

Note sur la préparation des dissolutions salines dites sursaturées

Autor(en): **Coppet, L.-C. de**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Bulletin de la Société Vaudoise des Sciences Naturelles**

Band (Jahr): **10 (1868-1870)**

Heft 61

PDF erstellt am: **27.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-256548>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Note sur la préparation des dissolutions salines dites sursaturées.

PAR

L.-C. de COPPET, Ph. D.



On peut obtenir, comme on sait, des dissolutions sursaturées de certains sels, en laissant refroidir dans des vases fermés, les dissolutions ordinaires de ces sels, faites à chaud.

M. Henri Lœwel a montré qu'une dissolution ordinaire de sulfate de soude faite à froid, « en se reconcentrant par évaporation spontanée et sans que sa température ait été élevée, passe à l'état de sursaturation ¹. »

Ce fait a été récemment vérifié par M. Lecoq de Boisbaudran, qui a trouvé en outre que « deux solutions, l'une de soude caustique et l'autre d'acide sulfurique, étant mélangées lentement à froid, dans un tube bien lavé et fermé, ne cristallisent point. Si le mélange était fait à l'air, le sel à 10 équivalents d'eau de cristallisation se déposerait aussitôt en quantité considérable ². »

J'ai trouvé qu'on peut aussi préparer les dissolutions sursaturées de sulfate de soude en dissolvant, dans de l'eau *froide*, du sulfate de soude *anhydre*.

On croit généralement qu'en dissolvant le sulfate de soude anhydre dans l'eau on obtient des dissolutions saturées ayant exactement la même composition que celles préparées avec le sulfate de soude contenant 10 équivalents d'eau de cristallisation. D'après M. Lœwel, Gay-Lussac s'est servi du sel anhydre pour déterminer la courbe de solubilité du sulfate de soude que l'on trouve dans les traités de chimie. Par des expériences directes, M. Lœwel lui-même a trouvé qu'à toutes les températures entre 0° et 32 ou 33° C ³ les dissolutions saturées que l'on obtient avec le sulfate de soude anhydre « ont absolument la même richesse

¹ Ann. de chim. et de phys. 3^{me} sér., t. 29, p. 119.

² Id. 4^{me} sér., t. 9, p. 173.

³ A 33° environ, les cristaux de $\text{Na O. S O}_3 + 10 \text{ H O.}$ commencent à se liquéfier dans leur eau de cristallisation.

que celles faites aux mêmes températures avec des cristaux à 10 HO.⁴ »

Le plus souvent il paraît être indifférent, en effet, d'employer le sulfate de soude à l'état anhydre, ou contenant 10 équivalents d'eau, lorsqu'on se sert, ainsi que l'a fait M. Loewel, de vases couverts auxquels l'air atmosphérique a libre accès ; mais il en est autrement lorsqu'on met obstacle à la circulation de l'air. Dans ce cas, le sel anhydre peut se dissoudre en beaucoup plus grande quantité qu'il ne le fait ordinairement aux mêmes températures.

Cependant, quoique la préparation à froid de dissolutions sursaturées au moyen du sulfate de soude anhydre soit beaucoup facilitée lorsque le mélange du sel avec l'eau a lieu dans des vases fermés, cette dernière condition n'est pas indispensable, comme on peut le voir d'après l'expérience suivante.

Dans une capsule en porcelaine contenant quelques grammes d'eau, dont la température était à 16° C, j'ai versé par petites portions du sulfate de soude anhydre pulvérisé, qui avait été chauffé jusqu'à 200°, et refroidi à l'abri des poussières de l'air. J'ai agité le mélange de temps en temps avec un petit thermomètre pour faciliter la dissolution du sel, et observer en même temps la température de la dissolution. Au bout d'un quart-d'heure, pendant l'agitation du liquide, celui-ci s'est tout à coup pris en masse de cristaux de $\text{NaO} \cdot \text{SO}_3 + 10 \text{HO}$. La dissolution s'était donc sursaturée au libre contact de l'air. La température s'est élevée graduellement pendant la durée de l'expérience, le thermomètre marquant environ 20° au moment de la cristallisation. La température du laboratoire était à 22°.

Un autre jour, j'ai cherché à répéter cette expérience; mais l'eau s'est simplement saturée de sel, ainsi qu'elle l'aurait fait, si j'avais ajouté du sulfate de soude à 10 équivalents d'eau, au lieu de sulfate de soude anhydre.

