

Sur l'heptahydrate de sulfate de sodium

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

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **37 (1901)**

Heft 141

PDF erstellt am: **10.08.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-266445>

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.

SUR L'HEPTAHYDRATE DE SULFATE DE SODIUM

PAR

L.-C. DE COPPET

Planches XIV et XV en phototypie.

L'heptahydrate de sulfate de sodium $\text{SO}^4\text{Na}^2, 7\text{H}^2\text{O}$ cristallise spontanément au-dessous de 18° , dans les solutions de sulfate de sodium qui sont suffisamment *sursaturées* (Lœwel).

Si pour une raison quelconque il se forme du sel de Glauber (décahydrate, $\text{SO}^4\text{Na}^2, 10\text{H}^2\text{O}$) dans la solution sursaturée, celle-ci se prend en une masse cristalline de sel de Glauber¹. En même temps, s'il s'est formé dans la solution des cristaux d'heptahydrate, ceux-ci se voilent, deviennent ternes, et prennent un aspect blanc porcelané caractéristique. Ces faits sont connus depuis longtemps.

On a attribué le trouble qui se produit dans les cristaux de l'heptahydrate $\text{SO}^4\text{Na}^2, 7\text{H}^2\text{O}$, au moment où la solution sursaturée se fige, à la cristallisation du décahydrate dans l'eau mère retenue entre les cristaux de l'heptahydrate.

Cette opinion est erronée. Le trouble qui se propage

¹ Dans la très grande majorité des cas, ce sont les poussières de sel de Glauber effleuré en suspension dans l'atmosphère qui provoquent la cristallisation de ce sel dans ses solutions sursaturées (Gernez, Violette).

rapidement dans un cristal d'heptahydrate au contact de la moindre parcelle du décahydrate (cristallisé ou effleuri), intéresse le cristal *tout entier*, et non pas seulement l'eau mère qui peut s'y trouver renfermée. Les expériences suivantes en fournissent la démonstration.

Le 23 novembre 1899 j'ai préparé, dans une série de 13 éprouvettes marquées A, B, C..., des solutions bouillantes de sulfate de sodium. Au fond de chaque tube il y avait un excédent de sel non dissous. Les éprouvettes étaient bouchées avec du coton pour préserver les solutions de l'action des poussières de l'air¹.

Le lendemain il s'était formé un dépôt cristallin transparent de $\text{SO}^4\text{Na}^2, 7\text{H}^2\text{O}$ sur le résidu de sel (blanc opaque) qui était au fond des éprouvettes. Ce résidu n'était plus pulvérulent comme la veille, mais aggloméré. La température était à 12°.

Ces éprouvettes ont été abandonnées à elles-mêmes afin de voir si l'excédent de sel (qui était *anhydre* en présence des solutions chaudes), se transformerait à froid en heptahydrate, au contact de la solution et de l'heptahydrate qui s'était formé spontanément.

Lœwel a affirmé que le sulfate de sodium anhydre en présence de l'eau (et à l'abri bien entendu de l'action des poussières atmosphériques) se transforme peu à peu en heptahydrate, pourvu que la température à un moment donné se soit abaissée jusqu'à 18°².

Mes expériences ont pleinement confirmé cette observation de Lœwel. Déjà le 30 novembre, on a pu constater

¹ Il est indispensable de *stériliser* préalablement le coton qui sert à boucher les tubes en le chauffant pendant un temps suffisant, à une température supérieure à 33°. A 33° le sel de Glauber effleuri subit une transformation qui lui enlève le pouvoir de faire cristalliser les solutions sursaturées.

² Il semblerait, en effet, que l'heptahydrate ne peut prendre spontanément naissance qu'au-dessous de 18° environ. Une fois formé, il faut le chauffer jusqu'à 27° environ pour le détruire.

11 h. 12 m. 1 sec.

