

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

(*Bulletins de l'Académie royale de Belgique* [Classe des sciences], n° 1, pp. 11-22, 1910.)

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

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

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

Environ vingt années après ces travaux de Tyndall, H. Picton et E. Linder (*) eurent l'idée de se servir de l'expérience de Tyndall pour se renseigner sur la constitution des solutions colloïdales dont

l'étude commençait à se poursuivre de plus en plus. Ils virent que ces solutions n'étaient pas *optiquement vides*, mais que dans chacune d'elles le faisceau lumineux incident se marquait par une traînée plus ou moins intense. Ils conclurent de là que les solutions colloïdales ne sont pas homogènes et qu'elles ne sont rien autre chose que des suspensions de particules ultrafines dans l'eau.

Cette conclusion ne fut cependant pas généralement acceptée. Il avait été montré, en effet, que les liquides, même quand ils sont soigneusement distillés, ne sont jamais optiquement vides. A. Lallemand, qui constata le premier cette particularité (*), crut à une réflexion de la lumière sur l'éther condensé du milieu réfringent, de telle sorte que les liquides (voire les solides) se comporteraient, d'après lui, autrement que les gaz dans l'expérience de Tyndall. D'un autre côté, J.-L. Soret (**), l'éminent physicien de Genève, bien qu'ayant observé les mêmes faits, n'accepta cependant pas la conclusion de Lallemand; il persista à regarder l'apparition du faisceau lumineux dans les liquides comme la preuve de la présence de particules, et il conclut, lui, « qu'il est très difficile, sinon impossible, de préparer un liquide absolument privé de corpuscules en suspension ».

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

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

On se le rappelle, je suis arrivé à débarrasser l'eau de toutes ses poussières, soit par l'action de l'électricité (***), soit par l'action *agglutinante* exercée par certains précipités gélatineux (iv). Les liquides que j'ai préparés étaient effectivement *optiquement vides*. Il n'y a pas lieu de revenir sur le détail des opérations qui ont conduit à ce résultat, mais il est nécessaire de rappeler, pour éclaircir la question

(*) *Comptes rendus*, t. LXIX, pp. 189, 282 et 917.

(**) *Ibid.*, t. LXIX, p. 1192.

(***) *Bulletins de l'Académie royale de Belgique*, 3^e série, t. XXXV, p. 780, 1898.

(iv) *Ibid.* (Classe des sciences), t. XXXVII, p. 174, 1899.

(*) *Chem. Society*, t. XII, pp. 137-148, 1892.

qui nous occupe aujourd'hui, les observations que j'ai pu faire à l'aide des solutions de sels préparées au moyen de cette eau optiquement vide. Les premiers résultats remontent déjà à près de dix années; ils ont été résumés dans un article intitulé : *Sur la diffusion de la lumière par les solutions* (*). Plus tard, j'ai complété ce travail et montré les faits au Congrès de chimie et de pharmacie tenu à Liège, en 1905, à l'occasion de l'Exposition universelle (**).

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

Il était donc prouvé que l'illumination des solutions colloïdales était due à leur hétérogénéité et non à un défaut de transparence de l'eau. Alors l'illumination des sels d'aluminium, de chrome, etc., trouvait une explication bien simple : la dissolution de ces sels dans l'eau est toujours accompagnée d'une décomposition partielle, d'une *hydrolyse*; il y a formation d'un peu d'*hydrate* et d'*acide* qui demeurent en équilibre chimique sous l'influence de la masse active de l'eau. L'*hydrate*, apparaissant sous la forme colloïdale, échappe à la vue directe, mais il se révèle dans le faisceau de lumière intense. Les sels qui ne s'hydrolysent pas, ou bien ceux dont les produits de l'hydrolyse se dissolvent complètement dans l'eau, forment des solutions optiquement vides.

Ayant constaté, d'autre part, que les liquides organiques, tels que les *alcools, les hydrocarbures, etc.*, s'illuminaient, quoi qu'on fit,

(*) *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique* (Classe des sciences), t. XXXVII, p. 300, 1899.

