

Sur la floculation des milieux troubles.

(Bulletin de l'Académie royale de Belgique, n° 7, pp. 483-520, 1900.)

On sait que l'eau trouble ne se clarifie par le repos seul que si les particules qu'elle tient en suspension sont assez grosses ; alors seulement le dépouillement du liquide commence par la partie supérieure et paraît se faire d'autant plus vite que les particules sont moins fines.

Il en est autrement lorsque le trouble est dû à une suspension de grains d'une ténuité extrême. Le repos seul ne suffit pas, le plus souvent du moins, pour clarifier rapidement le liquide ; le trouble persiste pendant des mois et même, dans certains cas, indéfiniment, sans que son homogénéité paraisse atteinte.

On observe aussi que, dans ces conditions, la filtration au travers des meilleurs filtres de papier reste sans effet.

Le nombre de troubles de cette espèce, connus et en usage, est très grand : l'encre de Chine liquide, la plupart des solutions de couleurs à base d'aniline ou de substances azoïques, nous en fournissent des types complets.

Mais si l'immobilité ne suffit pas pour produire le dépôt des particules suspendues dans ces *pseudo-solutions*, comme on les a appelées aussi, l'addition d'une faible proportion d'un sel ou d'un acide ne manque jamais son effet. On voit alors des flocons se former et se grouper, parfois en filaments, plus souvent en amas irréguliers, pour gagner, peu à peu, le fond, si le liquide est de moindre densité que le solide, et la surface, dans le cas contraire.

Ce phénomène a fait l'objet de plus d'une étude, sans qu'on puisse dire qu'il se trouve aujourd'hui expliqué.

L'importance qu'il présente pour une foule d'applications de la

chimie aux arts techniques, ainsi que pour l'étude de la formation des sédiments en géologie, a été mentionnée souvent déjà. Je me permettrai d'appeler encore l'attention sur une autre raison qui justifierait, à elle seule, sans doute, un complément d'examen.

Les recherches des bactériologistes ont fait voir que le *sérum* jouissait de la propriété d'*agglutiner*, de floculer certains micro-organismes. Plus particulièrement, le sérum d'un être immunisé contre une maladie déterminée aurait la propriété de *floculer* les microbes causant cette maladie, de sorte que la plupart des bactériologistes sont portés à trouver la cause d'une immunité spéciale dans la propriété spéciale du sérum d'agglutiner des microbes déterminés. Le fait paraît si constant qu'il semble même que le critérium le plus sûr dont on puisse se servir, à l'heure actuelle, pour découvrir la nature d'un microbe donné, par exemple d'un bacille typhique, serait sa *sensibilité agglutinative* à un sérum d'un animal fortement immunisé contre le typhus. La floculation des microbes reproduit, dans son *facies physique*, entièrement celle des milieux troubles. Le fait est évident pour toute personne qui a comparé les deux phénomènes à l'aide du microscope. Il est donc bien probable, sinon certain, qu'il y a des points communs entre eux. Pour les découvrir, l'étude des cas simples, purement physiques, présentera inévitablement plus de chances de succès que celle des cas compliqués de la bactériologie. Si l'on parvient à saisir la raison de la *floculation* dans ces conditions, on aura certainement aidé les bactériologistes dans leur travail.

C'est cette pensée qui m'a engagé à reprendre l'étude du problème auquel il vient d'être fait allusion. Je dois le dire dès le début, je ne suis pas parvenu à dégager la raison première de la floculation ; il n'entre donc pas dans mon intention de présenter ce travail comme une solution du problème, mais seulement comme une relation de faits qui pourront être utilisés un jour pour l'édification du résultat définitif.

Travaux antérieurs.

Les premières recherches sur la floculation datent déjà de près d'un demi-siècle. On trouvera, groupés dans l'ordre chronologique, à la fin de ces pages, sous la rubrique *Bibliographie*, les titres des travaux le plus en rapport avec notre sujet.

Rendre compte en détail de chacun d'eux nous obligerait à sortir des limites qu'il convient de donner à cet article. Je me bornerai donc à marquer, à grands traits, le point où la question a été portée aujourd'hui.

On l'a déjà dit plus haut, les milieux troubles, formés par la suspension de particules suffisamment petites, ne se clarifient que très lentement par le repos. La cohésion du liquide, ou sa viscosité, ne sont pas la cause première de ce fait; car si l'on diminue la cohésion par l'élévation de la température, on observe qu'il est des troubles qui ne se clarifient guère plus rapidement et qu'il en est d'autres, au contraire, qui se clarifient alors dans une mesure beaucoup plus grande que la diminution de la cohésion n'aurait pu le faire présumer. Des eaux troublées par de l'argile abandonnent celle-ci, d'après Barus, environ vingt fois plus vite à 40° qu'à 15°. La *vitesse de la sédimentation* paraît donc dépendre de la nature des particules suspendues, ou, pour mieux dire, de leurs relations chimiques et physiques avec le liquide dans lequel elles se trouvent.

Mais si le liquide est de l'eau, on observe que tous les troubles, quelle que soit leur nature chimique, se clarifient en quelques instants après addition d'une quantité déterminée d'un acide fort ou d'un de ses sels (Scheerer). La clarification commence toujours par une *floculation*; c'est-à-dire que les particules suspendues se groupent d'abord pour former des *flocons* et ceux-ci se déposent ensuite ou gagnent la surface du liquide, selon que leur densité est plus ou moins grande, ou encore qu'il se développe des bulles de gaz, pendant leur formation. On distinguera donc nettement *deux phénomènes successifs* et peut-être indépendants l'un de l'autre; *celui de la flocculation* et *celui de la sédimentation*. Il y a lieu de croire que beaucoup de travaux exécutés en vue de mesurer la rapidité de résolution du trouble n'ont conduit à aucun résultat utilisable, parce qu'on a confondu ces deux phénomènes.

Barus a appelé, le premier, je crois, l'attention sur cette circonstance importante, que les *substances clarifiantes* sont des *électrolytes*. S'appuyant sur la théorie de l'électrolyse de Clausius, il attribue la cause de la sédimentation à l'énergie *intérieure* que les ions donnent aux liquides.

Plus tard, Bodländer a constaté que la proportion des acides ou des sels doit dépasser une certaine limite, très petite à la vérité,

pour être opérante. Cette limite varie avec la nature de la substance, avec l'espèce chimique de la matière troublante et avec la grosseur des particules. A titre de renseignement, disons que la limite d'action de l'acide chlorhydrique sur un trouble formé par du kaolin pur paraît atteinte quand la dilution de l'acide est de 1 sur 1,500,000 parties d'eau. Le même auteur constata aussi que toute substance soluble dans l'eau n'a pas le pouvoir de clarifier les milieux troubles: il en est qui sont sans action; il y en a même qui paraissent favorables à la conservation du trouble. A la première classe appartiennent tous les corps qui, dissous dans l'eau, sont des conducteurs électrolytiques, et à la seconde classe, tous les corps non conducteurs de l'électricité. La remarque de Barus se trouve donc confirmée. Pour s'expliquer ces phénomènes, on ne peut supposer, ainsi qu'on l'a fait, que, dans un milieu trouble, les particules seraient retenues parce qu'autour de chacune d'elles se formerait, par attraction chimique ou physique, une sphère de liquide condensé suspendue, à son tour, dans le liquide ambiant et que, par l'addition d'un acide ou d'un sel ayant pour l'eau une affinité plus grande, ces sphères condensées seraient détruites. En effet, on n'a observé aucune proportion rationnelle entre la matière solide qui se dépose et la quantité de sel ou d'acide en solution: la masse de kaolin déposée est presque dix mille fois celle du corps clarifiant. En outre, on ne connaît aucune raison pour laquelle les électrolytes seuls fonctionneraient de la façon indiquée; les solutions de sucre, etc., exercent aussi une attraction moléculaire sur l'eau qui les touche (pression osmotique), et cependant elles sont sans effet sur la clarification. Ces considérations montrent aussi qu'il est impossible d'admettre, d'autre part, que la substance clarifiante exercerait une attraction moléculaire, une absorption, sur les particules du trouble.

