Zeitschrift: Bulletin de la Société Vaudoise des Sciences Naturelles
Herausgeber: Société Vaudoise des Sciences Naturelles
Band: 48 (1912)
Heft: 176

Artikel: Contribution à l'étude des volumes spécifiques des solides en particulier
Autor: Cherix, Charles
DOI: https://doi.org/10.5169/seals-269350

Nutzungsbedingungen
Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation
L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use
The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 16.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Bulletin de la Société Vaudoise des Sciences Naturelles
Vol. XLVIII. N° 176. 1912

CONTRIBUTION
à l'Etude des volumes spécifiques
des solides en particulier

par le Dr **Charles CHERIX**.

Sous le nom de volume spécifique, on comprend le rapport du poids atomique s'il s'agit d'un élément, ou du poids moléculaire s'il s'agit d'une combinaison, au poids spécifique ($H_2 0 = 1$) du dit élément ou de la dite combinaison.

Exemple : Le potassium, poids atomique 39, poids spécifique 0.86 on aura comme volume spécifique :

$$V_s = \frac{m}{d} = \frac{39}{0.86} = 45.35.$$

Le chlorure de sodium, poids moléculaire 58.5, poids spécifique 2.15 :

$$V_s = \frac{58.5}{2.15} = .27.20.$$

Le volume spécifique d'un corps simple est donc le volume occupé par un nombre d'atomes pareils, groupés en molécules, constituant une masse déterminée, propre à chaque élément ; celui d'une combinaison, le volume d'un nombre de molécules pareilles, formées d'atomes différents, constituant également une masse déterminée caractéristique pour chaque combinaison. Dans les deux cas, le volume spécifique est la somme des volumes atomiques, y

compris les espaces plus ou moins considérables, laissés libres entre les diverses particules; si celles-ci se juxtaposent les unes aux autres sans interstices, la grandeur des espaces sera égale à zéro.

Le volume spécifique se composera donc, des volumes moléculaires Σ Vm, plus les espaces restés libres entre les molécules $\Sigma\, i$:

$$V_s = \Sigma\, Vm + \Sigma\, i.$$

Le volume moléculaire lui-même se composant de la somme des volumes atomiques, y compris les vides s'il y en a, $\Sigma\, i'$, nous aurons :

$$\Sigma\, Vm = \Sigma\, Va + \Sigma\, i'$$

ou d'une manière générale :

$$V_s = \Sigma\, Va + \Sigma\, i + \Sigma\, i'.$$

Nous étudierons pour commencer les sels inorganiques, tels que les chlorures, sulfates, nitrates, etc., en nous basant pour le calcul des volumes spécifiques sur la densité de ces corps à l'état cristallisé. Les densités variant parfois d'après les auteurs et pouvant différer aussi pour un seul et même corps, il s'en suit que les volumes calculés ne sont pas d'une exactitude rigoureuse, ce qui permet d'autant plus de négliger les écarts de température, s'il ne s'agit que de quelques degrés dans la détermination des densités.

Une autre complication encore, mais plus grave surgit du fait que la plupart des sels renferment de l'eau de cristallisation et comme nous le verrons dans la suite, le volume spécifique de l'eau liée n'étant pas uniforme et l'éloignement de celle-ci amenant ou pouvant amener un changement dans la molécule, il en résulte des valeurs approximatives quant au volume spécifique des dits sels.

Bien que les volumes spécifiques des éléments cristallisés ou solides entrant en ligne de compte, ne soient pas tous connus, nous ignorons ceux de l'hydrogène, de l'oxy-

gène, etc., nous constatons néanmoins que dans leurs combinaisons, la plupart des éléments constituants n'occupent pas les mêmes volumes qu'à l'état isolé. Le volume spécifique du potassium par exemple est supérieur à celui de la potasse caustique, renfermant en plus le groupe OH, et à celui d'autres combinaisons du même élément.