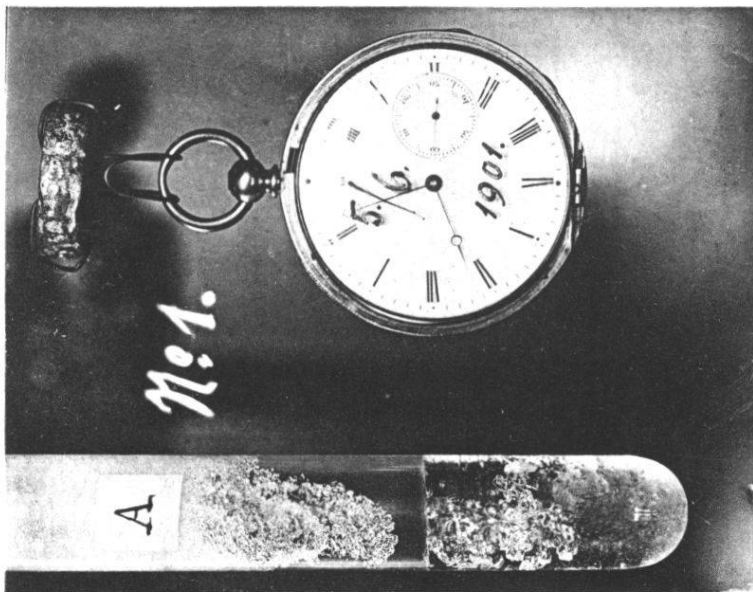


FIG. 1

11 h. 12 m. 8 sec.

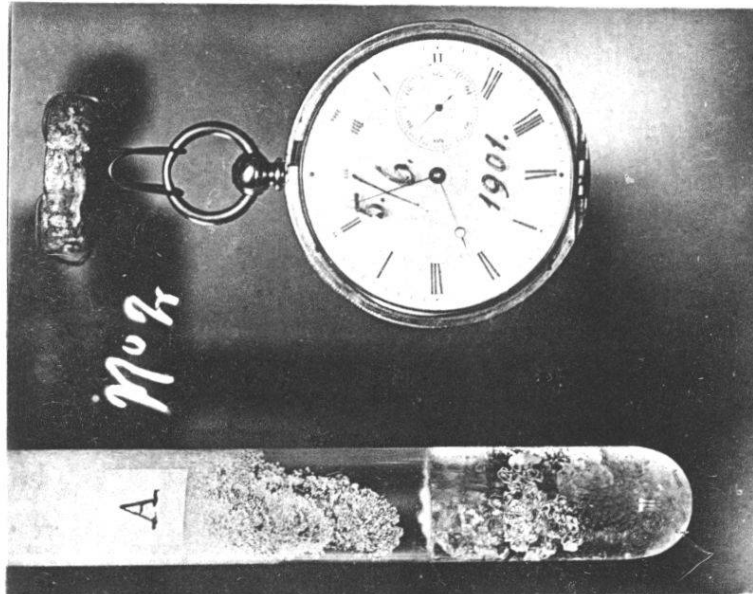


FIG. 2

11 h. 12 m. 15 sec.

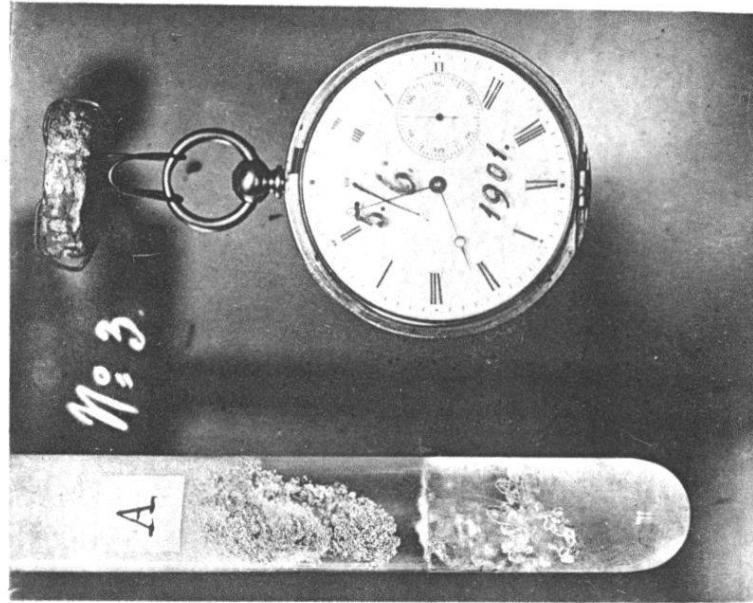


FIG. 3

Décomposition rapide de l'Heptahydrate de sulfate de sodium par l'effet de son contact avec le sel de Glauber « effleuri ».