Les recherches faites en vue de connaître le *pouvoir clarifiant relatif* de différents sels ont conduit à des résultats déconcertants, ne permettant d'entrevoir aucune relation simple, ni avec le poids ou le volume moléculaires des sels, ni avec les caractères physiques de leurs solutions: constante capillaire, conductibilité électrique, etc. A titre de renseignement, il n'est pas inutile de citer quelques chiffres. Si, d'après les observations de Schulze, on pose le pouvoir clarifiant de l'iodure de potassium égal à l'unité, alors d'autres sels

auront, sous le même poids, les pouvoirs clarifiants suivants vis-à-vis du sulfure d'arsenic colloïdal :

KI	1	Na ₂ SO ₄	2.3
KCl	2.5	ZnSO ₄	60
CaCl ₂	80	Al ₂ (SO ₄) ₃	957
MgCl ₂	182	Al ₂ Cl ₆	1518

Des relations semblables s'observent avec d'autres solutions colloïdes (voir Linder et Picton, Spring et De Boeck, Winssinger). Elles n'ont permis, jusqu'aujourd'hui, de tirer qu'une seule conclusion certaine, savoir que le pouvoir clarifiant des sels des métaux se distingue nettement d'après la valence des métaux, sans que, toutefois, il y ait une proportionnalité quelconque. Ainsi, si dans KI il y a une valence en activité, dans Al₂Cl₆ il y en a six, et cependant le chlorure d'aluminium produit un effet mille cinq cent dix-huit fois plus grand que l'iodure de potassium. Il y a donc là un point capital à élucider.

Nos connaissances en étaient là, lorsqu'une observation montra, de nouveau, que l'électricité n'est pas sans influence sur la floculation. Si l'on fait passer un courant par un milieu trouble ou par une solution colloïdale, on remarque qu'il se fait une clarification à l'une ou l'autre électrode, selon l'espèce chimique du trouble, tandis qu'une floculation se produit à l'électrode opposée. La matière suspendue se comporte comme si elle était repoussée par l'une des électrodes et attirée par l'autre. Cette observation a été faite successivement par Linder et Picton, A. Cœhn, O. Lehmann et par moi-même. J'ai montré que le courant électrique parvenait à débarrasser l'eau de toute particule suspendue, de manière à rendre le liquide *optiquement vide*. A. Cœhn a fait voir en outre, dans une étude faite à l'occasion de sa première observation, que le sens et la grandeur de la charge électrique qui se développe au contact de corps non métalliques, sont déterminés par la grandeur relative de leur constante diélectrique. Des corps à forte constante diélectrique se chargent *positivement* par leur contact avec des corps à faible constante diélectrique. Comme l'eau a, de tous les liquides, la plus grande constante diélectrique, elle sera toujours *positive* dans son contact avec d'autres corps. Par exemple, si l'on fait une *émulsion*

d'essence de térébenthine dans l'eau, celle-ci cheminera vers le pôle négatif et l'essence vers le pôle positif. S'appuyant sur cette découverte d'A. Cœhn, G. Bredig s'explique comme il suit la *floculation* d'un milieu trouble à la suite de l'addition d'un électrolyte :

« Si les particules en suspension, dit-il, ont une constante diélectrique plus faible que l'eau, elles devront se précipiter à la suite de l'addition d'ions qui engendreront, dans l'eau, un champ électrostatique. En effet, dans un tel champ se produiront toujours, dans le milieu entourant les ions, ceux des déplacements possibles qui augmenteront la constante diélectrique ; c'est-à-dire que, dans notre cas, l'eau et l'électrolyte dissous se sépareront des particules en suspension. Par contre, si un *non-électrolyte* se trouve dissous dans l'eau, les particules en suspension, chargées électriquement, se repousseront mutuellement par rapport au dissolvant et se distribueront d'une manière égale dans l'espace, du moins autant que la pesanteur le permettra. »

Bien que la loi de Cœhn sur le développement de l'électricité ait trouvé, il y a peu de temps, une confirmation dans les travaux d'Ad. Heydweiller, il ne me semble pas certain qu'elle puisse vraiment servir à l'explication de tous les faits de *floculation* connus. En effet, Linder et Picton ont déjà observé que certaines *suspensions*, loin d'être repoussées en apparence par la *cathode*, le sont par l'*anode*; tel le *violet de méthyle*. J'en ferai connaître d'autres plus loin, de sorte que pour ces substances l'eau ne serait pas dans les conditions voulues.

Quoi qu'il en soit de cette difficulté, sur laquelle je ne veux pas trop insister, le déplacement des troubles sous l'influence de l'électricité, ainsi que leur *floculation*, rappelle une observation que R. Nahrwold a déjà faite en 1878, et qui a été confirmée depuis par O.-J. Lodge (1884) et R. Irvine (1889), savoir : la *floculation* presque instantanée des poussières ou des fumées suspendues dans l'air, dans le voisinage d'un conducteur chargé à un potentiel suffisamment élevé. J. Elster et H. Geitel ont attribué, récemment, la formation de la pluie, la *floculation des nuages*, à une circonstance semblable. Nous verrons plus loin que, malgré une certaine ressemblance indéniable dans la forme, la floculation dans les gaz est autre chose que la floculation dans les liquides.

Une explication s'écartant de celle de Cœhn et de Bredig, surtout

par sa simplicité, a été proposée récemment par J. Stark. Cet auteur attribue la floculation des troubles à des vésicules de gaz qui, se dégageant du liquide, s'attacheraient aux particules en suspension et, les mettant en mouvement, leur permettraient de former des flocons. Les vésicules de gaz se dégageraient du liquide parce que, à la suite de l'addition d'un sel, le liquide représenterait une solution sursaturée de gaz. Cette théorie a été réfutée récemment par G. Bredig (*), qui a montré surtout qu'elle ne dit pas pourquoi les électrolytes et les non-électrolytes se comportent d'une manière si différente. Tout en me ralliant à la manière de voir de Bredig, je dois dire néanmoins que la théorie de Stark a peut-être un fond de vérité. Nous aurons l'occasion de le voir plus loin.

Enfin, je mentionnerai encore que certains auteurs se sont demandé si la *persistance des troubles* n'était pas un effet du *mouvement brownien* (O. Lehmann, Bodländer, Maltezos) qu'exécutent les fines particules dans un liquide. La floculation serait alors la conséquence d'un arrêt du mouvement. Pour trancher la question, il faudrait nécessairement savoir si le mouvement brownien est en relation avec la conductibilité électrolytique. Nous n'en sommes pas là, d'autant plus que nos connaissances sur l'origine du mouvement brownien sont encore fort obscures.

Tel est, à grands traits, le résumé que l'on peut faire des résultats et des opinions acquis aujourd'hui; il suffit pour montrer que la solution du problème n'est pas encore fondée sur des matériaux suffisants. Je vais me permettre de passer à l'exposé de ceux que j'ai pu réunir.

Du choix du milieu trouble.

Suivant Linder et Picton, il n'y aurait pas de différence essentielle entre les *suspensions* et les solutions dites *colloïdales*; elles ne différeraient les unes des autres que par les dimensions des particules suspendues.

Dans ces conditions, le choix d'un milieu trouble peut être secondaire pour les expériences de floculation dont il va être question. Mais il y a une distinction à faire entre les divers *troubles*

que l'on peut préparer, distinction qui se rapporte à leur constitution et qui se traduit par un caractère bien différent.

En effet, si l'on soumet à l'évaporation spontanée, dans le vide sec, des *troubles* ou des solutions colloïdales de diverses espèces, on remarque que les unes laissent un résidu à cassure conchoïde *terne*, plus ou moins grenu, tandis que les autres en fournissent à cassure brillante, *vitreuse*, et généralement d'une grande solidité. On peut, sans doute, regarder les particules qui se trouvaient en suspension dans l'eau pour former les troubles de la seconde variété comme ayant encore entre elles une certaine adhérence et comme formant, avec l'eau, une sorte de gelée extrêmement fluide, ou, si l'on préfère, une *membrane gonflée à l'infini* qui, par la dessiccation, ne *flocule* pas, mais se contracte de plus en plus jusqu'à laisser une pellicule ressemblant à un vernis ou à du verre. La matière des suspensions à résidus grenus serait, au contraire, composée de particules plus indépendantes. Une limite précise entre les deux cas qui viennent d'être cités n'existe naturellement pas: on peut observer tous les degrés intermédiaires.

