en effet, du tableau de la page 9, que l'hydrate âgé de 24 heures perd, quand il est porté à 50° pendant 72 heures, 55.5 % de son eau, tandis que l'hydrate âgé de 14 jours et qui n'avait subi aucune décomposition à 15° n'a donné que 55.7 % de son eau dans les mêmes conditions.

Pour nous résumer en ce qui concerne ce dernier point, nous dirons que la décomposition de l'hydrate ancien ne commence pas au moment où il se trouve exposé à une température à laquelle elle est cependant possible. Il se fait un travail de préparation préalable à la décomposition; on peut se demander si celui-ci ne consiste peut-être pas dans la restauration de l'hydrate peu stable $\text{CuO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ qui subit alors une dislocation complète. Ce qui nous porte à émettre cette idée, c'est qu'en fait C.-F. Cross (*) a observé l'hydratation de toute une série d'oxydes déshydratés à la suite de leur exposition dans une atmosphère humide: spécialement l'oxyde de cuivre CuO , obtenu par précipitation, devint, après quelques jours, $2\text{CuO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ et même $\text{CuO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Le jeu de l'hydratation ou de la déshydratation serait donc réglé par la température régnante.

V. — STABILITÉ DE L'HYDRATE RÉCENT ET DE L'HYDRATE ANCIEN EN SOLUTION SALÉE.

Il était nécessaire de s'assurer jusqu'à quel point les différences mentionnées dans le paragraphe précédent persistent quand l'eau dans laquelle baigne l'hydrate tient un sel en solution.

Nous avons donc refait ces expériences en nous servant cette fois d'une solution de sulfate de sodium au titre de 5 de Na_2SO_4 pour 100 d'eau.

*) Jahresbericht für 1879. Ueber Rückbildung von Hydraten, p. 179.

Voici les résultats obtenus à 30° :

Hydrate de cuivre âgé de	Proportion d'eau retenue après		
	17 heures.	25 heures.	42 heures.
1 heure . . .	11.18 %	9.06 %	3.18 %
3 heures . . .	18.45	12.00	8.40
24 heures . . .	18.50	18.51	12.03

Puis à 45° :

Hydrate de cuivre âgé de	Proportion d'eau retenue après		
	11 heures.	16 heures.	20 heures.
1 heure . . .	9.00 %	4.18 %	2.07 %
3 heures . . .	18.53	10.14	5.96
24 heures . . .	18.49	18.51	9.16

La conclusion à tirer de ces faits est évidente : la présence du sulfate de sodium dans l'eau accélère la décomposition de l'hydrate, mais ne renverse pas le fait constaté d'abord : l'âge du précipité assure à celui-ci une plus grande stabilité.

Ceci étant, il fallait nécessairement, pour obtenir des résultats comparables dans les essais suivants, faire usage d'hydrates de même âge. Nous avons toujours opéré avec de l'hydrate précipité depuis trois heures, et le lavage a été conduit de manière qu'il fût terminé avant ce temps.

Nous passons maintenant à l'exposé des résultats de nos recherches.

VI. — VITESSE DE LA DÉSHYDRATATION SPONTANÉE DE L'HYDRATE DE CUIVRE.

Pour connaître l'influence des solutions de sels sur la déshydratation, il était nécessaire d'étudier au préalable l'action du temps et de la température sur l'hydrate de cuivre au sein de l'eau pure. Nous avons donc complété les observations mentionnées au § 4.

A la température ordinaire (moyenne 15°2) l'hydrate de cuivre se décompose déjà sous l'eau, mais si lentement qu'après quatre mois et demi (138 jours), il restait encore 55 % de matière non altérée.

Il est facile de calculer qu'une molécule-gramme d'hydrate de cuivre c'est-à-dire 97^{gr}5, perd de l'eau avec une vitesse moyenne de 0^{gr}0024 par heure pendant ces 138 jours. Cette lenteur extrême s'oppose à des comparaisons exactes; nous avons donc opéré à 30° et à 45° et obtenu les résultats suivants :

A 30°.

