

**N° 1. — Sur la vitesse de réaction du spath d'Islande  
avec quelques acides ; par M. W. SPRING.**

J'ai déterminé, il n'y a pas longtemps, comment varie la vitesse de réaction des acides minéraux avec le marbre (1). Le résultat, on se le rappelle, est très simple : la vitesse augmente avec la température suivant une exponentielle dont le module est 2 ; de plus, elle est indépendante de la nature chimique des acides dont il a été fait usage.

Le marbre n'étant pas toujours identique à lui-même, puisqu'il

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. 47, p. 927.

n'est pas rare d'y rencontrer des régions plus ou moins dures, j'ai pensé qu'il était nécessaire de vérifier le résultat rappelé en faisant usage, cette fois, d'un corps plus homogène : le spath d'Islande.

Je pouvais ainsi répondre à une objection qui s'adressait à mon premier travail, savoir que, les échantillons de marbre employés n'étant pas nécessairement comparables entre eux, les conclusions tirées des faits observés restaient douteuses.

La méthode suivie pour mesurer la vitesse de réaction du spath d'Islande avec certains acides est celle dont j'ai fait usage pour le marbre ; je puis donc me borner à renvoyer au travail mentionné pour les renseignements d'ordre technique.

Le spath a été examiné non seulement suivant ses faces de clivage, mais encore dans ses deux directions cristallographiques, principales ; pour cela, on a taillé des cristaux parallèlement et perpendiculairement à l'axe principal, de manière à obtenir les plans de dimensions voulues, destinés à l'attaque des acides. On aura donc trois cas à examiner.

1° *Faces de clivage.* — L'expérience démontre que toutes les faces du solide de clivage se dissolvent également vite, toutes conditions restant égales d'ailleurs.

APRÈS DÉBIT de CO <sup>2</sup> en centimètres cubes.	FACES DE CLIVAGE. Vitesse de réaction du spath par millimètre carré de surface.			VITESSE de réaction dans le cas du marbre 15°.
	15°.	35°.	55°.	
0.....	—	—	—	—
25.....	0,00115	0,00234	0,00352	0,00182
50.....	0,00106	0,00219	0,00488	0,00178
75.....	0,00098	0,00205	0,00412	0,00161
100.....	0,00091	0,00184	0,00349	0,00151
125.....	0,00082	0,00167	0,00307	0,00144
150.....	0,00074	0,00150	0,00271	0,00133
175.....	0,00067	0,00133	0,00243	0,00127
200.....	0,00061	0,00118	0,00216	0,00120
225.....	0,00054	0,00109	0,00190	0,00114
250.....	0,00044	0,00088	0,00165	0,00106
275.....	0,00036	0,00079	0,00140	0,00107
300.....	0,00031	0,00065	0,00116	0,00094
325.....	0,00027	0,00055	0,00092	0,00082
350.....	0,00016	0,00034	0,00069	0,00075
375.....	etc.	0,00018	0,00042	etc.
400.....		etc.	0,00018	
			etc.	

Le tableau précédent reproduit les résultats obtenus à la suite de

plusieurs séries d'essais concordants, à l'aide d'*acide chlorhydrique* au titre de 10 0/0 et aux températures de 15, 35 et 55°.

Le volume d'acide employé chaque fois était mesuré de manière à pouvoir fournir, au plus, 522 centimètres cubes de CO<sup>2</sup> sec à la pression normale et à la température de 15°. C'est-à-dire que, comme dans les mesures faites à l'aide du marbre, la réaction s'arrête après un débit de 522 centimètres cubes de gaz.

J'ai reproduit, dans la dernière colonne du tableau, pour faciliter la comparaison, la vitesse de réaction observée à l'aide du marbre après des débits successifs de 25 centimètres cubes de CO<sup>2</sup>.