que les dépôts de sel au fond des tubes perdaient peu à peu de leur aspect blanc opaque et devenaient sensiblement translucides. Mais ce n'a été qu'au bout de 17 à 18 mois, c'est-à-dire en avril et mai 1901, que la transformation a été complète dans tous les tubes. Alors le sel au fond des tubes ne pouvait plus être distingué de l'heptahydrate avec lequel il formait une seule masse transparente et homogène.

Il est à noter toutefois que les observations ont dû être interrompues du 31 mai au 21 décembre 1900. D'après les indications de thermomètres à maxima et à minima, la température des tubes a dû s'élever pendant ce temps jusqu'à $28^{\circ},7$, et tomber ensuite jusqu'à $10^{\circ},8$. Cette élévation de température a dû suffire pour détruire momentanément l'heptahydrate déjà formé; mais ce sel a dû se reconstituer lorsque la température est tombée au-dessous de 18° . La comparaison de l'état des tubes le 21 décembre 1900 avec une photographie de ces mêmes tubes qui avait été faite le 29 mai 1900 a permis de constater que leur aspect général était redevenu le même. La couche d'eau mère seulement avait beaucoup diminué par suite de l'évaporation de l'eau.

En avril et mai 1901, toute l'eau des solutions s'était complètement évaporée et il ne restait dans les tubes que de l'heptahydrate *sec*. Le sel sur les parois des tubes était plus ou moins effleuri, et sur l'heptahydrate au fond du tube C il y avait une couche de sel effleuri, en poudre très fine, de 4 millimètres d'épaisseur.

La fig. 1, pl. XIV, qui est la reproduction d'une photographie faite le 5 juin 1901, montre l'état à cette date du contenu du tube A. *Il ne restait plus trace de liquide*. Le sel sur les parois du tube était partiellement effleuri. La masse cristalline, au fond du tube, était parfaitement transparente, mais sa surface supérieure apparaissait terne par suite d'un commencement d'efflorescence.

Ce même jour, on a expérimenté l'effet du *sel de Glauber* (décahydrate) *effleuri* sur l'heptahydrate du tube A. Le sel de Glauber effleuri avait été conservé pendant plusieurs mois dans un air parfaitement sec. Il était *complètement* effleuri, c'est-à-dire *anhydre*. Il a été fait 6 photographies du tube A dans les conditions suivantes :

Numéro d'ordre des épreuves photographiques.	Heures auxquelles les épreuves ont été faites.	Intervalle de temps entre 2 épreuves successives.
1	11 h. 12 m. 1 sec.	
2	11 » 12 » 8 »	7 sec.
3	11 » 12 » 15 »	7 »
4	11 » 12 » 31 »	16 »
5	11 » 13 » 9 »	38 »
6	11 » 15 » 53 »	164 »

Ces épreuves sont reproduites par la phototypie (pl. XIV et XV et fig. 1 à 6).

La fig. 1 fait voir l'aspect que présentait l'heptahydrate dans le tube A avant d'avoir été mis en contact avec le sulfate de sodium anhydre obtenu par efflorescence du sel de Glauber. L'heptahydrate était, je le répète, *parfaitement sec*.

Pendant les 7 secondes qui se sont écoulées entre la première et la deuxième épreuve, on a retiré, pour un instant, le tampon de coton qui bouchait le tube, et l'on a projeté sur la surface de l'heptahydrate une petite quantité de sel de Glauber effleuri. Ce sel de Glauber effleuri se voit très bien dans la fig. 2, à la surface de l'heptahydrate. On constate également que l'heptahydrate a commencé à se troubler dans sa partie supérieure.