TEMPS <i>t</i>	% d'hydrate décomposé <i>q</i>	Différences premières		Vitesse $V = \frac{q}{t}$
		<i>t</i>	<i>q</i>	
16 heures	16.03	16	16.03	1.002
32 »	30.23	16	14.20	0.887
48 »	42.69	16	12.46	0.779
64 »	53.58	16	10.89	0.680

A 45°.

18 heures	50.7	18	50.7	2.816
27 »	74.8	9	24.1	1.338
36 »	95.4	9	20.6	1.144

CONCLUSIONS.

A la température de 30°, 100 de CuO.H₂O demandent donc 96 heures pour être complètement déshydratés, tandis qu'à 45°, il suffit de 38 heures. On calcule facilement, par interpolation, qu'à la température de 54°, la durée de la déshydratation doit être nulle, c'est-à-dire qu'à cette température l'existence de l'hydrate formé depuis trois heures (voir plus haut) n'est plus possible. Nous avons tenu à vérifier expérimentalement cette conclusion. Pour cela nous avons exposé à cette température de 54° une certaine quantité d'hydrate de cuivre exactement le temps voulu pour que la température de l'eau dans laquelle il se trouvait atteignit ce degré. Le corps brun formé a donné à l'analyse 0.78 % d'eau, c'est-à-dire qu'il est, en effet, bien près d'être totalement déshydraté.

Si l'on examine comment varie la vitesse de déshydratation à 30° et à 45°, on constate qu'à chacune de ces températures elle ne

diminue pas aussi rapidement que ce devrait être le cas, si la cause de la déshydratation était exclusivement le degré de chaleur. En effet, alors la quantité d'eau dégagée devrait, à chaque instant, être proportionnelle à la quantité d'hydrate existant et varier suivant l'expression

$$\frac{dq}{dt} = K(A - x),$$

où A est la quantité d'hydrate à l'origine et x la quantité décomposée au temps t, c'est-à-dire que la quantité d'eau dégagée devait être la plus grande au début pour diminuer *proportionnellement* à l'hydrate restant. Cette proportion n'existe pas. Il y a donc un facteur nouveau qui agit à partir du moment où l'action a commencé.

Il est naturel de se demander si l'oxyde de cuivre formé (CuO) n'agit peut-être pas par voie de *catalyse* sur l'hydrate. Dans l'affirmative on serait en présence d'un phénomène comparable à celui de la décomposition de l'eau oxygénée sous l'influence de la mousse de platine, de l'oxyde ferrique ou d'autres substances. Dans ce cas l'équation devient

$$\frac{dq}{dt} = K(a - x) + K'a.$$

Pour vérifier cette supposition, nous avons repris les expériences précédentes en mêlant, dès le début, à l'hydrate une certaine quantité d'oxyde formé par la décomposition de l'hydrate sous l'eau. Pour éviter toute méprise, nous avons agi avec une portion égale d'hydrate non mêlé d'oxyde, servant de témoin, et traité, par conséquent, exactement dans les mêmes conditions et au même temps.

Voici les résultats obtenus à la température de 30° :

L'hydrate sans addition d'oxyde a perdu, après trente-deux heures, 8.90 % d'eau.

L'hydrate additionné de 21.5 % de CuO a perdu :

1 ^{er} essai	9.62
2 ^e »	9.86
3 ^e »	9.70
4 ^e »	9.55
MOYENNE	9.68

Il résulte donc de là que la présence de l'oxyde exerce une action catalytique sur l'hydrate de cuivre. Elle rappelle peut-être l'action des oxydes ou de certains métaux en poudre sur l'eau oxygénée.

VII. — ACTION D'UNE SOLUTION DE POTASSE OU DE SOUDE SUR LA DÉSHYDRATATION.

L'observation se complique ici par suite de la solubilité de l'hydrate de cuivre dans les alcalis.