L'examen des résultats contenus dans le tableau précédent est beaucoup facilité, si l'on trace, à l'aide des nombres précédents, des courbes ayant pour abscisses les volumes de CO<sup>2</sup> débités, et pour ordonnées les vitesses correspondantes. On reconnaît alors que :

a. Les lignes figurant la variation de la vitesse de la réaction pour les températures de 15 et de 35° sont, à très peu près, *des droites* après le débit de 50 et de 75 centimètres cubes de CO<sup>2</sup> et jusqu'au débit de 350 centimètres cubes environ. Donc, comme pour le marbre, la vitesse varie entre les limites indiquées proportionnellement à la concentration de l'acide. Mais, pour la température de 55°, il n'en est plus de même ; la ligne est courbe et la concavité de la courbe est tournée vers le haut, c'est-à-dire que, dans ce cas, la vitesse diminue plus rapidement que la concentra-

tion. Il est clair que les résultats ne peuvent plus ici être exprimés par la formule exponentielle simple, applicable au cas du marbre. Même si l'on compare les vitesses à 15 et à 35°, on trouve qu'elles ne varient pas, en chaque point, du simple au double exactement : la moyenne des rapports calculés pour tous les points examinés est 2,04.

b. Pour chacune des trois températures, la vitesse de la réaction diminue, après le débit de 350 centimètres cubes de CO<sup>2</sup>, d'une manière si rapide qu'en pratique on peut la considérer comme nulle après le débit de 400 centimètres cubes pour les températures de 15 et de 35°, et de 425 centimètres cubes pour la température de 55°. La concentration de l'acide est descendue alors respectivement à 2,34 et 1,86 0/0. J'ai vérifié directement que du spath n'était plus attaqué qu'avec la plus grande lenteur dans de l'acide chlorhydrique à 2 0/0.

Ce résultat paraît d'autant plus curieux que rien de semblable n'a pu être observé à l'aide du marbre. On se le rappelle, la réaction continuait alors jusqu'à épuisement complet de l'acide. Bien

plus, quand l'acide s'était affaibli par les progrès de la réaction, on remarquait même une recrudescence de la vitesse. J'avais attribué cette augmentation de la vitesse, ou bien à l'accumulation des sels qui, comme Ostwald l'a fait voir déjà, facilitent l'action des acides, ou bien à la propriété du marbre d'être inégalement attaqué par les acides faibles ou affaiblis; dans les acides organiques, le marbre s'émiette, pour ainsi dire, tout en se dissolvant. Cela étant, la surface d'attaque présentée aux acides ne demeure plus constante.

Comme le spath résiste à cet émiettement et qu'il montre une diminution rapide de la vitesse de réaction quand les acides s'affaiblissent, il me paraît que l'anomalie observée pendant la dissolution du marbre n'est que le résultat d'un accident dû à l'attaque irrégulière des acides faibles.

c. Pour chacune des trois températures, la vitesse de dissolution du spath est plus petite que celle du marbre, toutes autres conditions restant les mêmes.

Ainsi, après un débit de 100 centimètres cubes de  $\text{CO}_2$ , on obtient les vitesses suivantes, par millimètre carré de surface.

TEMPÉRATURES.	VITESSES.		RAPPORTS.
	Spath.	Marbre.	
15.....	0,00091	0,00154	1,69
35.....	0,00184	0,00320	1,73
55.....	0,00349	0,00619	1,77

La différence va grandissant avec la température, d'une manière lente, mais régulière. Soit dit à titre de renseignement, le calcul montre qu'à 171° on trouverait la vitesse de dissolution du marbre double de celle du spath, s'il était possible d'opérer à cette température.

Mais revenons aux vitesses de réaction du spath aux températures de 15 et 35°; celles-ci, variant proportionnellement à la concentration de l'acide, peuvent être mieux comparées aux vitesses de dissolution du marbre.

Si l'on trace les lignes des vitesses pour le spath et pour le marbre, on voit que l'on obtient, pour une même température, des droites parallèles. La démonstration de ce fait se trouve dans le premier tableau des vitesses; en effet, on peut passer des valeurs

de la vitesse pour le spath à celles qui se rapportent au marbre, en ajoutant aux premières la valeur 0,00060.

La loi de la solubilité est donc la même pour le spath et le marbre, à une même température, mais la réaction ne commence pour le spath qu'au delà d'une concentration d'acide chlorhydrique de 2,34 0/0. Il faut cette charge d'acide pour vaincre la résistance du spath, ou bien encore, pour reprendre une expression déjà ancienne, on peut dire que la réaction réclame, pour s'accomplir, la présence préalable d'une certaine masse d'acide (2,34 0/0), masse qui est probablement en relation avec la cohésion du spath calcaire.

d. Pour le spath, comme pour le marbre, si l'on ne prend une précaution spéciale, la vitesse de la réaction n'est pas la plus grande au début, alors que l'acide est au titre le plus fort; mais seulement quand environ 50 à 75 centimètres cubes de  $\text{CO}_2$  ont été produits. Le fait est surtout évident pour les basses températures.