On obtient de meilleurs résultats lorsqu'on verse l'eau froide dans une fiole contenant le sel à l'état anhydre, et qu'on bouche la fiole avec un peu de coton. Au contact de l'eau, le sel s'échauffe, s'agglutine et forme un gâteau dur qui se dissout lentement. Les dissolutions sursaturées que l'on obtient quelquefois de cette manière se comportent exactement comme celles préparées par le refroidissement de dissolutions ordinaires faites à chaud. Souvent elles cristallisent sans cause apparente, et elles se figent toujours immédiatement au contact d'un cristal de $\text{NaO} \cdot \text{SO}_3 + 10 \text{HO}$, effleuri ou non.

Il paraît être utile, après avoir mis le sel dans la fiole, de boucher celle-ci avec le coton, et de la chauffer pendant quelque

⁴ Ann. de chim. et de phys. 3^{me} sér., t. 49, p. 43.

temps dans un bain d'air. On sait, en effet, que les corps chauffés et refroidis à l'abri des poussières de l'air perdent la propriété de faire cristalliser les dissolutions de sulfate de soude.

Une fiole contenant 15 grammes de sulfate de soude anhydre a été chauffée de cette manière à 100° , puis placée dans un bain d'eau, dont la température était à 12° . A travers le coton, dans le col de la fiole, passait un petit thermomètre dont la boule était entièrement recouverte par le sel. Lorsque ce thermomètre marquait $12,5^{\circ}$ j'ai retiré le coton, versé rapidement sur le sel environ 27 grammes d'eau dont la température était aussi à $12,5^{\circ}$, puis j'ai replacé de suite le coton et agité la fiole sans la sortir du bain. Le thermomètre est monté rapidement jusqu'à 17° , a oscillé pendant quelques instants entre 16 et 17° , puis est retombé en peu de minutes jusqu'à 13° . La température a été maintenue entre $12,5^{\circ}$ et $13,2^{\circ}$, et la fiole agitée fréquemment. Au bout d'une demi-heure environ, pendant l'agitation, le liquide s'est pris en masse solide de cristaux de $\text{NaO} \cdot \text{SO}_3 + 10 \text{HO}$ et la température s'est élevée rapidement jusqu'à 22 ou 23° . Il est à remarquer que la plus grande partie du sel s'est dissout à 13° , température à laquelle eut lieu la cristallisation. Ce n'est donc pas l'élévation de température produite par le premier contact du sel avec l'eau qui cause ici la sursaturation.

Cette expérience a été répétée treize fois. Cinq fois l'eau ajoutée s'est sursaturée de sulfate de soude ; huit fois il n'y a pas eu de sursaturation. Dans toutes ces expériences, le maximum de température de la dissolution, avant la cristallisation, n'a jamais dépassé 17° . Je ne cite, comme exemples, que les quatre premières.

Première expérience. — Le maximum de température de la dissolution a été 17° ; la plus grande partie du sel s'est dissous entre 13 et 14° . Cette dissolution a cristallisé pendant la nuit suivante ; la cristallisation avait évidemment eu comme point de départ le restant du gâteau de sel non dissous qui se trouvait près de la paroi de la fiole⁵.

Deuxième expérience. — Maximum de température 15° ; la plus grande partie du sel s'est dissous entre 13 et 14° . Au bout de deux heures, la dissolution a cristallisé sans cause apparente. La cristallisation a de nouveau eu comme point de départ l'excédant de sel non dissous.

Troisième expérience. — La fiole contenait 12 grammes de sel

⁵ Et non dans la projection horizontale de l'orifice. M. Gernez, dans son remarquable mémoire « sur la cristallisation des dissolutions salines sursaturées, etc. (Comptes-rendus, t. 60, p. 833) » fait observer que dans un ballon à long col dressé, le point de départ de la cristallisation « est rigoureusement dans la projection horizontale de l'orifice. »

et 30 grammes d'eau. Maximum de température 14° . Le sel s'est dissous assez abondamment à 13° ; la dissolution a cristallisé au bout d'une demi-heure, pendant le repos, la température s'élevant jusqu'à 22° .

Quatrième expérience. — Maximum de température 15° . Lorsqu'après plusieurs heures je retirai le coton de la fiole, la dissolution se trouva ne pas être sursaturée.