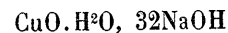
Chodnew a déjà observé cette solubilité en 1845. Proust l'a mesurée et trouvé qu'une molécule de CuO.H²O se dissout dans 58,5 de potasse ou dans 30 de soude. Nous trouvons, de notre côté, qu'une molécule de CuO.H²O demande 52,5 molécules de soude et 57 de potasse pour donner une solution complète à la température de 15°.

Cela étant, nous avons déterminé l'action déshydratante de ces solutions à 15° sur un poids connu d'hydrate de cuivre, les solutions étant préparées de manière à contenir chacune 5 % d'alcali.

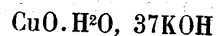
L'action est très prononcée, comme on le voit, par les résultats que voici :

TEMPS.	% d'hydrate décomposé par	
	la soude.	la potasse.
5 jours	27.6	28.7
10 »	55.7	55.0
13 »	82.6	80.9
20 »	99.0	97.8

Ces quantités sont du même ordre. Il ne paraît donc pas que dans ce cas-ci le nombre de molécules dissoutes dans l'eau intervienne comme facteur dans la déshydratation. Il y a lieu de remarquer toutefois qu'il serait téméraire de conclure du poids de matière en solution au nombre réel de molécules isolées dans chacun des deux cas, car nous n'avons aucun renseignement sur l'état de dissociation des complexes



et



en solution étendue.

Si l'on chauffe à 30° ou à 45° les solutions alcalines d'hydrate de cuivre, on observe leur décomposition; il se précipite une poudre noire tandis que le liquide se décolore presque totalement. Nous nous sommes demandé si dans ce cas la soude et la potasse ont une action spécifique.

On a donc préparé des solutions alcalines limpides d'hydrate de cuivre, et l'on a pu constater que la précipitation était sensiblement complète, après des temps égaux, quand l'eau tenait en solution des quantités équivalentes, c'est-à-dire moléculairement égales, de soude et de potasse. Voici les données numériques :

A 30° : Chacune des solutions renfermait 2^{gr}575 d'hydrate de cuivre.

Après 2 1/2 heures la solution sodique ne retenait plus que 0,045 d'hydrate et la solution potassique 0,085, tandis que la quantité d'hydrate précipitée à l'état d'oxyde était respectivement 2^{gr}530 et 2^{gr}488.

Ces quantités doivent être regardées comme égales dans la question qui nous occupe.

A 45° : Chacune des solutions renfermait 0^{gr}232 d'hydrate; après 4 3/4 heures, la solution sodique ne retenait plus que 0^{gr}020 d'hydrate de cuivre et la solution potassique seulement 0^{gr}008. Ces quantités doivent être regardées comme du même ordre dans des expériences de cette espèce. On remarquera, si l'on veut faire état de la différence, que l'action est plus complète dans la solution potassique.

Ces expériences semblent donc montrer que non seulement les solutions alcalines fonctionnent comme des déshydratants vis-à-vis de l'hydrate de cuivre, mais encore que leur pouvoir s'accorde à la *pression osmotique* de chacune d'elles.

VIII. — INFLUENCE DES SOLUTIONS DE SELS SUR LA VITESSE DE DÉSHYDRATATION.

Dans la plupart des cas, la constatation de cette influence est troublée par une réaction chimique qui se passe entre l'hydrate et le sel dissous.

L'hydrate de cuivre met en liberté une proportion plus ou moins grande de la base du sel, même des sels alcalins, et il se forme des produits basiques plus ou moins compliqués. Tommasi a déjà observé la formation de soude par l'action d'hydrate de cuivre sur une solution de chlorure de sodium (*) ou de carbonate de sodium; mais cette réaction n'a jamais fait l'objet d'un examen complet. Il est naturel que les sels dérivant de bases plus faibles fassent, d'une manière plus complète, la double décomposition avec l'hydrate de cuivre. Nous avons donc dû restreindre beaucoup notre étude; nous l'avons limitée à dix sels dérivant des métaux à énergie chimique assez grande.