On conçoit qu'au point de vue de la floculation, les milieux troubles se comporteront autrement selon qu'ils appartiendront à l'un ou l'autre type. Les *suspensions à résidus grenus* se clarifient, en effet, avec une bien plus grande vitesse sous l'influence des sels. On atteint, avec elles, au bout de quelques minutes, un résultat qui ne se produit chez les *suspensions à résidus vitreux* qu'après plusieurs jours. C'est que chez celles-ci, la formation des flocons est subordonnée, sans doute, à des *déchirures*, à des divisions dans l'adhérence des particules. Ce qui tend à prouver qu'il en est ainsi, c'est que quand elles ont floculé, il n'est plus possible de reproduire exactement l'état primitif du trouble par l'agitation comme on peut le faire au moyen des autres liquides. Le trouble formé ne reste plus en suspension aussi longtemps qu'auparavant, bien que toutes les autres conditions se trouvent les mêmes.

Les troubles à résidus grenus se forment facilement au moyen de kaolin, de silice, du carbone restant dans le traitement du marbre noir par les acides chlorhydrique et fluorhydrique, de sulfure de cuivre colloïdal, de sulfure de mercure; les autres se forment à l'aide des sulfures colloïdaux d'arsenic, d'antimoine, de cadmium, d'étain, d'hydrate de fer colloïdal, etc., ainsi que des précipités obtenus en

(*) *Zeitschrift für physikalische Chemie*, t. XXXII, p. 131, 1900.

versant dans de l'eau des dissolutions alcooliques de gomme-gutte, de laque, de mastic, de benjoin.

Etant donné que les troubles à résidus vitreux se clarifient moins vite que les autres, ils se trouvent tout indiqués pour les recherches sur la floculation, puisqu'ils laissent le temps de l'observation. En outre, le moment où la floculation se produit est facile à saisir, le liquide devenant alors plus opaque. Les suspensions à résidu grenu ne présentent pas cet avantage; avec celles-là, il faut nécessairement prendre la *clarification elle-même* comme repère d'un essai, et l'on sait les mécomptes auxquels on s'expose quand il s'agit d'en reconnaître le commencement.

Enfin, comme il fallait, de toute nécessité, faire emploi d'une substance sans action chimique avec les acides et les sels à intervenir, le choix s'est porté, finalement, sur un trouble de résine. J'ai fait une solution de 4 grammes de mastic dans 100 centimètres cubes d'alcool dont je versais, lentement, 10 centimètres cubes dans un litre d'eau pure. Il se formait de cette façon un trouble blanc laiteux contenant 0^{sr}4 de résine par litre d'eau. Finalement, pour éloigner des *grumeaux* qui auraient pu se former, le liquide trouble était filtré à travers un filtre en papier.

On peut constater très bien, à l'aide de ce trouble, la *solidarité* des particules à laquelle il a été fait allusion plus haut. A cet effet, il suffit de superposer, en s'entourant de toutes les précautions nécessaires, une couche épaisse de ce trouble (4 à 5 centimètres) à de l'eau pure qui se trouve dans un vase de quelques centimètres de largeur. La résine mastic ayant une densité un peu supérieure à celle de l'eau (1.0665 à 20°), le trouble tend à descendre. Le lendemain, la surface de séparation des deux liquides, qui était plane, a pris la forme sphérique comme si le trouble avait gonflé uniformément. Un essai de contrôle, fait au moyen d'un trouble de silice très fine, a fait voir qu'ici les particules en suspension descendaient dans l'eau pure parallèlement à elle-même, ainsi que cela doit être dans le cas de leur indépendance complète. Cet état de gelée fine qui caractérise le trouble de mastic fait comprendre pourquoi le temps seul ne produit pas de clarification; tandis qu'un trouble de silice d'aspect aussi fin au début, sédimente au bout de quelques semaines.

De la floculation par l'action des acides et des sels.

On a vu plus haut que l'effet des sels ou des acides dans les milieux troubles ou dans les solutions colloïdales variait dans une mesure énorme, en dehors de toute relation avec les constantes chimiques ou physiques généralement considérées. On a pu remarquer seulement que les sels qui sont les plus actifs sont ceux qui dérivent de l'atome à valence plus élevée. Je me suis proposé, d'abord, de soumettre ce point à un nouvel examen.

Je me suis assuré que le *trouble de mastic* se comporte exactement comme une solution colloïdale sous l'action des sels ou des acides. Comme chez celles-ci, la floculation ne commence que si la concentration du sel dépasse une certaine limite variant grandement avec l'espèce de sel et aussi avec le degré d'intensité du trouble. Par exemple, un trouble renfermant 0^{sr}2 de mastic par litre d'eau résiste à l'action du chlorure de potassium à la concentration de 0.5 %; tandis qu'un trouble renfermant 0.4 % de mastic se clarifie, dans les mêmes conditions, au bout de quelques jours.

Ces faits étant constatés, j'ai modifié les conditions des observations. Au lieu de mêler directement au milieu trouble la solution à essayer, ainsi qu'on l'avait fait jusqu'ici, j'ai superposé le liquide trouble à une solution concentrée des sels et j'ai laissé diffuser librement les liquides. La superposition des liquides ne peut, toutefois, pas être faite à la manière ordinaire, sinon il se produirait déjà un mélange assez notable des deux liquides pour fausser les résultats. On verse d'abord le liquide trouble dans un vase cylindrique en verre au fond duquel se trouve soudé un tube fin. Ensuite on fait arriver lentement, par celui-ci, la solution concentrée en prenant toutes les précautions voulues pour éviter les bulles d'air, jusqu'à ce que la solution de sel occupe une hauteur de quelques centimètres, le liquide trouble ayant, lui, une hauteur d'environ 15 centimètres.

La floculation commence bientôt et les flocons descendent jusqu'à la couche où il y a égalité de densité entre eux et le liquide. Au bout d'un même temps, on observe que les hauteurs jusqu'où la floculation a progressé, sont différentes. Elles ne sont pas en *rapport simple avec le coefficient de diffusibilité des sels* autant que nos connaissances sur la diffusibilité permettent d'en juger : on remarque que

les sels dérivant des métaux polyvalents ont clarifié le trouble à une hauteur plus grande. Les sels colorés sont particulièrement utiles à observer et donnent le mot de l'énigme. Par exemple au-dessus du sulfate de cuivre, le milieu trouble était floclé sur une hauteur de 11^{cm}5, mais la couleur bleue du sulfate de cuivre n'avait monté que de quelques centimètres. A 7 centimètres de haut, il ne restait plus de doute sur l'absence de bleu. Il résulte donc de là que la floculation a lieu sur un espace d'au moins 4 centimètres, où il n'y avait plus de sulfate de cuivre. Pour contrôler cette conclusion, j'ai prélevé une prise de liquide, à l'aide d'une pipette, et j'y ai effectivement constaté l'absence de cuivre (à l'aide de K_4FeCN_6), mais, en revanche, la présence d'acide sulfurique.

Les autres sels ont été examinés de la même manière et j'ai chaque fois trouvé, au-dessus du chlorure d'aluminium, du chlorure ferrique, de l'alun, du chlorure de magnésium, du chlorure de zinc, de l'acide libre. La présence de cet acide a été aussi constatée directement à l'aide de la teinture de tournesol. J'ai prélevé ensuite, à l'aide de la pipette, le dépôt floconneux formé au-dessus de la solution concentrée de sulfate de cuivre et je l'ai lavé sur un filtre. Il était de couleur jaune verdâtre après lavage complet, et, touché avec une goutte de solution de sulfure d'ammonium, il a noirci aussitôt. Ceci prouve donc, d'une manière complète, que le sulfate de cuivre s'est décomposé pendant sa diffusion à travers le trouble; l'hydrate de cuivre a enrobé les particules de mastic et les a précipitées, tandis que l'acide sulfurique a agi, de son côté, électrolytiquement, comme nous le verrons plus loin.