Au moment où la troisième épreuve a été faite (fig. 3), c'est-à-dire 7 secondes après la deuxième épreuve, le trouble avait envahi toute la masse de l'heptahydrate, lequel avait pris un aspect laiteux.

11 h. 12 m. 31 sec.

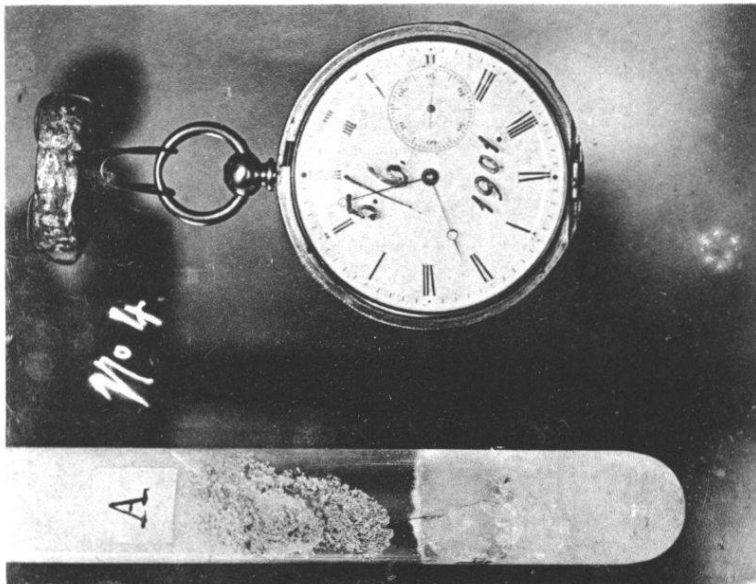


FIG. 4

11 h. 13 m. 9 sec.

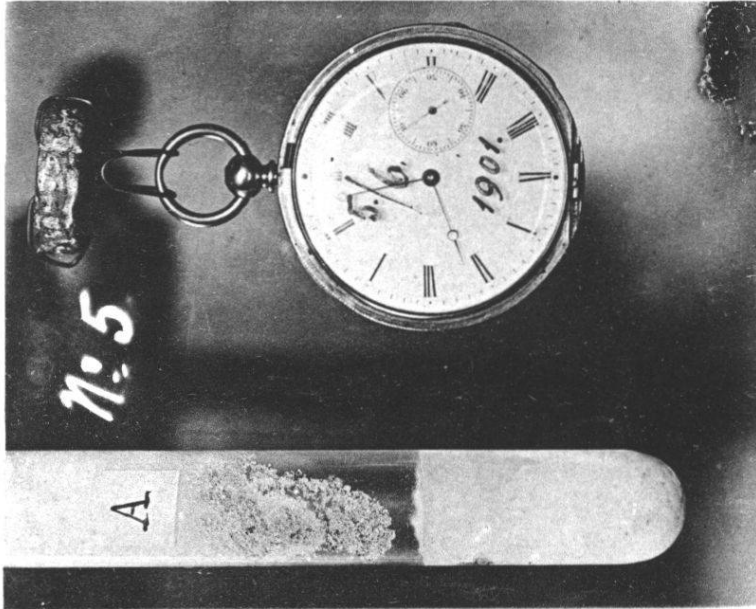


FIG. 5

11 h. 15 m. 53 sec.