Au lieu de mettre d'abord le sel dans la fiole, puis d'ajouter l'eau, il vaut mieux mettre inversement, d'abord l'eau et ensuite le sel. A cet effet, on peut mettre le sel dans un gros tube bouché à une extrémité, étiré et recourbé à l'autre, de façon à pouvoir introduire l'extrémité recourbée dans le col de la fiole, tout en laissant au tube lui-même une position horizontale. Pour faire l'expérience, on commence par faire bouillir l'eau de la fiole, puis dès qu'on a retiré celle-ci du feu, on introduit la branche recourbée du tube, entourée de coton de manière à bien boucher le col de la fiole. Pendant que l'eau se refroidit, il est bon de chauffer un peu le tube contenant le sel, afin d'empêcher ce dernier de s'agglutiner en absorbant de la vapeur d'eau. On place alors la fiole dans un bain d'eau de température voulue, et l'on donne au tube de petites secousses qui font tomber le sel peu à peu dans l'eau. On évite ainsi toute élévation sensible de température par suite de l'hydratation du sel.

On peut aussi employer pour ces expériences des tubes courbés à angle droit et scellés à la lampe. Une des branches contient l'eau, l'autre le sel, dont on opère ensuite le mélange.

J'ai obtenu par ces derniers procédés des dissolutions de sulfate de soude anhydre saturées à diverses températures comprises entre 12 et 22° , et ces dissolutions m'ont paru parfaitement semblables à celles que l'on appelle dissolutions *sursaturées*, et qui résultent du refroidissement en vase clos de dissolutions ordinaires faites à chaud. Qu'il me soit permis de rappeler ici en peu de mots quelques-unes des particularités de ces dissolutions qui ont été observées jusqu'à présent.

La solubilité du sulfate de soude va en augmentant de 0° à 33° où elle atteint son maximum, puis elle diminue jusqu'à 103° point d'ébullition de la dissolution saturée⁶. A la température de 33° environ, les cristaux de $\text{NaO} \cdot \text{SO}_3 + 10 \text{HO}$ commencent à se liquéfier dans leur eau de cristallisation, et il se dépose en même temps une poudre cristalline qui, d'après M. Lœwel, est du sulfate de soude anhydre. Si la liqueur résultant de cette fusion est portée à l'ébullition, et refroidie en présence du sel anhydre déposé, voici ce que l'on observe. Lorsque le refroidissement se fait

⁶ Gay-Lussac. Ann. de chim. et de phys. 2^{me} sér., t. 11, p. 296.

dans une capsule ou autre vase couvert, au libre contact de l'air atmosphérique, à mesure que la température baisse, le sel anhydre déposé se redissout toujours de plus en plus dans son eau-mère, jusqu'à 33° environ, c'est-à-dire jusqu'à la température à laquelle avait commencé la liquéfaction des cristaux à 10 HO. A 32° et au-dessous, l'air « agissant sur les molécules salines dissoutes par un simple effet de contact, comme le ferait un petit cristal de sel à 10 HO que l'on introduirait dans la dissolution, y détermine la formation de cristaux à 10 HO » Mais si la liqueur, au lieu d'être exposée à l'air dans une capsule se refroidit dans un vase fermé, une fiole bouchée, par exemple, alors au lieu de déposer des cristaux à 10 HO à 32° et au-dessous, elle peut dissoudre au contraire des quantités de plus en plus grandes du sel anhydre déposé, et cela, jusqu'à la température de 18° environ. A des températures inférieures à 18 ou 17°, il se dépose, sur le résidu non dissous du sel anhydre, des cristaux de $\text{NaO} \cdot \text{SO}_3 + 7 \text{HO}$, sel observé il y a longtemps par Faraday et par Ziz. « J'ai constaté, dit M. Lœwel, par de nombreuses expériences que, jusqu'à cette limite inférieure où un sel d'une constitution moléculaire différente prend naissance, le sel anhydre cristallin se redissout toujours en même proportion à une même température; de façon que, à chacune des températures comprises entre 18° et le point d'ébullition, quand la liqueur a redissout toute la quantité de sel qu'elle peut dissoudre par une fréquente agitation, elle possède toujours la même richesse⁷. »

D'après les déterminations de M. Lœwel, ces dissolutions contiennent à la température de 18°, *avant* la formation du sel à 7 HO, 53,25 parties de sulfate de soude anhydre dans 100 parties d'eau. A cette même température de 18°, *après* la formation du sel à 7 HO, la liqueur ne contient plus que 41,63 parties de sel anhydre dans 100 parties d'eau. Les dissolutions *ordinaires* de sulfate de soude, saturées à 18° avec le sel à 10 HO, ou avec le sel anhydre sous l'influence de l'air atmosphérique, contiennent 16,80 parties de sulfate de soude anhydre dans 100 parties d'eau.