Procédant par simple déduction, nous allons essayer d'assigner aux divers éléments, les volumes respectifs qu'ils occupent dans leurs différentes combinaisons. Nous commençons par les chlorures alcalins.

	Poids moléculaire. *m.*	Poids spécifique. *d.*	Volume spécifique. Vs.	
K Cl	74.5	1.995	37.34	
Na Cl	58.5	2.15	27.20	
K	39	0.86	45.35	(1)
Na	23	0.97	23.71	

KCl — NaCl = 37.34 — 27.20 = 10.14,

d'où K — Na = 10.14. K — Na d'après (1) = 21.64, en prenant la moitié des volumes spécifiques, nous aurons :

$$\frac{45.35}{2} - \frac{23.71}{2} = 22.67 - 11.85 = \underline{10.82}$$

contre 10.14 trouvé plus haut.

Admettons donc pour K dans K Cl 22.67, reste (37.34 — 22.67) = 14.67 pour le chlore.

Dans Na Cl, nous avons Na = 11.85, Cl = 27.20 — 11.85 = 15.35.

La moyenne pour le chlore sera $\frac{14.67 + 15.35}{2} = \underline{15.0.}$

Passons aux nitrates :

	m	*d*	Vs
K NO_3	101	2.08	48.56
Na NO_3	85	2.26	37.61

K NO_3 — Na NO_3 = K — Na = 10.95, c'est la même différence qu'entre K — Na comme éléments (10.82). En

prenant les mêmes valeurs pour K et Na que ci-dessus, nous aurons :

	KNO_3		$NaNO_3$	
V_s	48.56		37.61	
— K	22.67	— Na	11.85	
NO_3	= 25.89		25.76	moyenne 25.9.

Admettons pour NH_4Cl et NH^4NO^3, les mêmes valeurs que ci-dessus en ce qui concerne les groupes acides, et nous déduirons le volume de la base NH_4.

	m.	d.	V_s	
NH_4Cl	53.5	1.51	35.43	(1)
NH_4NO_3	80.0	1.74	45.98	(2)

(1) NH_4 = 35.43 — 15 = 20.43
(2) (NH_4) = 45.98 — 25.9 = 20.08
moyenne = 20.255

à l'état libre il faudrait donc admettre pour NH_4 le double, comme pour les autres alcalis, soit 40.51.

Procédant d'une manière analogue, soit aussi par tâtonnements, nous avons déterminé les volumes d'autres groupes acides, tels que $SO_4 = 35.9$, $CO_3 = 24.2$, etc., puis admettant ces grandeurs constantes dans leur combinaison, nous avons déduit le volume des bases seules.

Pour l'oxygène et l'hydrogène, il a été admis H = 5.7, O = 6.5, ce sont les chiffres qui paraissent le mieux convenir.

Les calculs sont résumés dans les tableaux ci-après. En tête de chaque tableau, nous indiquons les volumes de combinaison de l'élément et faisons suivre les combinaisons dans le même ordre, à commencer par les oxydes, chlorures, sulfates, etc., en établissant la comparaison entre le volume calculé d'après les données arrêtées et le volume résultant de l'expérience.

Ces tableaux sont fort incomplets, surtout en ce qui concerne certains éléments, faute de connaissance des

poids spécifiques; il y aurait là une grande et intéressante lacune à combler.

Admettant le volume des groupes acides fixe, nous avons dû faire varier celui de la base pour parfaire la différence; comme il ressort des tableaux, ces variations ne sont pas arbitraires, mais ont lieu au moins dans beaucoup de cas d'après un ordre déterminé.

Nous verrons que le volume spécifique des bases se modifie suivant le groupe acide qui les lie; ces volumes spécifiques de combinaison dérivent du volume atomique de la base, ce sont des parties aliquotes, dont le facteur varie d'après le groupe auquel l'élément appartient, groupe des alcalis, des terres alcalines, etc., et d'après la valence du radical acide. Pour les métaux alcalins en général, le volume spécifique de combinaison est la moitié du volume atomique avec les groupes acides monovalents, le $^1/_3$ avec les bivalents; pour les terres alcalines les $^4/_5$ avec les groupes monovalents et les $^2/_5$ avec les bivalents, pour certains métaux lourds, le volume spécifique est doublé avec les premiers et tel quel avec les derniers, etc.