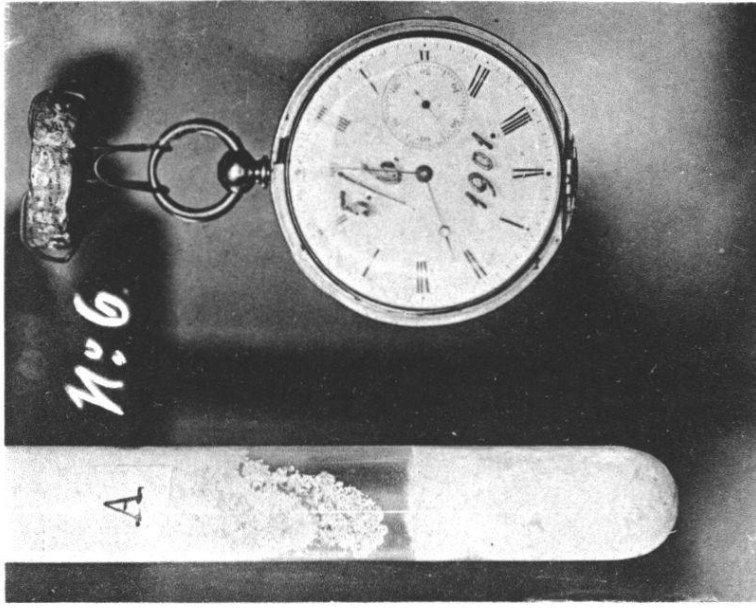


FIG. 6

Décomposition rapide de l'Heptahydrate de sulfate de sodium par l'effet de son contact avec le sel de Glauber « effleuri ».

Seize secondes plus tard (fig. 4), c'est-à-dire moins d'une demi-minute après son premier contact avec le sel de Glauber effleuri, l'heptahydrate avait perdu toute transparence, et au bout de 2 ou 3 minutes (fig. 5 et 6) il était devenu complètement blanc, opaque et en apparence *amorphe*. Son aspect ne s'est plus modifié après la sixième épreuve photographique.

Cette expérience, répétée avec d'autres tubes, a toujours donné le même résultat. Dans le tube C, l'heptahydrate cristallisé était recouvert, ainsi qu'il a été dit plus haut, d'une couche d'heptahydrate effleuri de 4 millimètres d'épaisseur. Le décahydrate effleuri a agi sur le cristal d'heptahydrate, à travers la couche d'heptahydrate effleuri, aussi rapidement que dans les autres expériences.

Ce qui précède démontre que lorsque les cristaux d'heptahydrate de sulfate de sodium sont plongés dans leur eau mère, et que cette eau mère se fige, le trouble qui envahit alors les cristaux d'heptahydrate n'est pas dû à la cristallisation de l'eau mère qui peut se trouver retenue entre ces cristaux. Ce trouble est dû à la désagrégation des cristaux de l'heptahydrate, qui sont pour ainsi dire *foudroyés*, radicalement détruits en peu de minutes, s'ils sont touchés en un point quelconque de leur surface par la moindre parcelle de sel de Glauber cristallisé ou effleuri.

La transformation que subit l'heptahydrate de sulfate de sodium lorsqu'il est mis en contact avec du sel de Glauber effleuri donne lieu à un *dégagement de chaleur très sensible*.

Dans les *Leçons de chimie physique* de M. J. H. van't Hoff¹, il est deux passages relatifs à l'heptahydrate de sulfate de sodium qui peuvent donner lieu à des méprises.

¹ *Leçons de chimie physique*, par J. H. van't Hoff, traduit de l'allemand par M. Corvisy. Paris, 1898.

Dans la première partie de cet ouvrage il est dit en note, à la page 58, parlant de l'heptahydrate de sulfate de sodium : « Avec le temps, ce sel devient trouble, puis d'un blanc de porcelaine, par suite de la transformation :



Plus loin (p. 62), il est dit que « le changement caractéristique qu'éprouve l'heptahydrate, qui se transforme peu à peu en une masse porcelanée », doit être attribué au fait que la tension de l'heptahydrate est plus grande que celle du décahydrate.