(**) *La lumière comme détective de la constitution des corps*. Publications du Congrès, t. I, pp. 299-317. Liège, chez Vaillant-Carmanne, 1905.

dans le faisceau de lumière intense, et cela d'autant plus vivement que leurs molécules étaient plus grosses, on pouvait être porté à croire, avec Lobry de Bruyn et van Calcar (*), que dans ces corps la lumière se réfléchissait effectivement sur les molécules. Toutefois, les dimensions moyennes de ces molécules étant inférieures à la limite en dessous de laquelle, d'après la théorie de la lumière, une réflexion n'est plus possible, même pour les rayons bleus ou violets, on se heurtait à une grande difficulté. Celle-ci disparaîtrait si les molécules des corps organiques pouvaient être envisagées comme se groupant, temporairement, en molécules polymérisées qui se résoudraient continuellement en molécules normales, de sorte que l'illumination serait la conséquence des polymérisations fugaces des molécules.

Je n'ai pas trouvé le moyen de m'assurer si cette supposition est fondée, mais j'ai constaté un fait qui la rend probable. En effet, si l'on prépare une solution *concentrée* d'un sel alcalin, c'est-à-dire d'un sel dont la solution diluée est optiquement vide, on favorisera très probablement, par le fait de la concentration, les groupements passagers de molécules, et l'on pourra s'attendre à ne plus avoir un milieu optiquement vide. L'expérience a confirmé la chose : les solutions concentrées de *nitrate, de chlorure et de bromure de potassium* ne sont pas optiquement vides.

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

J'avais conservé, dans des fioles bien fermées, la plupart des solutions de sels qui avaient été préparées, en 1905, en vue du Congrès, surtout celles qui avaient été reconnues *non optiquement vides*; seules, les solutions colloïdales proprement dites avaient été rejetées. La conservation a eu lieu, à la température ordinaire, à l'abri de la lumière en vue de m'assurer si ces liquides garderaient leur caractère. De temps en temps je les examinai dans un faisceau de lumière et bientôt je constatai que les solutions devenaient de plus en plus transparentes, c'est-à-dire que la traînée lumineuse du faisceau dimi-

(*) *Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas et de la Belgique*, t. VIII, p. 218, 1904.

nuait d'intensité. Aujourd'hui, quatre ans après l'époque de leur préparation, l'état des solutions est le suivant :

Noms des sels	Titre %.	État optique.
Sulfate sodique	12,2	Presque vide.
Nitrate potassique	8,0	Presque vide.
Nitrate potassique	13,0	S'illumine un peu.
Bromure potassique	20,0	S'illumine fort.
Chlorure ammonique	20,0	Vide, à très peu près.
Bichromate potassique	1,0	Vide.
Carbonate ammonique	5,0	Vide.
Chlorure aluminique.	20,0	S'illumine très faiblement.
Sulfate zincique	29,0	Presque vide.
Sulfate cuivrique.	20,0	Presque vide.
Chlorure cuivrique	11,25	Presque vide.
Chlorure manganique	10,0	Vide.
Chlorure mercurique	4,0	Presque vide.
Nitrate argentique	10,0	Presque vide.
Chlorure platinique	6 à 7	Vide.
Acétate plombique	10,0	Presque vide.

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

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

La raison de cette modification doit, selon toute probabilité, être

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

Il n'est pas impossible de soumettre cette supposition à l'épreuve de l'expérience.

On sait, en effet, que la conductibilité électrique des solutions est en relation étroite avec leur état moléculaire; il est donc intéressant de s'assurer si celle-ci suit, ou non, les modifications constatées dans les phénomènes d'illumination. A la vérité, Kohlrausch (*) a déjà montré que même des solutions de sels minéraux manifestent des changements dans leur conductibilité électrique souvent déjà le lendemain de leur préparation. Le plus fréquemment, la conductibilité va en augmentant avec le temps de plusieurs unités pour cent; mais la cause de ces changements n'a pas encore été donnée. Peut-être les observations actuelles pourront-elles être de quelque utilité dans la question.

J'ai donc déterminé la conductibilité électrique, ou plutôt la *résistance électrique* de toutes les solutions de quatre ans dont j'avais un volume suffisant, et j'ai comparé cette résistance avec ce qu'elle est à l'origine de la dissolution.