A. — Sels des halogènes.

1° Chlorure de sodium.

TEMPS.	A 15°.	
		% d'hydrate décomposé.
216 heures		23.3
432 »		44.2
648 »		64.8
864 »		90.8
	A 30°.	
23 heures		38.7
46 »		65.3
69 »		92.0

(*) Comptes rendus, t. XCII, p. 453

A 45°.	
TEMPS.	% d'hydrate décomposé.
14 heures	50.3
21 »	72.7
28 »	94.0

D'où l'on déduit facilement que la déshydratation serait complète

à 15° en	960 heures.
à 30° en	77 »
à 45° en	30 »

2° Chlorure de potassium.

A 15°.	
TEMPS.	% d'hydrate décomposé.
192 heures	24.1
384 »	47.9
476 »	70.7
768 »	94.6

A 30°.	
22 heures	36.3
44 »	67.2
66 »	96.5

A 45°.	
13 heures	51.0
20 »	72.9
26 »	97.5

D'où décomposition complète

à 15° en	816 heures.
à 30° en	69 »
à 45° en	27 1/2 »

3° Bromure de potassium.

L'hydrate de cuivre fait plus facilement la double décomposition avec ce sel qu'avec les deux précédents.

On constate facilement, surtout aux températures de 15° et de 30°, la formation d'un corps verdâtre qui est un bromure hydraté de cuivre très basique; en même temps le liquide dans lequel il a pris naissance contient une petite proportion de KOH. Quoi qu'il en soit de cette réaction, la vitesse de déshydratation est ici donnée par :

A 15°.		A 30°.		A 45°.	
TEMPS.	% d'hydrate décomposé.	TEMPS.	% d'hydrate décomposé.	TEMPS.	% d'hydrate décomposé.
148 h.	34.9	20 h.	12.7	12 h.	24.4
336 h.	61.8	40 h.	52.5	18 h.	61.3
504 h.	94.5	60 h.	94.8	24 h.	92.3

D'où décomposition complète

à 15° en	552 heures.
à 40° en	62 »
à 45° en	25 »

Les produits formés à 15° et à 30°, respectivement après 504, 672 et 40 heures, ont été analysés. Le premier d'entre eux répond à la formule $Cu^2Br^2.CuO.H^2O$; en effet, on a

	Trouvé.	Calculé.
Cu	49.00	49.54
Br	42.03	41.61
O	3.96 (diff.)	4.16
H ² O	4.90	4.68
		<u>99.99</u>

Les deux autres représentent le même produit moins riche en eau, ce qui doit être.

Il est très remarquable de voir apparaître un dérivé *cuvireux* par la réaction d'un corps saturé avec un composé *cuvrique*, et cela en dehors du concours d'un corps réducteur. Nous reviendrons sur ce point plus loin.

4° Iodure de potassium.

La double décomposition est ici plus rapide encore qu'avec le bromure de potassium. A la température ordinaire, il s'est formé un corps vert foncé, déjà après deux heures de contact. L'eau ne peut plus être dosée commodément dans ce produit, parce que la substance desséchée à froid abandonne, quand on la chauffe, des vapeurs d'iode.

La proportion de cuivre et d'iode a été trouvée égale à

$$\begin{array}{r} \text{Cu} = 40.27 \\ \text{I} = 53.71 \\ \hline \text{O} + \text{H}^2\text{O} = 6.02 \text{ (différence)} \\ \hline 100.00 \end{array}$$

La formule $\text{Cu}^2\text{I}^2 \cdot \text{CuO} \cdot \text{H}^2\text{O}$ demande

$$\begin{array}{r} \text{Cu} = 39.81 \\ \text{I} = 53.08 \\ \hline \text{O} + \text{H}^2\text{O} = 7.10 \\ \hline 99.99 \end{array}$$

Il y a donc encore réduction partielle du composé *cuvrique*.

A 30° on observe le même phénomène; il y a la même proportion d'eau retenue. A 45° la déshydratation s'achève facilement. Elle est complète après dix heures, et l'on obtient un produit qui *ne renferme plus d'iode*.