Nous avons pris comme point de départ le potassium à cause du plus grand nombre de sels, qu'il forme sans eau de cristallisation.

Dans les tableaux qui suivent, nous avons admis les volumes spécifiques ci-après :

$H = 5.7$	$Fl = 3.3$	$NO_3 = 25.9$
$O = 6.5$	$Cl = 15.0$	$SO_4 = 35.9$
	$Br = 21.8$	$CO_3 = 24.2$
	$I = 31.6$	$SiO_3 = 30.75$ $Si = \frac{28}{2.49} = 11.25$
		$O_3 = \quad = 19.50$
		30.75

$CrO_4 = 41.44$ $\quad Cr = 15.44$, $O = 6.50$ $\quad \left.\begin{matrix} Cr = 15.44 \\ O_4 = 26.00 \end{matrix}\right\} 41.44$

$Cr_2O_7 = 76.38$ $\quad \left.\begin{matrix} Cr_2 = 30.88 \\ O_7 = 45.50 \end{matrix}\right\} 76.38$

MnO_4 admis dans $KMnO_4 = 36.33$ $\quad \left.\begin{matrix} Mn = 10.33 \\ O_4 = 26.00 \end{matrix}\right\} 36.33$

Potassium.

Volume spécifique de l'élément $\frac{39}{0.86} = 45.35$

» » de combinaison avec les groupes monovalents $= \frac{45.35}{2} = 22.67\ K_I$

» » bivalents $= \frac{45.35}{3} = 15.11\ K_{II}$

K_2O	KCl	KBr	KI
$V_s = \frac{94}{2.56} = 36.72$	$\frac{74.5}{1.995} = 37.34$	$\frac{119}{2.685} = 44.32$	$\frac{166}{3.065} = 54.16$
O = 6.5	Cl = 15.—	Br = 21.80	I = 31.64
$2K_{II}$ = 30.22	K_I = 22.67	K_I = 22.67	K_I = 22.67
36.72	37.67	44.47	54.31

KNO_3	K_2SO_4	$KHSO_4$	K_2CO_3
$V_s = \frac{101}{2.08} = 48.56$	$\frac{174}{2.65} = 65.66$	$\frac{136}{2.35} = 57.87$	$\frac{138}{2.60} = 53.08$
NO_3 = 25.90	SO_4 = 35.90	SO_4 = 35.90	CO_3 = 24.20
K = 22.67	$2K_{II}$ = 30.22	H = 5.70	$2K_{II}$ = 30.22
48.57	66.12	K_{II} = 15.11	54.42
		56.71	

K_2CrO_4	$K_2Cr_2O_7$	K_2SiFl_6	$KMnO_4$
$V_s = \frac{194.5}{2.70} = 72.03$	$V_s = \frac{295}{2,7} = 108.80$	$\frac{220}{2.66} = 82.70$	$\frac{158}{2.71} = 58.30$
CrO_4 = 41.44	Cr_2O_7 = 76.38	$SiFl_6$ = 52.48	MnO_4 = 36.33
$2K_{II}$ = 30.22	$2K_{II}$ = 30.22	$2K_{II}$ = 30.22	K_I = 22 67
71.66	106.60	82.70	59.00

Sodium.