La présence de l'alumine, des hydrates de fer, de zinc et de magnésium a été constatée également dans les flocons de mastic précipités par ces solutions.

Un point important à noter, c'est que si l'on agite directement le trouble mastic avec du sulfate de cuivre ou du chlorure d'aluminium, les flocons de mastic qui se forment alors ne retiennent ni hydrate de cuivre ni alumine; recueillis sur le filtre et lavés, ils ne donnent plus les réactions de Cu ou de Al. La décomposition des sels ne reste donc complète qu'à la condition que la diffusion interviene et qu'en tout cas l'agitation ne remette pas la base et l'acide au contact.

Ces expériences montrent clairement que les solutions des sels

polyvalents sont hydrolysées en solution diluée; le trouble mastic fait, en apparence, le même office qu'une paroi perméable, en ce sens qu'il retient les molécules d'hydrates pour se précipiter avec elles, tandis qu'il laisse passer plus facilement les molécules d'acides; enfin, dans la floculation des troubles, les sels des métaux polyvalents n'interviennent pas comme un tout indivisible, au contraire, la floculation dépend à la fois de deux facteurs, très énergiques tous deux, et doit donc être proportionnelle à leur produit.

On peut rendre très démonstratif le rôle intense que joue l'hydrolyse d'un sel dans le phénomène de la floculation.

J'ai montré, dans un travail antérieur (*), que l'on peut rendre visibles les particules d'hydrate résultant de l'hydrolyse d'un sel dissous, en faisant passer par le liquide un cône lumineux puissant. C'est, en somme, une application de l'expérience bien connue de Tyndall. Eh bien, si l'on éclaire, de cette façon, des solutions étendues de sels, on remarque que le cône lumineux qu'elles développent est tout à fait dans l'ordre de l'intensité de la floculation qu'elles exercent.

La floculation se ramène donc, dans une de ses parties, au phénomène connu depuis si longtemps sous le nom de collage et qui se manifeste sous des formes bien diverses. Ainsi, on sait que le charbon animal pulvérisé détruit aussi les solutions colloïdales. Le sérum de bœuf, qui donne un fort cône lumineux quand il est éclairé, coagule l'hydrate de fer colloïdal, même en solution étendue; il agit de même vis-à-vis d'autres hydrates colloïdaux. Ces précipitations des colloïdes par des corps indifférents ont été étudiées en détail par von Bemelen, en 1888.

J'ai répété les expériences précédentes avec un milieu trouble formé de silice. Le résultat a été le même, mais sa constatation beaucoup plus difficile par suite de la rapidité de clarification de ce trouble.

Les troubles et le mouvement brownien.

On a déjà pensé plus d'une fois à attribuer au mouvement brownien un rôle dans la conservation des milieux troubles. Il est, en effet, difficile de concevoir pourquoi les particules suspendues dans le

(*) Bull. de l'Acad. roy. de Belgique (Classe des sciences), pp. 300-315, 1899.

liquide paraissent comme soustraites à l'action de la pesanteur. Les arguments qu'on a tirés de la viscosité du liquide et de l'exiguïté des particules ne peuvent qu'expliquer la lenteur de la chute et non la suspension indéfinie que l'on observe avec certains troubles.

Si, au contraire, les particules sont tiraillées incessamment, en tous sens, on conçoit qu'une *descente* puisse même être efficacement combattue, d'autant plus que le mouvement brownien, manifestation de ces tiraillements, n'a lieu que si les particules en suspension sont assez petites et si elles ne sont pas groupées en flocons.

J'ai essayé de voir, à l'aide du microscope, ce qui se produit quand le trouble reçoit une solution électrolytique.

Pour cela, j'ai déposé d'abord sur le *porte-objet* une goutte d'un trouble de *gomme-gutte*, ce trouble permettant de voir le plus facilement le mouvement brownien. Le grossissement de l'appareil était de 600 diamètres.

Dans ces conditions, le spectacle qu'on a sous les yeux donne bien à penser qu'une clarification n'est vraiment pas possible, tant les gouttelettes de *gomme-gutte* paraissent agitées en tous sens. Il est à noter que quand deux gouttelettes se heurtent, *elles rebondissent sans s'accoler*; il leur reste donc une couche liquide adhérente qui empêche le contact au moment du choc. Le spectacle dure des heures entières et ne se termine que par l'évaporation de la goutte.

Pour observer l'effet d'un liquide électrolytique sur le mouvement brownien, il faut prendre une précaution spéciale, sinon l'objet ne se trouverait plus *au point* au moment intéressant. On laisse tomber un couvre-objet sur la goutte de trouble provenant d'*eau pure* et de *gomme-gutte*, de manière que les coins du couvre-objet ne soient pas mouillés; et l'on fixe ces coins sur le porte-objet au moyen d'une goutte de paraffine fondue. On met ensuite l'appareil au point et l'on dépose sur l'un des bords du couvre-objet une goutte d'une solution électrolytique. Par diffusion, celle-ci pénètre lentement dans le trouble. Au moment où les premières parties de l'électrolyte arrivent dans le champ du microscope, on voit les gouttelettes de *gomme-gutte* s'animer d'un mouvement de translation, cesser de rebondir à la suite du choc et former des chapelets irréguliers qui fuient dans la direction de la diffusion comme emportés par un torrent.

En un mot, l'électrolyte rend l'*agglutination* des gouttelettes possible, sans doute parce qu'il les dépeuple de leur dernière couche de liquide et leur permet, de cette façon, d'arriver au contact réel.

Les milieux troubles dans un champ électrique.

J'ai rappelé, au début de cet article, que la loi de Cœhn sur le développement de l'électricité aussi bien que les essais d'*électrolyse* faits à l'aide de solutions colloïdales, avaient conduit à regarder les particules solides en suspension dans l'eau comme chargées d'électricité négative relativement au liquide et même à attribuer à cette charge électrique un rôle dans leur égale répartition dans le milieu.

Il devenait, en conséquence, intéressant de vérifier la possibilité d'enlever aux particules leur charge électrique et d'observer si, dans ces conditions, la *floculation* ne se produirait pas.

Tous les essais entrepris dans cette voie ont eu un résultat négatif, c'est-à-dire qu'ils n'ont jamais eu pour effet la *floculation des troubles*. Il est donc superflu d'entrer dans le détail des opérations; je me bornerai à mentionner les expériences que j'ai faites.

Pour éviter les erreurs d'observation qui auraient pu résulter, dans le cas présent, de l'emploi d'un trouble d'une espèce unique, j'ai opéré, non seulement avec les troubles de mastic, de silice, dont les particules ne conduisent pas l'électricité, mais encore avec les solutions colloïdales d'argent, d'or et de platine obtenues par la pulvérisation de ces métaux sous l'eau, au moyen de l'arc voltaïque, suivant la méthode du D^r Bredig (*). La concentration a également été variée.

Les troubles ou solutions colloïdales ont été successivement exposés, pendant environ deux heures, aux rayons Röntgen, à l'influence d'une aigrette électrique, à l'action d'une machine de Holz et enfin au courant alternatif d'une forte bobine d'induction. Malgré la puissance de décharge de tous ces moyens, il ne s'est manifesté, dans aucun cas, le moindre changement dans les troubles.

Ces résultats négatifs ne sont pourtant pas sans utilité. Ils paraissent prouver au moins que la *floculation* au sein d'un diélectrique, tel que l'eau, se produit d'une manière tout autre que la *floculation* au sein d'un gaz. D'après les recherches d'A. von Obermayer et von Pichler (**), qui ont répété les expériences de

(*) *Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1898, Heft 41.

(**) *Fortschritte der Physik*, t. XLI, (2), p. 558; 1885.

Nahrwold et de Lodge, la précipitation des poussières dans l'air serait causée, en partie seulement, par la charge électrique des particules et en partie par le *vent électrique*. On conçoit que cette dernière cause ne trouve pas son équivalent dans le cas où le milieu est un liquide.