5° Chlorure de baryum.

A la température de 15°, il y a formation d'un oxychlorure hydraté. Au bout de huit jours, la proportion de *chlore* n'augmentant

plus dans le produit, nous avons procédé à son analyse et trouvé

$$\begin{array}{r} \text{Cu} = 58.19 \\ \text{Cl} = 21.46 \\ \text{H}^2\text{O} = 15.10 \\ \hline \text{O} = 5.25 \text{ (différence)} \\ \hline 100.00 \end{array}$$

ce qui conduit à la formule $\text{Cu}^2\text{Cl}^2 \cdot \text{CuO} \cdot 3\text{H}^2\text{O}$, qui donne

$$\begin{array}{r} \text{Cu} = 57.47 \\ \text{Cl} = 21.41 \\ \text{H}^2\text{O} = 16.29 \\ \hline \text{O} = 4.82 \\ \hline 99.99 \end{array}$$

Cet oxychlorure se déshydrate avec la vitesse de :

A 15°.		A 30°.		A 45°.	
TEMPS.	Déshydratation.	TEMPS.	Déshydratation.	TEMPS.	Déshydratation.
192 h.	21.1	23 h.	22.3	7 h.	58.6
384 h.	62.0	46 h.	59.7	14 h.	99.3
576 h.	83.0	69 h.	92.2		

D'où décomposition complète

à 15° en	720 heures.
à 30° en	75 »
à 45° en	14 »

6° Chlorure de zinc.

La formation de l'oxychlorure est complète après neuf jours à la température de 15°.

La vitesse de décomposition est donnée par :

A 15°.		A 30°.		A 45°.	
TEMPS.	Déshydratation.	TEMPS.	Déshydratation.	TEMPS.	Déshydratation.
216 h.	26.5	22 h.	26.5	8 h.	42.3
432 h.	65.3	44 h.	67.7	16 h.	89.7
648 h.	95.0	66 h.	95.3		

La décomposition est donc complète

à 15° en	696 heures
à 30° en	70 »
à 45° en	18 1/2 »

B. Sulfates.

7° Sulfate de sodium.

A 15°.		A 30°.		A 45°.	
TEMPS.	Hydrate décomposé.	TEMPS.	Hydrate décomposé.	TEMPS.	Hydrate décomposé.
288 h.	30.0	25 h.	41.0	16 h.	45.0
576 h.	55.0	50 h.	81.8	32 h.	88.1
864 h.	86.4				

D'où décomposition complète

à 15° en	1008 heures
à 30° en	61 »
à 45° en	33 »

8° Sulfate de magnésium.

La double décomposition est ici évidente.

Le sulfate basique formé a une couleur bleu pâle et répond à la formule $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{CuO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; en effet

	Trouvé.	Calculé.
Cu	54.00	53.43
SO ₄	26.86	27.49
H ₂ O	10.26	10.10
O	8.88 (diff.)	8.97
	<hr/> 100.00	<hr/> 99.99

La vitesse de décomposition de ce sel basique est la suivante :

A 15°.		A 30°.		A 45°.	
TEMPS.	Hydrate décomposé.	TEMPS.	Hydrate décomposé.	TEMPS.	Hydrate décomposé.
264 j.	44.5	26 h.	38.1	15 h.	50.0
528 j.	88.3	52 h.	90.4	30 h.	91.4

D'où décomposition complète

à 15° en	600 heures
à 30° en	57 »
à 45° en	33 »

9° Sulfate de manganèse.

Il se forme le même sulfate basique que précédemment, mais sa couleur est un peu plus grise.

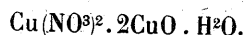
A 15°.		A 30°.		A 45°.	
TEMPS.	Hydrate décomposé.	TEMPS.	Hydrate décomposé.	TEMPS.	Hydrate décomposé.
288 h.	48.7	26 h.	46.0	13 h.	46.5
576 h.	90.1	52 h.	91.8	26 h.	90.1

D'où décomposition complète

à 15° en	648 heures
à 30° en	57 »
à 45° en	29 »

10° Nitrate de potassium.