Ces passages sont de nature à donner au lecteur l'impression que la transformation de l'heptahydrate se produit *spontanément et lentement*. « L'heptahydrate, est-il dit, devient trouble *avec le temps*; il se transforme *peu à peu* en une masse porcelanée. »

En fait, *aucun cas de transformation spontanée de l'hydrate* $\text{SO}^4\text{Na}^2, 7\text{H}^2\text{O}$ *n'a été enregistré jusqu'ici par aucun des auteurs qui ont étudié ce sel*. Cette transformation a toujours été provoquée par la cristallisation du décahydrate dans l'eau mère où l'heptahydrate s'était formé; ou bien, comme dans mes expériences, par suite du contact de l'heptahydrate avec du décahydrate effleuri. Dans l'un et l'autre cas, pour que la transformation de l'heptahydrate ait lieu, il a fallu *le contact d'une parcelle de décahydrate cristallisé ou effleuri*. Jamais la transformation ne s'est faite spontanément.

Est-ce à dire que la transformation de l'heptahydrate ne puisse avoir lieu spontanément? Pour des raisons théori-

¹ Il est très possible que l'heptahydrate de sulfate de sodium se dédouble en décahydrate et en sel anhydre, comme l'indique M. van't Hoff. Mais si le dégagement de chaleur qui accompagne la réaction suffit pour faire monter la température à 33°, la formation du décahydrate doit être momentanément arrêtée. Au-dessus de 33°, le décahydrate ne peut pas exister.

ques que j'exposerai dans un prochain mémoire, je crois la transformation spontanée de l'heptahydrate de sulfate de sodium *possible* à la température ordinaire. Mais, en admettant cette possibilité, le cas ne doit se présenter que *très rarement*. Il paraît indubitable, en effet, que l'heptahydrate de sulfate de sodium peut être conservé très longtemps (plusieurs années) entre des limites convenables de température, et à l'abri du contact du sel de Glauber bien entendu¹. D'autre part, il ne paraît pas douteux qu'*un abaissement suffisant de la température* ne provoque en tout temps la transformation de l'heptahydrate sans l'intervention du sel de Glauber. Mais l'expérience n'a pas encore été faite².

Pour ce qui est de la *durée* de la transformation de l'heptahydrate, j'ai observé que, une fois commencée, elle se termine *rapidement*. J'ai remarqué toutefois que la vitesse de transformation varie sensiblement suivant l'état du sel. Ainsi, elle peut être cinq ou six fois moindre que dans mes expériences avec le sel sec, lorsque les cristaux sont très compacts et limpides, et qu'ils sont plongés dans leur eau mère. La vitesse de transformation semble dépendre aussi, en une certaine mesure, de la température.

J'ai soutenu autrefois³ que le sulfate de sodium anhydre que l'on obtient par efflorescence du décahydrate (sel de Glauber) n'est pas moléculairement identique avec le sulfate de sodium anhydre qui a été chauffé au-dessus de 33°.

¹ J'ai eu à plusieurs reprises, et pendant plusieurs mois, de nombreux cristaux d'heptahydrate de sulfate de sodium en observation presque journalière. Aucun de ces cristaux ne s'est décomposé spontanément.

² Par *transformation* de l'heptahydrate, il ne faut pas entendre, naturellement, la simple déshydratation (efflorescence) du sel. Il s'agit de sa destruction complète, de son dédoublement, d'après l'hypothèse de M. van't Hoff, en décahydrate et en sel anhydre. L'heptahydrate effleuré, mis en contact avec une solution sursaturée de sulfate de sodium, reprend son eau de cristallisation et redevient transparent.

³ « Comptes rendus de l'Acad. des Sciences », t. 78 (1874)

Il me paraît résulter des observations rapportées dans le présent mémoire que l'heptahydrate de sulfate de sodium *effleuri* constitue une *troisième variété* de sulfate de sodium anhydre. Ces trois variétés ont des *solubilités différentes* et des *propriétés vectorielles qui ne sont pas identiques*.

M. Wyruboff a découvert trois autres variétés de sulfate de sodium anhydre qui se produisent à des températures plus élevées¹. Cela ferait six variétés de sulfate de sodium anhydre.

¹ « Bull. Soc. franç. de minéralogie », t. 13 (1890) et « Bull. Soc. chim. », Paris (3), t. 25, p. 110 (1901).