J'ai repris ensuite l'examen du cheminement des particules sous l'influence de l'électricité que j'avais observé, il y a peu de temps, indépendamment d'A. Cœhn. Mon but était, à présent, de m'assurer si, véritablement, les particules en suspension sont généralement repoussées par la cathode. Le trouble était contenu dans un tube en verre, en U; il était mis en relation avec une batterie d'accumulateurs de 20 volts et 8 ampères par des électrodes de platine à grande surface.

J'ai d'abord constaté que si l'une des électrodes plonge seule dans le liquide, le champ électrique qu'elle développe est absolument sans effet sur la floculation. En remplaçant même les accumulateurs par la source électrique de la Ville, qui a 110 volts, le résultat demeure également nul. Mais si *un courant* peut passer, quelque faible qu'il soit, la floculation commence et elle est déjà visible après environ une demi-heure. Si le trouble à essayer est fait au moyen d'eau bien pure, le courant produit par la batterie de 20 volts est si faible qu'on ne peut le mesurer à l'aide du galvanomètre horizontal n° 566 de Hartmann et Braun : l'aiguille de l'instrument se déplace à peine au moment de la fermeture du courant. Néanmoins, la floculation du trouble a lieu, bien que lentement. Il est donc prouvé, je crois, que la floculation n'est pas influencée par un champ stationnaire d'électricité, mais bien par le plus faible courant.

Le tableau suivant comprend, dans sa première colonne, les troubles qui paraissent repoussés par la cathode (qui remontent le courant), et dans la seconde ceux qui sont repoussés par l'anode.

Troubles qui remontent le courant.

Argent colloïdal.
Or colloïdal.
Platine colloïdal.
Soufre.
Sulfure d'arsenic.
Sulfure d'antimoine.

Troubles qui descendent le courant.

Hydrate ferrique colloïdal.
Hydrate de cadmium.
Violet de méthyle.
Bleu de méthyle.
Rouge de Magdala.
Acide silicique.

Troubles qui remontent le courant.

Sulfure de cuivre.
Sulfure de plomb.
Sulfure de cadmium.
Chlorure d'argent.
Bleu d'aniline.
Indigo.
Vert de méthylaniline.
Auréosine.
Fuchsine.
Mastic.
Gomme-gutte.

En conséquence, sur vingt-trois substances essayées, six ou environ le quart *descendent le courant*, c'est-à-dire que leurs particules ne se chargent pas nécessairement négativement par rapport à l'eau.

Picton et Linder avaient dit qu'en mêlant un trouble qui se clarifie à l'*anode* avec un trouble qui se clarifie à la *cathode*, il y a floculation. Ce fait tiendrait à reconnaître une origine électrique à la floculation. Je dois dire, cependant, que je ne l'ai trouvé vérifié que dans le mélange du *bleu d'aniline* et du *rouge Magdala*; quinze heures après le mélange, le liquide était clarifié. Ce fait, isolé, peut être aussi attribué à d'autres causes qu'à une cause électrique. Il convient donc de ne pas trop s'y arrêter.

Les milieux troubles et les électrolytes.

Au lieu d'opérer comme l'avaient fait Barus et Bodländer, c'est-à-dire de comparer la quantité de matière déposée par le milieu trouble avec le poids d'électrolyte qu'on lui avait ajouté, j'ai comparé directement la floculation dans des *milieux de même conductibilité électrique*.

La préparation de ces milieux est loin d'être commode; on y arrive cependant en opérant comme il suit :

Supposons, à titre d'exemple, qu'il s'agisse de préparer deux troubles de mastic de même conductibilité contenant, l'un de l'acide chlorhydrique, l'autre du chlorure de potassium.

On fera d'abord des solutions des deux électrolytes à des titres *approximativement* inverses à leur conductibilité électrique, en s'ai-

dant, à cet effet, des tableaux de Kohlrausch (*). Ainsi, étant donné que les conductibilités électriques, en solutions à 10 %, des deux corps cités sont, respectivement, proportionnelles aux nombres

$$6302 \text{ et } 1359,$$

et que, en outre, on parte d'une solution à 3 % d'acide chlorhydrique, on calculera le titre de la seconde solution d'après :

$$1359 : 6302 = 3 : x,$$

d'où

$$x = 13.91.$$

On prélève ensuite 50 centimètres cubes d'eau pure à l'aide d'une pipette et l'on y ajoute 2 centimètres cubes de la solution à 3 % d'acide chlorhydrique. On détermine alors, à l'aide de ce liquide, dans l'appareil de Kohlrausch (pont à rouleau), et en intercalant une résistance de 1,000 ohms, le point où le téléphone de l'appareil ne chante plus. Ce point servira de repère pour ajuster l'autre liquide.

Comme ci-dessus, on ajoutera d'abord 2 centimètres cubes de la solution de chlorure de potassium à 50 centimètres cubes d'eau pure de même température que précédemment, et l'on essaiera le liquide dans l'appareil de Kohlrausch. On entend alors le téléphone chanter : c'est que la solution de chlorure de potassium conduit plus ou moins mal l'électricité que la solution type. Alors, en tournant le rouleau dans un sens ou dans un autre, jusqu'à ce que le téléphone se taise, on reconnaîtra si l'on doit diluer la solution de chlorure de potassium ou la concentrer davantage. On atteindra le but final, savoir une solution dont 2 centimètres cubes ajoutés à 50 centimètres cubes d'eau représentent un liquide d'une conductibilité donnée, par approximations successives.

Le résultat étant acquis, on ajoutera les 2 centimètres cubes de l'une et de l'autre solution à des prises de 50 centimètres cubes de trouble de mastic (voir plus haut le titre) et l'on aura deux liquides dans les mêmes conditions de conductibilité. Au contrôle, à l'aide de l'appareil de Kohlrausch, le rouleau revenait au même point avec

(*) *Das Leitvermögen der Elektrolyten*. Leipzig, 1898.

une approximation de trois à quatre divisions, ce qui, pour notre sujet, est tout à fait suffisant.

Mais il se présente une difficulté quand la conductibilité des électrolytes est très faible. Alors il n'est plus possible d'arriver à une concentration telle que 2 centimètres cubes de la solution équivalent à 2 centimètres cubes de la solution d'acide chlorhydrique. C'est surtout le cas pour les acides organiques (formique et acétique). Il faut alors, de toute nécessité, passer par des solutions qui, malgré leur concentration, obligeraient à ajouter un volume très fort aux 50 centimètres cubes d'eau, ce qui altérerait les conditions de la floculation. On tourne la difficulté comme il suit : 1° on fait une solution très concentrée de l'électrolyte et l'on détermine le volume V d'eau qu'il faut ajouter à un volume v de l'électrolyte pour que $V + v$ soient égaux à 52 centimètres cubes et qu'en même temps la conductibilité soit égale à celle de la solution type ; 2° on fait un trouble de mastic à un titre concentré, connu, par exemple à 1.2 ‰ au lieu de 0.4 ; puis on calcule le degré de dilution auquel on doit le ramener pour que V centimètres cubes de ce trouble additionné de v centimètres cubes de l'électrolyte donnent 52 centimètres cubes de trouble au titre de 0.4 ‰, en usage dans tous les essais.

Par exemple, si V et v ont été trouvés respectivement égaux à 39 centimètres cubes et 13 centimètres cubes pour que leur somme, égale à 52 centimètres cubes, représente un liquide de conductibilité voulue, on calcule comme il suit le volume de trouble mastic à 1.2 ‰ qu'il faut prendre :

1000 centimètres cubes du trouble en usage contenant 0^{sr}4 de mastic, les 52 centimètres cubes à former contiendront

$$\frac{0.4 \times 52}{1000} = 0.0208 ;$$

or 1000 centimètres cubes du trouble concentré renfermant 1^{sr}2 de mastic, 0^{sr}0208 se trouveront dans

$$\frac{1000 \text{ cc.} \times 0.0208}{1.2} = 17^{\text{cc}}3 ;$$

ces 17^{cc}3 seront alors portés à 59 centimètres cubes par addition de

dant, à cet effet, des tableaux de Kohlrausch (*). Ainsi, étant donné que les conductibilités électriques, en solutions à 10 ‰, des deux corps cités sont, respectivement, proportionnelles aux nombres

6302 et 1359,

et que, en outre, on parte d'une solution à 3 ‰ d'acide chlorhydrique, on calculera le titre de la seconde solution d'après :

$$1359 : 6302 = 3 : x,$$

d'où

$$x = 13.91.$$

On prélève ensuite 50 centimètres cubes d'eau pure à l'aide d'une pipette et l'on y ajoute 2 centimètres cubes de la solution à 3 ‰ d'acide chlorhydrique. On détermine alors, à l'aide de ce liquide, dans l'appareil de Kohlrausch (pont à rouleau), et en intercalant une résistance de 1,000 ohms, le point où le téléphone de l'appareil ne chante plus. Ce point servira de repère pour ajuster l'autre liquide.