A la température de 15°, il y a formation d'un nitrate basique cuivrique répondant à la formule



La mesure de la vitesse de déshydratation de ce corps n'est pas possible par voie de calcination du produit de déshydratation partielle, parce que le sel éprouve une décomposition complète.

Aux températures de 30° et de 45°, la formation du nitrate basique n'a plus lieu, et l'on a alors :

A 30°.		A 45°.	
TEMPS.	Hydrate décomposé.	TEMPS.	Hydrate décomposé.
21 heures	28.9	12 heures	45.3
42 »	66.5	18 »	71.3
63 »	94.4	24 »	93.5

D'où décomposition complète

à 30° en	69 heures
à 45° en	26 »

IX. — RÉSULTATS.

Si l'on rapproche les uns des autres les faits mentionnés dans les pages précédentes, on remarque tout d'abord que la température exerce une influence considérable sur la déshydratation. En effet, la déshydratation spontanée de l'hydrate de cuivre ne s'achève qu'après neuf mois environ, à la température de 15°, tandis qu'à 30° elle est complète en 86 heures et à 45° en 38 heures, et même au-dessus de 54° l'hydrate ne se forme plus. La courbe des vitesses de déshydratation

semble s'élever au-dessus de l'axe des températures seulement depuis 20°.

Il paraît donc qu'il existe une température au-dessous de laquelle la déshydratation ne se fait pour ainsi dire plus. Cette température variera bien certainement d'un hydrate à un autre. C'est un point à déterminer.

Quand l'hydrate de cuivre, au lieu de se trouver dans de l'eau pure, est au sein d'une solution de sel, on remarque que cette disproportion entre la vitesse de déshydratation à 35° et aux températures 30° et 45° a disparu.

C'est qu'à 15° on est déjà au-dessus de la température à laquelle la déshydratation commence. D'autre part, la température à laquelle l'existence de l'hydrate n'est plus possible est aussi abaissée et différemment selon la nature chimique du sel en solution. En somme, la présence d'un sel dans l'eau produit un effet comparable à celui d'une élévation de la température.

Si, pour chaque solution de sel, on relève graphiquement la variation de la vitesse de déshydratation aux trois températures usitées dans ce travail, en prenant comme axe des abscisses une droite proportionnelle à la quantité d'eau contenue dans l'hydrate à l'origine et pour axe des ordonnées les vitesses de la décomposition, c'est-à-dire le quotient des quantités d'eau débitées par le temps mis à leur débit $\frac{q}{t}$ (voir plus haut, § 6), on s'assure que la vitesse ne diminue pas proportionnellement à la quantité d'hydrate non encore décomposé; elle ne s'annule pas graduellement avec l'épuisement de celui-ci, mais diminue moins vite. Ici aussi l'action catalytique de l'oxyde déjà formé se fait sentir; sa quantité allant en augmentant avec les progrès de la réaction, il est clair que la vitesse de déshydratation doit aller en augmentant de ce chef. La grandeur que l'on mesure est, à chaque instant, la résultante entre cette action accélératrice et l'action retardatrice due à l'épuisement de l'hydrate.

Cette circonstance suffirait déjà à elle seule pour rendre impossible la constatation rigoureuse, dans les conditions où nous nous sommes trouvés, d'une relation entre le pouvoir déshydratant de la solution d'un sel et sa pression osmotique; mais un autre facteur complique encore la question : c'est la formation des sels basiques de cuivre (voir plus haut). Ces sels hydratés ne se décomposent pas avec la même facilité, et tant que leur stabilité ne sera pas définie, ils ne pourront être comparés. Cependant, on a vu que les solutions des

chlorures fournissent toujours le même composé $\text{Cu}^2\text{Cl}^2\text{CuO}\cdot 3\text{H}^2\text{O}$ pour ceux-ci la comparaison est donc possible.