J'ai préparé dans une fiole bouchée une dissolution de sulfate de soude anhydre, en ajoutant le sel par petites portions jusqu'à complète saturation de la liqueur. Pendant la dissolution du sel, la température s'est élevée lentement de 20° jusqu'à 21°, puis elle a été maintenue constante à ce dernier point pendant plus de deux heures. En évaporant une portion de la liqueur jusqu'à la siccité, et en chauffant le résidu à 200° et au-dessus aussi longtemps qu'il y a eu diminution de poids, j'ai trouvé, comme com-

⁷ Ann. de chim. et de phys. 3^{me} sér., t. 49, p. 34 et 45.

position de cette dissolution saturée à 21°, 52,7 parties de sulfate de soude anhydre dans 100 parties d'eau.

Une seconde dissolution a été préparée de la même manière, la fiole étant placée pendant deux heures dans un bain d'eau dont la température s'est élevée pendant ce temps de 13,5 à 14°. Deux déterminations de la richesse de cette dissolution ont donné l'une et l'autre, comme résultat, 35,8 parties de sel anhydre dans 100 parties d'eau.

D'après les expériences de M. Lœwel, les dissolutions préparées par la méthode du refroidissement qui sont en présence d'un excès de sel anhydre, contiennent 52,5 parties de sel anhydre dans 100 parties d'eau, à la température de 21°, tandis que celles qui se trouvent en présence de cristaux de $\text{NaO} \cdot \text{SO}_3 + 7 \text{HO}$ ne contiennent qu'environ 47,0, et celles qui sont en présence de cristaux de $\text{NaO} \cdot \text{SO}_3 + 10 \text{HO}$ (dissolutions ordinaires) ne contiennent que 20,9 parties de sel anhydre dans 100 parties d'eau à la température de 21°. Le premier de ces trois chiffres diffère peu de celui que j'ai trouvé (52,7) comme exprimant la richesse à cette même température de 21° d'une dissolution préparée à froid.

A la température de 14°, les dissolutions préparées par la méthode du refroidissement, qui se trouvent en présence de cristaux de $\text{NaO} \cdot \text{SO}_3 + 7 \text{HO}$ contiennent, d'après les données de M. Lœwel, environ 36,0 parties de sel anhydre dans 100 parties d'eau, tandis que la dissolution saturée ordinaire ne contient, à cette température, que 12,4 parties de sel anhydre. Le premier de ces deux chiffres diffère peu de celui que j'ai trouvé (35,8) en saturant directement la liqueur à la température de 14° avec le sel anhydre.

Il résulte de cette comparaison que lorsqu'on sature l'eau de sulfate de soude anhydre par le procédé que j'ai indiqué, on obtient des dissolutions qui, à toutes les températures comprises entre 0° et 17 ou 18° ont très probablement la même richesse que les dissolutions dites sursaturées, préparées par la méthode du refroidissement, dans lesquelles il s'est fait un dépôt de cristaux de $\text{NaO} \cdot \text{SO}_3 + 7 \text{HO}$. De 17 ou 18° à 33°, on obtient très probablement des dissolutions ayant la même composition que celles préparées par la méthode du refroidissement, qui se trouvent en présence d'un excès de sel anhydre, mais dans lesquelles il ne s'est pas déposé des cristaux de $\text{NaO} \cdot \text{SO}_3 + 7 \text{HO}$.