Comme ci-dessus, on ajoutera d'abord 2 centimètres cubes de la solution de chlorure de potassium à 50 centimètres cubes d'eau pure de même température que précédemment, et l'on essaiera le liquide dans l'appareil de Kohlrausch. On entend alors le téléphone chanter : c'est que la solution de chlorure de potassium conduit plus ou moins mal l'électricité que la solution type. Alors, en tournant le rouleau dans un sens ou dans un autre, jusqu'à ce que le téléphone se taise, on reconnaîtra si l'on doit diluer la solution de chlorure de potassium ou la concentrer davantage. On atteindra le but final, savoir une solution dont 2 centimètres cubes ajoutés à 50 centimètres cubes d'eau représentent un liquide d'une conductibilité donnée, par approximations successives.

Le résultat étant acquis, on ajoutera les 2 centimètres cubes de l'une et de l'autre solution à des prises de 50 centimètres cubes de trouble de mastic (voir plus haut le titre) et l'on aura deux liquides dans les mêmes conditions de conductibilité. Au contrôle, à l'aide de l'appareil de Kohlrausch, le rouleau revenait au même point avec

(*) *Das Leitvermögen der Elektrolyten*. Leipzig, 1898.

une approximation de trois à quatre divisions, ce qui, pour notre sujet, est tout à fait suffisant.

Mais il se présente une difficulté quand la conductibilité des électrolytes est très faible. Alors il n'est plus possible d'arriver à une concentration telle que 2 centimètres cubes de la solution équivalent à 2 centimètres cubes de la solution d'acide chlorhydrique. C'est surtout le cas pour les acides organiques (formique et acétique). Il faut alors, de toute nécessité, passer par des solutions qui, malgré leur concentration, obligeraient à ajouter un volume très fort aux 50 centimètres cubes d'eau, ce qui altérerait les conditions de la floculation. On tourne la difficulté comme il suit : 1° on fait une solution très concentrée de l'électrolyte et l'on détermine le volume V d'eau qu'il faut ajouter à un volume v de l'électrolyte pour que $V + v$ soient égaux à 52 centimètres cubes et qu'en même temps la conductibilité soit égale à celle de la solution type ; 2° on fait un trouble de mastic à un titre concentré, connu, par exemple à 1.2 ‰ au lieu de 0.4 ; puis on calcule le degré de dilution auquel on doit le ramener pour que V centimètres cubes de ce trouble additionné de v centimètres cubes de l'électrolyte donnent 52 centimètres cubes de trouble au titre de 0.4 ‰, en usage dans tous les essais.

Par exemple, si V et v ont été trouvés respectivement égaux à 39 centimètres cubes et 13 centimètres cubes pour que leur somme, égale à 52 centimètres cubes, représente un liquide de conductibilité voulue, on calcule comme il suit le volume de trouble mastic à 1.2 ‰ qu'il faut prendre :

1000 centimètres cubes du trouble en usage contenant 0^{sr}4 de mastic, les 52 centimètres cubes à former contiendront

$$\frac{0.4 \times 52}{1000} = 0.0208 ;$$

or 1000 centimètres cubes du trouble concentré renfermant 1^{sr}2 de mastic, 0^{sr}0208 se trouveront dans

$$\frac{1000 \text{ cc.} \times 0.0208}{1.2} = 17^{\text{cc}}3 ;$$

ces 17^{cc}3 seront alors portés à 39 centimètres cubes par addition de

21^{cc}7 d'eau, puis ils recevront les 13 centimètres cubes de l'électrolyte. Ce travail étant fait, on vérifie le résultat au moyen de l'appareil de Kohlrausch.

On le voit, ces opérations ne laissent pas que d'être très longues; ce n'est qu'au prix du temps que l'on peut arriver à réaliser cette double condition : *égalité de conductibilité électrique et égalité de concentration du trouble.*

Remarque sur la détermination de la floculation. — J'ai déjà dit plus haut que la clarification d'un trouble de résine mastic comprend deux parties distinctes : 1° la formation des flocons ou la floculation; 2° le dépôt des flocons. La seconde partie est soumise à diverses conditions, notamment au degré de *fluidité* du liquide et à sa *composition chimique*. Ces derniers facteurs étant nécessairement différents, par suite de l'addition de sels et d'acides en quantités différentes au trouble qu'on examine, il va de soi que dans la comparaison des effets des électrolytes, on ne devra faire entrer en ligne de compte que ceux de la *première partie*, c'est-à-dire le temps compris entre le moment du mélange du trouble et de l'électrolyte et l'apparition des *flocons*. Celle-ci se reconnaît au changement d'aspect du trouble : de blanc bleuâtre qu'il était par réflexion de la lumière, il devient plus opaque et plus gris; à la longue, on distingue alors l'apparition de grumeaux.

Je passe à présent à la relation des essais.

1° *Essais d'électrolytes quelconques.* — Dans une première série d'essais, j'ai comparé la floculation produite par des électrolytes quelconques, mais, bien entendu, de même conductibilité.

Ont été mis en usage :

HCl	BaCl ₂
H ₂ SO ₄	MgSO ₄
KCl	Al ₂ (SO ₄) ₃
K ₂ SO ₄	Fe ₂ Cl ₆
KCN	Al ₂ Cl ₆
MgCl ₂	

Les sels d'aluminium, de fer, de magnésium ont produit une floculation presque immédiate; les acides chlorhydrique et sulfurique

ont opéré aussi avec rapidité, tandis que les sels de potassium n'avaient encore produit aucun effet visible après vingt-quatre heures. En un mot, il ne pouvait être question d'une *égalité* dans la floculation. Comme dans les cas rappelés plus haut, les sels ne donnant pas des solutions *optiquement vides*, opèrent avec une vitesse considérablement plus grande que les acides qui déterminent cependant aussi une floculation rapide.

Ces essais démontrent que la comparaison de sels *s'hydrolysant* ne peut donner un résultat simple : l'attraction spéciale de la matière du trouble pour l'hydrate métallique formé, absorbe complètement, à elle seule, l'effet dû à l'électrolyte. Les essais utiles devront donc se restreindre aux sels alcalins ou aux acides. Le résultat des observations sera plus étroit, mais il donnera cependant quelques fruits.

2° *Électrolytes à ions métalliques.* — J'ai préparé les troubles de même conductibilité en faisant usage des *composés de potassium* suivants :

KCl	K ₂ SO ₄
KBr	KNO ₃
KI	KClO ₃
KOH	KPO ₃
KCN	HCO ₂ K

Cette fois, la floculation s'est faite dans le même temps, autant qu'on en pouvait juger, pour toutes les solutions, excepté pour celles de KOH et de KCN. Ces exceptions sont-elles accidentelles ou réelles? Il importe de le savoir pour juger la portée du fait nouveau constaté.

A cette fin, j'ai préparé des troubles de mastic contenant respectivement des proportions croissantes : 0.5; 1; 2; 4; 8; 16 % de KOH ou de KCN, et je les ai abandonnées à elles-mêmes. Aucune de ces solutions n'a donné des flocons; les inférieures ont, au plus, montré un peu plus d'opacité, tandis que les supérieures se clarifiaient par suite d'une dissolution lente de la résine. Après une dizaine de jours, la clarification était complète.

Il résulte de là que les solutions d'alcalis ou de sels dérivant d'acides très faibles apportent, de leur côté, un élément perturbateur dans les observations relatives à l'effet de la conductibilité électrique

et qu'il faut les exclure comme les sels des métaux lourds ou polyvalents.