Si l'on calcule, d'après les données précédentes, les vitesses de déshydratation pour la température de 45° , température pour laquelle les observations offrent le plus de probabilité d'exactitude, on obtient pour la *vitesse moyenne* V depuis l'origine jusqu'à la fin de la déshydratation :

V.	Solution de
0.62	NaCl
0.67	KCl
1.32	BaCl ²
1.00	ZnCl ² .

C'est-à-dire que les chlorures des métaux monovalents travaillent presque également vite et près de moitié moins vite que les chlorures des métaux bivalents. Le même fait a déjà été observé dans la coagulation des solutions de substances colloïdales (*) : les sels des métaux agissent d'autant plus énergiquement pour amener la précipitation du *colloïde* qu'ils dérivent d'éléments à valence plus élevée. La déshydratation de l'hydrate de cuivre, ou de ses sels basiques, est donc du même ordre que la coagulation des colloïdes. Celle-ci a été attribuée, on le sait, à la pression osmotique des solutions de sels.

Il est permis de se demander si la différence que nous venons de constater n'est pas en relation avec la dissociation électrolytique des sels. Elle serait provoquée alors plutôt par l'ion Cl que par l'ion métal, car les chlorures des métaux bivalents fournissent deux Cl, tandis que les chlorures des métaux monovalents n'en fournissent qu'un. Ce qui pourrait venir à l'appui de cette opinion, c'est que les solutions des trois sulfates que nous avons expérimentés conduisent à la même vitesse; en effet, on obtient pour 45° :

V.	Solution de
0.560	Na^2SO^4
0.560	MgSO^4
0.637	MnSO^4 .

(*) Voir SCHULZE, *Journal f. praktische Chemie*, t. XXV et XXVII.

C'est qu'ici le nombre d'ions SO^4 est le même, malgré la différence de valence des métaux.

Il est bien entendu que nous ne formulons ces dernières considérations que sous condition d'une vérification ultérieure plus complète. Si nous avons cru pouvoir les produire ici, c'est que des faits semblables concernant l'activité des *ions métalloïdes* ont déjà été signalés par Ostwald et récemment par M. P. Henry, dans son travail sur la transformation des lactones (*).

Il nous reste encore à appeler l'attention sur un point spécial se rapportant à la formation des composés halogénés basiques de cuivre obtenus au cours de ce travail.

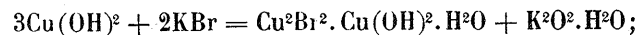
L'analyse souvent répétée de ces corps a conduit aux formules suivantes :

1. $\text{Cu}^2\text{Cl}^2\cdot\text{CuO}\cdot 3\text{H}^2\text{O}$
2. $\text{Cu}^2\text{Br}^2\cdot\text{CuO}\cdot\text{H}^2\text{O}$
3. $\text{Cu}^2\text{I}^2\cdot\text{CuO}\cdot\text{H}^2\text{O}$.

On le voit, ce sont des combinaisons *non saturées*, c'est-à-dire *cuivreuses*, unies à de l'oxyde cuivrique, qui ont pris naissance par la réaction de combinaisons *saturées*, ou *cuivriques*, en dehors de tout concours de matières réductrices. Ce fait inattendu, et peut-être unique en son genre, demande à être expliqué. Voici l'expérience que nous avons faite dans ce but :

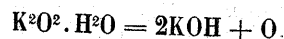
De l'hydrate cuivrique pur, en assez grande quantité, a été délayé dans une solution de bromure de potassium et abandonné à lui-même à la température de 25° . Au bout de peu de temps, *il s'est produit un dégagement lent de gaz*. Le liquide a été filtré, rendu acide par quelques gouttes d'acide chlorhydrique, puis essayé pour *eau oxygénée* par l'acide chromique et l'éther. *L'éther s'est coloré manifestement en bleu*.