Comme, malheureusement, je n'avais pas pensé à déterminer cette résistance il y a quatre ans, j'ai tourné la difficulté en opérant de la façon suivante : Après avoir mesuré la résistance d'une solution de quatre ans à une température connue, j'ai évaporé la solution à sec, dans une capsule de platine, au bain-marie quand le sel était stable, comme, par exemple, un sel alcalin, ou à la température ambiante, dans le vide sec, quand une décomposition était à craindre; ensuite j'ai refait la solution en dissolvant la totalité du sel sec dans un volume d'eau pure tel que le volume primitif fût exactement reconstitué. Alors j'ai procédé de nouveau à la mesure de la résistance électrique. Comme il s'agissait uniquement de s'assurer si la résistance était différente dans les deux cas, les opérations étaient des

(*) *Wiedemann's Annalen*, t. XXVI, p. 175 (en note), 1885.

plus simples, et les erreurs que l'on est exposé à commettre quand on détermine la conductibilité moléculaire d'une solution, par exemple celle qui entache parfois la capacité de résistance du vase, n'entrent pas en jeu ici.

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

Noms des sels.	Température.	Résistance.		Différence.
		Solution ancienne.	Solution récente.	
1. Nitrate potassique à 8 % .	15,7	69	67	2
2. Nitrate potassique à 13 % .	15,5	76	73	3
3. Bromure potassique . . .	15,5	32,4	31,6	0,8
4. Sulfate sodique	16,5	125,0	122,2	2,8
5. Bichromate potassique . .	18,0	698	1251	-553
6. Sulfate zincique	17,0	198,5	177,7	20,8
7. Chlorure cuivrique	19,0	109,2	103,5	5,7
8. Sulfate cuivrique	20,0	196,3	190,1	6,2
9. Chlorure manganoux	20,0	80,2	80,5	0,3
10. Chlorure aluminique . . .	20,0	81,1	73,3	7,8

On voit que parmi les dix solutions examinées il en est cinq (nos 1, 2, 3, 4 et 9) qui ont donné une différence de résistance électrique très faible.

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

Il en est tout autrement des autres solutions. Celles-ci n'étaient pas optiquement vides au début; elles le sont devenues, ou tout au moins elles se sont fortement rapprochées de cet état, et l'on voit que le changement se marque dans la résistance d'une manière évidente. Si nous réservons pour un instant le cas du bichromate potassique qui paraît tout particulier, nous voyons que dans les autres solutions la résistance a augmenté d'une manière telle qu'il faut exclure toute éventualité d'erreur. La raison de cette augmentation est facile à comprendre: au moment de la dissolution, une partie du sel s'hydrolyse, c'est-à-dire se décompose en hydrate et en acide libre; l'hydrate, à l'état colloïdal, est à peu près sans influence sur la résistance électrique du liquide; l'acide, au contraire, diminue, comme on sait, cette résistance dans une forte proportion, de sorte que le résultat moyen, celui que l'on mesure, doit être trop faible. Mais, avec le temps, l'hydrolyse peut rétrograder dans une certaine mesure; la proportion d'acide libre diminue et, conséquence nécessaire, la transparence de la solution augmente en même temps que sa résistance électrique.

Si c'est bien ainsi que les choses se passent, le fait nouveau serait que l'état d'équilibre chimique entre les produits de l'hydrolyse d'un sel et la masse d'eau de la solution ne se rétablirait, pour une température donnée, qu'avec une extrême lenteur, après qu'il aurait été déplacé à la suite d'une variation de la température ou autrement. Il en serait de ce rétablissement comme de l'éthérification qui, suivant Berthelot, demande des années pour s'achever.

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

couleur que la solution fraîche et elle avait aussi, à peu près, la même résistance électrique que celle-ci (1251 contre 1294). L'influence du temps sur la solution de bichromate potassique est donc énorme.

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

On se trouve donc bien en présence d'une difficulté, c'est-à-dire d'une question à résoudre. J'espère être assez heureux pour trouver le mot de l'énigme; au moins ferai-je le nécessaire pour cela.

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

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