Si nous faisons donc abstraction du résultat fourni par KOH et KCN, nous arrivons à conclure que l'action des électrolytes est intimement liée à la nature de l'ion métal et paraît indépendante de la nature chimique des anions ou ions métalloïdes, ceux-ci pouvant différer sans que la floculation ait lieu, pour cela, dans un temps plus ou moins long.

A titre de contrôle, j'ai répété les observations précédentes sur une série d'électrolytes à base de Na (hormis NaOH et NaCN) ayant même conductibilité que la précédente. La vitesse de floculation a encore été la même pour tous les sels, mais, relativement à la série précédente, elle a été un peu plus lente. Ceci démontre bien que l'ion métal est doué d'un pouvoir spécifique sur la floculation.

3° *Électrolytes à ions H.* — J'ai fait ensuite des solutions troubles acides, de même conductibilité électrique, à l'aide de :

HCl	H ₂ SO ₄
HBr	HPO ₃
HClO ₄	H ₂ CO ₂
HNO ₃	

Ces sept liquides ont floclé dans le même temps et considérablement plus vite qu'un essai témoin préparé au moyen de chlorure de potassium. Après une demi-heure, les flocons étaient formés dans les solutions acides, tandis que dans la solution de chlorure de potassium, bien que de même conductibilité, la floculation ne s'est faite que plusieurs jours après.

4° *Électrolytes à mêmes anions.* — Bien que les expériences précédentes montrent, autant que possible, que la floculation dépend surtout du cation, j'ai tenu à vérifier le fait directement et j'ai comparé l'effet des électrolytes suivants :

HCl	KBr	HClO ₄	H ₂ SO ₄	HNO ₃
KCl	NaBr	NaClO ₄	Na ₂ SO ₄	KNO ₃
CaCl ₂	BaBr ₂	—	K ₂ SO ₄	NaNO ₃
BaCl ₂	—	—	MgSO ₄	—

Le résultat a été entièrement conforme à ce qu'on pouvait prévoir d'après les effets précédents : dans aucune des séries il n'y a eu égalité de floculation, bien loin de là. Ce fait paraît d'autant plus significatif que la vitesse des ions Cl, Br, ClO₄, NO₃ est près d'être la même, comme on sait. L'influence des cathions est donc vraiment prépondérante.

* *

Il découle de toutes ces observations que la conductibilité électrique ou l'ionisation n'est pas directement cause de la floculation, sinon des liquides ayant le même nombre d'ions devraient produire un même effet. Mais on aura remarqué que, dans leur action floculante, les ions se rangent exactement dans l'ordre de leurs vitesses de cheminement dans les électrolytes : l'ion H marche le plus vite, puis vient K et enfin Na. Cette remarque peut être généralisée. En effet, j'ai comparé encore le pouvoir floculant de solutions de même conductibilité des chlorures de potassium, sodium, rubidium, lithium, calcium et ammonium. La vitesse de floculation a été effectivement dans l'ordre de la vitesse des ions, excepté avec le chlorure de lithium qui a accusé une vitesse plus grande que celle du chlorure de potassium, alors que, cependant, l'ion Li chemine moins vite que K. Cette exception peut sans doute trouver son explication dans la propriété que possède le lithium de réagir plus facilement avec l'eau pour former de l'acide chlorhydrique et de la lithine, de sorte que la vitesse plus grande constatée ici serait à attribuer à l'apparition d'un certain nombre d'ions H qui, effectivement, ont la plus grande vitesse.

* *

La plupart des observations précédentes ont été reprises au moyen de troubles de silice ou de kaolin ; elles ont conduit aux mêmes résultats, mais moins nettement ; ces derniers troubles ayant déjà, ainsi que cela a été dit plus haut, une tendance à la sédimentation spontanée et se clarifiant, en tous cas, beaucoup plus rapidement que les troubles de mastic.

* *

Si l'on se demande, à présent, quelle peut être la cause de la floculation électrolytique des troubles, je crois que l'on devra faire

intervenir en première ligne la *vitesse* des ions, et en seconde ligne seulement, leur *nombre*. L'explication proposée par G. Bredig (voir plus haut) se rapporterait à l'effet du nombre des ions, mais la façon d'agir de leur *vitesse* demande encore à être éclaircie. A ce sujet je ferai mention d'une observation qui, si elle n'apporte pas avec certitude la solution désirée, me paraît la préparer.

On a vu plus haut que les troubles de résine, surtout, se comportent comme s'ils étaient une gelée extrêmement fluide. Cela étant, on peut concevoir qu'elles contrarient tout déplacement qui tend à se produire dans leur milieu ; bref, elles peuvent présenter, quand elles sont mêlées d'un électrolyte, une résistance électrique plus grande que l'électrolyte supposé débarrassé du trouble. Toutes les tentatives que j'ai faites pour constater si vraiment il en est ainsi, ont échoué en faisant usage de *trouble mastic*, ou, du moins, les erreurs d'observation ont masqué le résultat. Supposant alors que la résistance électrique inhérente au trouble pouvait échapper aux moyens de mesure dont je disposais, j'ai préparé une solution de gélatine, assez épaisse, en vue de multiplier la résistance, si tant est qu'elle existe, et j'en ai comparé la conductibilité, après y avoir ajouté une quantité connue de solution de KCl, avec une solution du même sel dans l'eau pure, toutes autres conditions étant égales. J'ai trouvé, cette fois, une augmentation de résistance (*). La solution sans gélatine présentait 699 ohms et la gelée 719 ohms, soit donc environ 2.9 % de plus.

Si l'on accepte ce résultat, on est conduit à regarder la solution d'un électrolyte comme douée de la faculté d'écartier les obstacles qui s'opposent au cheminement des ions à partir d'une certaine concentration ou conductibilité. La floculation des troubles serait alors à assimiler à une *précipitation physique* produite par l'altération des propriétés du liquide, par suite de la présence d'un électrolyte ; altération d'autant plus profonde que la vitesse des ions serait plus grande.

Enfin, comme on a vu plus haut que l'électricité ne produit une floculation que si elle se trouve à l'état de *courant*, on est conduit à regarder un liquide électrolyte comme un milieu dans lequel il y a

(*) Ce résultat est en contradiction avec des observations que j'ai lues il y a longtemps et dont j'ai perdu la trace, savoir : que la vitesse des réactions chimiques est aussi grande dans les gelées que dans l'eau.

un transport continu d'ions, puisque, dans un conducteur de cette nature, l'électricité n'est véhiculée que par les ions. Cette conclusion n'est certes pas en opposition avec la théorie cinétique de la matière et elle s'adapte très bien à cette circonstance que ce sont les ions qui marchent le plus vite qui floculent le mieux les troubles. Peut-être même l'apparition des gaz qui se dégagent si facilement autour des particules en suspension, que J. Stark (voir plus haut) a cru pouvoir leur attribuer la cause de la floculation, doit-elle être regardée comme un témoignage de ces courants intérieurs.

Résumé.

Les résultats auxquels ont conduit ces recherches peuvent être ramenés aux points suivants :

1° Les solutions de sels qui ne peuvent être obtenues à l'état *optiquement vide*, ont un pouvoir floculant considérablement plus élevé que les solutions de tous les autres sels. La cause de cette énergie plus grande se trouve, d'une part, dans le pouvoir *agglutinant* des hydrates métalliques formés par l'action hydrolysante de l'eau ; d'autre part, dans la forte action floculante des acides produits en même temps.

La floculation due aux hydrates est en relation étroite avec l'espèce de trouble, aussi bien qu'avec la nature chimique et physique des hydrates.

2° Les troubles se comportent jusqu'à un certain point vis-à-vis des solutions de sels à la manière d'une membrane ; les sels les traversent *par diffusion* de façon que les corps doués d'une plus grande diffusibilité prennent de l'avance sur les autres, ou de façon que l'hydrolyse d'un sel en solution se marque par la progression de traces d'*acide* à travers le trouble, tandis que l'hydrate s'agglutine avec la matière troublante et forme des flocons qui se déposent.