La première pensée qui vient à l'esprit, pour expliquer cette particularité, est que le  $\text{CO}_2$  se dissout d'abord dans le liquide acide jusqu'à le saturer et échappe dès lors, partiellement, à la mesure. Des expériences de vérification entreprises avec le marbre avaient laissé la question sans réponse certaine (voy. plus loin); mais j'ai pu me convaincre que véritablement, pour le spath, le retard de la réaction au début était accidentel et dû à la dissolution de  $\text{CO}_2$ .

Pour s'assurer de la chose, il convient, non pas de saturer le liquide acide par un courant de  $\text{CO}_2$ , ainsi que je l'avais fait pour le cas du marbre, mais de préparer une solution d'acide chlorhydrique à un titre un peu plus élevé que le titre utile ( $\text{HCl}$  à 12 0/0 au lieu de 10 0/0) et de laisser agir cette solution sur du spath, jusqu'à ce que le titre soit revenu à 10 0/0. On obtient alors un liquide qui se trouve bien dans les conditions voulues et avec lequel on observe que la vitesse de réaction est la plus grande au début.

C'est, d'ailleurs, ce que montrent les nombres figurant dans le tableau des résultats.

e. La vitesse de dissolution du spath, parallèlement à ses faces de clivage, est la même dans les acides chlorhydrique, azotique iodhydrique de titres équivalents. Ce résultat est conforme à celui que l'on a observé à l'aide du marbre. Avec l'acide bromhydrique la vitesse dépasse d'autant celle des acides mentionnés, que la concentration est plus élevée, c'est-à-dire que la différence tend à s'effacer de plus en plus à mesure de l'épuisement de l'acide. Voici, d'ailleurs, les résultats numériques obtenus à l'aide de cet

acide à la température de 35° comparativement avec l'acide chlorhydrique.

CO <sup>2</sup> DÉBIT.	VITESSE POUR HBr.	VITESSE POUR HCl.	DIFFÉRENCES.
0.....	—	—	—
50.....	0,00302	0,00219	0,00083
100.....	0,00250	0,00184	0,00066
150.....	0,00197	0,00150	0,00047
200.....	0,00150	0,00118	0,00032
250.....	0,00107	0,00088	0,00019
300.....	0,00068	0,00065	0,00003
350.....	0,00036	0,00034	0,00002
400.....	etc.	etc.	—

2° *Faces taillées parallèlement à l'axe.* — Je me suis placé exactement dans les conditions précédentes; les résultats numériques contenus dans le tableau suivant sont donc immédiatement comparables aux précédents :

APRÈS DÉBIT de CO <sup>2</sup> en centimètres cubes.	FACES PARALLÈLES A L'AXE. Vitesse de réaction par millimètre carré.		
	15°.	35°.	55°.
0.....	—	—	—
25.....	0,00112	0,00355	0,00782
50.....	0,00103	0,00310	0,00625
75.....	0,00094	0,00275	0,00521
100.....	0,00087	0,00240	0,00442
125.....	0,00080	0,00208	0,00391
150.....	0,00072	0,00180	0,00347
175.....	0,00067	0,00162	0,00313
200.....	0,00057	0,00142	0,00272
225.....	0,00051	0,00122	0,00250
250.....	0,00040	0,00102	0,00202
275.....	0,00036	0,00086	0,00179
300.....	0,00030	0,00070	0,00149
325.....	—	0,00056	0,00114
350.....	—	0,00042	0,00082
375.....	—	—	—
400.....	—	—	—
etc.....	—	—	—

En comparant ces vitesses à celles que l'on a obtenues à l'aide des faces de clivage, on voit que :

a. A la température de 15° les faces taillées parallèlement à l'axe se dissolvent avec une vitesse sensiblement égale à celle des

surfaces de clivage. Mais, pour des températures plus élevées, l'égalité disparaît et l'on observe qu'à 35° et à 55°, les faces parallèles donnent, en moyenne (1), une vitesse respectivement 1,23 et 1,28 fois plus grande.

b. Il résulte nécessairement de là que, pour les faces parallèles, la vitesse de réaction n'est plus reliée à la température par une exponentielle simple.

c. Enfin, ici comme dans le cas des faces de clivage, la ligne traduisant la variation des vitesses est sensiblement une droite pour la température de 15°, mais au delà de ce degré, elle devient une courbe de plus en plus prononcée.