Ces faits fournissent l'explication cherchée. En effet, ils démontrent la formation momentanée d'hydrate de peroxyde de potassium, selon



(*) *Bulletins de l'Académie royale de Belgique*, 3^e série, t. XXIII, p. 753, 1892.

celui-ci se décompose ensuite au contact de l'oxyde de cuivre, selon



Nous avons reproduit également le chlorure cuprosocuprique par voie de synthèse directe.

Il suffit pour cela de mélanger de l'hydrate cuivrique avec une solution de chlorure cuivrique. Si l'on élimine, par la dialyse, l'excès de chlorure cuivrique, il reste un corps solide, verdâtre, qui est bien le corps $Cu^2Cl^2CuO.3H^2O$, car l'analyse donne

	Trouvé.	Calculé.
Cu	55.20	57.47
Cl	21.50	21.41
H ² O	15.46	16.29
O	4.84 (diff.)	4.82
	<hr/> 100.00	<hr/> 99.99

X. — CONCLUSIONS GÉNÉRALES.

Une solution d'un sel produisant avec l'hydrate de cuivre le même effet qu'une élévation de température, c'est-à-dire provoquant le départ de l'eau jusqu'à épuisement de l'hydrate, il est permis de généraliser le fait et de considérer les divers hydrates comme subissant aussi une décomposition au sein de solutions salines. Dans un travail prochain nous nous occuperons spécialement de cette question. Pour le moment, nous rappellerons ce que nous avons dit dans l'introduction à ce travail, à savoir que l'on trouvera sans doute dans les faits signalés, la raison pour laquelle certains terrains de sédiment sont formés de composés déshydratés, tandis que d'autres sont demeurés à l'état d'hydrates.

Par exemple, l'étage dévonien (étage de Burnot) contient des grès et des schistes rouges devant leur couleur à des composés ferriques déshydratés; plus haut se trouvent les grès et les schistes houillers dont la couleur jaune est celle des limonites. Plus tard ont apparu de nouveau des roches sédimentaires rouges, extrêmement étendues, les grès du trias, et après ceux-ci nous avons de nouveau des roches

à limonite, de couleur jaune. Pourquoi ces alternatives? Sans doute, la raison n'en est pas simple : les diverses causes connues ou inconnues de déshydratation doivent avoir agi. Parmi elles nous signalons l'action d'une solution de sels quelconques; peut-être bien les terrains rouges ont-ils eu à subir l'action de l'eau salée, eau de la mer ou eau de lacs intérieurs plus fortement salés encore, peu importe; tandis que les terrains jaunes seraient plutôt de formation d'eau douce.

L'étage de Burnot passe pour ne pas posséder de fossiles dans sa profondeur, mais nous ferons observer que ceux que l'on a trouvés dans les parties supérieures de ce terrain sont bien des *fossiles marins*. L'étage houiller a eu une flore exubérante formée de fougères et de palmiers : plantes d'eau douce assurément. Quant au trias, est-il nécessaire de rappeler qu'il renferme des masses de sel gemme qui suffisent à démontrer son origine? Notre limon quaternaire jaune est tout aussi certainement une formation d'eau douce.

Il est bien entendu que, par le présent travail, nous n'avons en aucune façon pour objet de répondre aux questions relatives à l'oxydation ou à la réduction que certaines roches rouges ont subies. C'est là un autre problème dont nous poursuivrons la solution si les événements nous le permettent.

Pour le moment, nous avons eu seulement pour objet de montrer que le degré de déshydratation éprouvé par les roches ou par les minéraux pourra probablement nous renseigner sur la nature du milieu aqueux dans lequel leur sédimentation s'est faite.

Des facteurs secondaires ont pu agir de leur côté pour troubler l'ordre des faits et composer le tableau compliqué et souvent obscur que nous avons maintenant sous les yeux. Ce sera précisément l'objet de recherches ultérieures que de déterminer si l'opinion que nous émettons sur les conséquences chimiques d'une sédimentation en eau douce ou en eau salée se heurte à des obstacles réels ou seulement apparents.