3° Le *mouvement brownien* peut ne pas être étranger à la persistance des troubles extrêmement fixes. Les particules en suspension dans de l'eau *pure* peuvent se choquer, par suite du mouvement brownien, sans qu'elles ne s'agglutinent nécessairement ; mais si l'eau contient un électrolyte, l'agglutination a lieu dès le contact, le mouvement brownien cesse et les flocons formés se déposent.

4° La floculation ne se fait pas sous les actions électriques en état de produire la décharge à distance. Les *rayons Röntgen* et les *aigrettes* sont sans influence, ainsi que l'électricité développée dans une machine ou une bobine d'induction. La floculation dans les liquides ne peut donc être assimilée à la précipitation des poussières dans l'air.

5° Un courant électrique, quelque faible qu'il soit, produit la floculation. Celle-ci est d'autant plus rapide que l'intensité du courant est plus grande. Généralement la *clarification* du liquide commence à la cathode.

6° Des électrolytes de même conductibilité, mais de cations et d'anions différents, ont une influence très inégale sur la floculation. Celle-ci ne dépend donc pas exclusivement de la conductibilité électrique.

7° Les électrolytes à même cation (ion métal) produisent la floculation d'un trouble donné dans le même temps; l'espèce des anions ne joue donc qu'un rôle secondaire.

8° La vitesse de floculation dans divers électrolytes à même cation est complètement dans l'ordre de vitesse de cheminement des cations dans les électrolyses. Il paraît donc que la cause première de la floculation soit à trouver dans la vitesse des ions.

BIBLIOGRAPHIE.

1. TH. SCHEERER, *Einige Beobachtungen über das Absetzen aufgeschlämmter pulverförmige Körper in Flüssigkeiten* (POGG. ANN., t. LXXXII, p. 419, 1851).
2. CH. SCHLÖSING, *Sur la précipitation des limons par des solutions salines très étendues* (COMPTES RENDUS, t. LXX, p. 1345, 1870).
3. R. NAHRWOLD, *Ueber die Luftelektricität* (WIED. ANN., t. V, p. 460, 1878).
4. AD. MAYER, *Ueber die Einwirkung von Salzlösungen auf die Absetzverhältnisse thoniger Erden* (BEIBLÄTTER, t. III, p. 468, 1878).
5. H. SCHULZE, *Schwefelarsen in wässriger Lösung* (ZEITSCHR. FÜR PRAKT. CHEMIE, t. XXV, p. 431, 1882).
6. IDEM, *Antimonsulfür in wässriger Lösung* (ID., t. XXVII, p. 320, 1883).

7. O.-J. LODGE, *Wirkung der Elektriicität auf staubige Luft* (FORTSCHRITTE D. PHYS., t. XL (1), p. 473, 1884, et ID., t. XLI (1), p. 480, 1885).
8. J. THOULET, *Attraction s'exerçant entre les corps en dissolution et les corps solides immergés* (COMPTES RENDUS, t. XCIX, p. 1072, 1884, et t. C, p. 1002, 1885).
9. S. ARRHENIUS, *Ueber die innere Reibung verdünnter wässriger Lösungen* (ZEITSCHR. FÜR PHYS. CHEMIE, t. I, p. 285, 1887).
10. W. SPRING et G. DE BOECK, *Sur le sulfure de cuivre à l'état colloïdal* (BULL. DE LA SOC. CHIM. DE PARIS, t. XLVIII, p. 165, 1887).
11. IDEM, *Sur un oxyde de manganèse soluble dans l'eau* (ID., t. XLVIII, p. 170, 1887).
12. C. WINSSINGER, *Sur l'état colloïdal* (BULL. DE L'ACAD. ROY. DE BELGIQUE (3), t. XV, p. 257, 1888).
13. C. BARUS, *Ueber das Setzen von feinen festen Massentheilen in Flüssigkeiten* (BEIBLÄTTER, t. XII, p. 563, 1888).
14. J.-M. VAN BEMMELEN, *Ueber die Natur der Colloïdsstoffen und ihren Wassergehalt* (BER. D. CHEM. GES., t. XXI, R., p. 826, 1888).
15. R. IRVINE, *Bemerkung über die Verdichtung der Kohletheilchen im Rauch* (CHEM. CENTRALBL., 1889 (2), p. 220).
16. N. LJUBAWIN, *Ueber das Gefrieren colloïdaler Lösungen* (DEUT. CHEM. GES., t. XXII, R., p. 727, 1889).
17. C. FUCHS, *Scheinanziehungen und Scheinabstossungen zwischen suspendirten Theilchen* (BEIBLÄTTER, t. XIV, p. 469, 1890).
18. A.-J. PRANGE, *Ueber einen allotropischen Zustand des Silbers* (BER. D. CHEM. GES., t. XXIV (2), p. 69, 1891).
19. C. BARUS et E.-A. SCHNEIDER, *Ueber die Natur der kolloïdalen Lösungen* (ZEITSCHR. FÜR PHYS. CHEMIE, t. VIII, p. 278, 1891).
20. A. SABANYEW, *Versuch einer Classification der löslichen Colloïde* (BER. D. DEUT. CHEM. GES., t. XXIV (4), p. 666, 1891).
21. G. BODLÄNDER, *Versuche über Suspensionen* (NEUES JAHRB. F. MINERALOGIE, t. II, p. 147, 1893).
22. O. LEHMANN, *Ueber Sedimentation und Farbstoffabsorption* (ZEITSCHR. F. PHYS. CHEMIE, t. XIV, p. 157, 1894).
23. S.-E. LINDER et H. PICTON, *Solution and Pseudosolution* (CHEM. SOC., t. LXI, p. 137, 1892, et t. LXVII, p. 63, 1895).
24. O. LEHMANN, *Eine neue Erscheinung beim Durchgang der Electricität durch schlechtleitende Flüssigkeiten* (WIED. ANN., t. LII, p. 455, 1894).
25. W.-J.-A. BLINS, *Die scheinbare Kräfte zwischen festen in Flüssigkeiten schwebenden Körpertheilchen* (BEIBLÄTTER, t. XIX, p. 611, 1895).

26. C. MALTEZOS, *Sur le mouvement brownien* (COMPTES RENDUS, t. CXXI, p. 303, 1895).
 27. E. MALVOZ, *Recherches sur l'agglutination du bacillus typhosus par les substances chimiques* (ANNALES PASTEUR, juillet 1897).
 28. A. COEHN, *Ueber elektrische Wanderung der Colloiden* (CHEM. CENTRALBLATT, p. 789 (2), 1897).
 29. L. CRISMER, *Le mécanisme des précipitations physiques* (MÉMOIRES IN-8° DE L'ACAD. ROY. DE BELGIQUE, t. LVIII, 1898).
 30. A. COEHN, *Ueber ein Gesetz der Elektrizitätserregung* (WIED. ANN., t. LXIV, p. 217, 1898).
 31. C.-E. LINEBARGER, *Koagulirungsgeschwindigkeit kolloidaler Lösungen* (Id., p. 6 (2), 1898).
 32. W. SPRING, *De l'influence de l'électricité sur la sédimentation des liquides troubles* (BULL. DE L'ACAD. ROY. DE BELGIQUE (3). t. XXXV, p. 780, 1898).
 33. G. BREDIG, *Darstellung kolloidaler Metalllösungen durch elektrische Zerstaubung* (ZEITSCHR. FÜR ANGEWANDTE CHEMIE, Heft XLI, 1898).
 34. J.-S. TOWNSEND, *Elektrische Eigenschaften frisch entwickelter Gase* (CHEM. ZTG. REPERT., p. 141, 1898).
 35. AD. HEYDWEILLER, *Ueber die Berührungselektricität zwischen Metalle und Flüssigkeiten* (WIED. ANN., t. LXVI, p. 535, 1898).
 36. J. STARK, *Ueber Pseudofällung und Flockenbildung* (Id., t. LXVIII, p. 117, 1899).
 37. IDEM, *Ueber die Coagulation kolloidaler Lösungen* (Id., t. LXVIII, p. 610, 1899).
 38. J. ELSTER et GEITEL, *La pluie et l'électricité atmosphérique* (REVUE SCIENTIFIQUE (4), t. XIII, p. 472, 1900).
-