En d'autres termes, ici encore, au delà d'une certaine température, la vitesse ne diminue plus proportionnellement à la température.

3° *Faces taillées perpendiculairement à l'axe.* — Dans ce troisième cas, les vitesses de réaction sont plus grandes encore que dans le cas précédent.

Résultats numériques.

APRÈS DÉBIT de CO <sup>2</sup> en centimètres cubes.	FACES PERPENDICULAIRES A L'AXE. Vitesse de réaction par millimètre carré.		
	15°.	35°.	55°.
0.....	—	—	—
25.....	0,00128	0,00400	0,00754
50.....	0,00117	0,00375	0,00751
75.....	0,00107	0,00320	0,00643
100.....	0,00100	0,00273	0,00532
125.....	0,00091	0,00247	0,00459
150.....	0,00082	0,00221	0,00404
175.....	0,00076	0,00193	0,00357
200.....	0,00065	0,00167	0,00311
225.....	0,00058	0,00140	0,00268
250.....	0,00046	0,00115	0,00223
275.....	0,00040	0,00095	0,00187
300.....	0,00034	0,00074	0,00143
325.....	0,00028	0,00051	0,00105
350.....	—	0,00035	0,00069
375.....	—	—	0,00035
400.....	—	—	—
etc.....	—	—	—

(1) Ces moyennes sont calculées en comparant les valeurs des vitesses correspondant à un même débit de CO<sup>2</sup>, depuis le débit 25 centimètres cubes jusqu'à 300 centimètres cubes.

Si l'on trace les lignes des variations des vitesses pour les trois températures, on peut faire les remarques suivantes :

*a.* A 15°, la vitesse diminue proportionnellement à la concentration; la ligne est une droite comme dans le cas de l'emploi des faces de clivage ou de faces parallèles à l'axe; seulement le coefficient angulaire de la droite est plus grand.

*b.* Pour la température de 35°, et surtout pour celle de 55°, la vitesse diminue d'abord très lentement jusqu'au point correspondant environ au débit de la dixième partie de CO<sup>2</sup> possible, puis elle tombe plus rapidement pour se raccorder enfin, après l'épuisement du cinquième environ de l'acide, à la droite qui exprime la proportionnalité, pour chacune des deux températures, avec la concentration de l'acide. En d'autres termes, au lieu d'obtenir des courbes concaves comme dans les cas précédents, on a des courbes d'abord convexes, à point d'inflexion, qui se raccordent à une droite par un arc concave.

La vitesse augmente donc, pendant un certain temps malgré l'affaiblissement de l'acide, ainsi que je l'ai constaté pour le marbre, et le fait ne dépend en aucune façon de la solubilité de CO<sup>2</sup> dans le liquide acide au début de la réaction, puisque j'ai toujours opéré, en saturant, comme je l'ai dit plus haut, l'acide de CO<sup>2</sup>.

On peut se demander si, pour le marbre, l'induction de la vitesse de réaction n'a pas pour origine la circonstance que, dans une surface taillée, il peut y avoir nombre de petits cristaux découpés perpendiculairement à leur axe.

*c.* Comparons enfin la vitesse de réaction des faces perpendiculaires à l'axe à la vitesse des faces parallèles à cet axe. A cet effet, divisons, pour les trois températures, chacune des vitesses pour les faces perpendiculaires par les vitesses correspondantes pour les faces parallèles et prenons la moyenne des quotients; on obtient :

	15°.	35°.	55°.
Rapport des vitesses.	1,13	1,15	1,14

On a comme moyenne générale 1,14. Or, les indices de réfraction correspondant aux deux sections mentionnées sont entre eux comme 1:1,115, c'est-à-dire qu'ils conduisent à un rapport ne différant que de 2,25 0/0 du précédent.

Ce résultat curieux donne à penser qu'il existe une relation entre l'activité chimique d'une substance et son élasticité optique dans une direction donnée. Cependant on ne perdra pas de vue que cette relation peut bien ne pas être immédiate, car le pouvoir réfringent d'un corps est en rapport inverse de la densité, et celle-ci, à son tour, très probablement, au moins pour une même substance, une fonction simple de la dureté.