Les cristaux de $\text{NaO} \cdot \text{SO}_3 + 10 \text{HO}$ exposés à l'air s'effleurissent, comme on sait, et peuvent perdre ainsi toute leur eau de cristallisation. M. Mulder a récemment exprimé l'idée que le sulfate de soude anhydre obtenu par l'efflorescence des cristaux à 10 HO et celui que l'on obtient en déshydratant les cristaux à

10 HO à des températures supérieures à 33°, ne sont pas identiques, mais que ce sont des modifications isomériques ou polymériques. A l'appui de cette opinion il rappelle l'existence d'un point de rebroussement dans la courbe de solubilité du sulfate de soude correspondant à la température de 33°, et cite aussi les expériences de Arrot⁸, d'après lesquelles le sulfate de soude peut former certains sels doubles avec les sulfates magnésiens, lorsque leurs dissolutions mélangées cristallisent à des températures supérieures à 33°; tandis qu'aux températures inférieures ces combinaisons ne se forment pas⁹. Sans vouloir entrer, pour le moment, dans la discussion de cette question, j'ajouterai seulement, qu'avant d'avoir eu connaissance de l'ouvrage de M. Mulder, j'étais aussi arrivé à la conclusion que le sulfate de soude anhydre obtenu par l'efflorescence des cristaux de $\text{NaO} \cdot \text{SO}_3 + 10 \text{HO}$ éprouve un changement de constitution lorsqu'il est chauffé à des températures supérieures à 33 ou 34°, et cela parce que le contact d'une parcelle de $\text{NaO} \cdot \text{SO}_3 + 10 \text{HO}$ effleuri détermine *toujours* la cristallisation des dissolutions sursaturées de ce sel¹⁰, tandis que le sulfate de soude anhydre chauffé au-dessus de 33° ne détermine pas nécessairement cette cristallisation, comme le prouvent suffisamment les expériences décrites ci-dessus.

Il me paraît donc très probable que pour obtenir les dissolutions sursaturées de sulfate de soude, par le procédé dont j'ai rendu compte, il faut se servir de sulfate de soude anhydre qui a été chauffé à des températures supérieures à 33 ou 34°. Avec le sel anhydre, préparé par efflorescence des cristaux à 10 HO, je crois que l'expérience ne réussirait pas.

Ainsi que je l'ai déjà fait remarquer, le sulfate de soude anhydre, mis en contact avec l'eau froide, commence par s'hydrater avant d'entrer en dissolution. Les analyses que j'ai faites de cette combinaison n'ont pas donné, jusqu'à présent, des résultats concordants. Probablement le sel continue pendant quelque temps à absorber de nouvelles quantités d'eau.

Dissolutions sursaturées de carbonate de soude. — On peut les préparer précisément comme celles du sulfate de soude, en dissolvant dans de l'eau froide du carbonate de soude anhydre, et en opérant la dissolution dans des fioles bouchées ou des tubes scellés.

⁸ Annalen der Chem. und Pharm., Bd. 53, s. 243.

⁹ Mulder G.-J. Bijdragen tot de geschiedenis van het scheikundig gebonden water-Rotterdam, 1864. Page 126. Comparez aussi Marignac, Ann. des Mines, 5^{me} sér., t. q, p. 20 et 25.

¹⁰ Gernez, mémoire cité.

Le carbonate de soude que j'ai employé avait été chauffé jusqu'à 100 et 200°.

Une dissolution préparée à la température de 19,5°, mais qui n'était probablement pas tout à fait saturée, contenait 34,2. parties de sel anhydre dans 100 parties d'eau. Les dissolutions ordinaires de $\text{NaO} \cdot \text{CO}_2 + 10 \text{HO}$ ne contiennent à 19,5° qu'environ 20,8 parties de sel anhydre dans 100 parties d'eau.

Avant d'entrer en dissolution, le carbonate de soude, comme le sulfate, se combine avec une certaine quantité d'eau.

Dissolutions sursaturées de sulfate de magnésie. — Elles s'obtiennent à froid comme celles du sulfate et du carbonate de soude. J'ai employé le sulfate de magnésie, soit à l'état anhydre, soit contenant au moins *un* équivalent d'eau. Dans l'un et l'autre cas le sel a commencé par se combiner avec une certaine quantité d'eau. Je crois qu'il se forme d'abord le sel $\text{MgO} \cdot \text{SO}_3 + 6 \text{HO}$, et que c'est celui-ci qui entre en dissolution.

Une dissolution préparée avec le sel anhydre entre 17 et 18°, mais qui n'était pas saturée à cette température, a été analysée en précipitant l'acide sulfurique à l'état de sulfate de baryte. Elle contenait, d'après la moyenne de deux déterminations, 40,3 parties de sulfate de magnésie anhydre dans 100 parties d'eau. La dissolution ordinaire de $\text{MgO} \cdot \text{SO}_3 + 7 \text{HO}$ saturée à 18° contient environ 35,2 parties de sel anhydre dans 100 parties d'eau.

Londres, Février 1869.