Volume spécifique de l'élément $\frac{23}{0.97} = 23.71$

» » de combinaison avec les groupes monovalents $= \frac{23.71}{2} = 11.85\ Na_I$

» » bivalents $= \frac{23.71}{3} = 7.90\ Na_{II}$

Na_2O	NaFl	NaCl
$V_s = \frac{62}{2.805} = 22.10$	$\frac{42}{2.766} = 15.18$	$\frac{58.5}{2.15} = 27.20$
O = 6.50	Fl = 3.33	Cl = 15. 00
$2Na_{II}$ = 15.80	Na_I = 11.85	Na = 11. 85
22.30	15.18	26.85

$NaI,4H^2O$	$NaNO_3$	Na_2SO_4	$NaHSO_4$
$V_s = \frac{222}{2.448} = 90.7$	$\frac{85}{2.26} = 37.61$	$\frac{142}{2.655} = 53\ 5$	$\frac{120}{2\ 742} = 43.76$
I = 31.64	NO_3 = 25.90	SO_4 = 35.9	SO_4 = 35.9
Na_I = 11.85	Na_I = 11.85	$2Na_{II}$ = 15.8	H = 5.7
reste pour $4H_2O$ = 47.21	37.75	51.7	Na_{II} = 7.9
90.70			49.5
(H_2O = 11.80)			

Na_2CO_3	$NaHCO_3$	$Na^2Cr_2O_72aq$	Na_2SiFl_6
$V_s = \frac{106}{2.476} = 42.80$	$\frac{84}{2.205} = 38.09$	$\frac{299}{2.52} = 118.65$	$\frac{188.4}{2.75} = 68.5$
CO_3 = 24.20	CO_3 = 24.20	Cr_2O_7 = 76.38	$SiFl_6$ = 52.48
$2Na_{II}$ = 15.80	H = 5.70	$2Na_{II}$ = 15.80	$2Na_{II}$ = 15.80
40.00	Na_{II} = 7.90	reste pour $2H_2O$ = 26.47	68.28
	37.80	118.65	
		($1H_2O$ = 13.23)	

Lithium.

Volume spécifique de l'élément $\frac{7}{0.59} = 11.87$

» » de combinaison

avec les groupes monovalents $= \frac{11.87}{2} = 5.93\ Li_I$

» » bivalents $= \frac{11.87}{3} = 3.96\ Li_{II}$

LiCl	$LiNO_3$	Li_2SO_41aq	Li_2CO_3
$V_s = \frac{42.5}{2.04} = 20.8$	$\frac{69}{2.39} = 28.87$	$\frac{128}{2.02} = 63.36$	$\frac{74}{2.11} = 35.07$
Cl = 15.00	NO_3 = 25.90	SO_4 = 35.90	CO_3 = 24.20
Li_I = 5.93	Li_I = 5.93	$2Li_{II}$ = 7.92	$2Li_{II}$ = {3.96, 3.96}
20.93	31.83	43.82	32.12
		resterait pour l'eau 19.54 ce qui est trop.	

Ammonium. NH_4.

Volume spécifique = 40.51 (page 294)

Vol. spécifique de combinaison

avec les groupes monovalents $= \frac{40.51}{2} = 20.25\ (NH_4)_I$

» » bivalents $= \frac{40.51}{3} = 13.50\ (NH_4)_{II}$

NH_4Cl	NH_4Br
$V_s = \frac{53.5}{1.51} = 35.43$	$\frac{98}{2.379} = 41.20$
$Cl = 15.-$	$Br = 21.80$
$NH_{4I} = 20.25$	$(NH_4)_I = 20.25$
35.25	$42\ 05$

NH_4NO_3	$(NH_4)_2SO_4$	$(NH_4)_2CrO_4$	$(NH_4)_2Cr_2O_7$
$V_s = \frac{80}{1.74} = 45.98$	$\frac{132}{1.765} = 74.78$	$\frac{152.5}{1.866} = 81.72$	$\frac{253}{2.367} = 106.88$
$NO_3 = 25.90$	$SO_4 = 35.9$	$CrO_4 = 41.44$	$Cr_2O_7 = 76.38$
$NH_{4_I} = 20.25$	$2(NH_4)_I = 40.5$	$2(NH_4)_I = 40.50$	$2(NH_4)_{II} = 27.00$
46.15	76.4	81.94	103.38

Le sulfate et le chromate font exception ; nous devons admettre pour NH_4 20.25 au lieu de 13.50, qui est assurément trop bas.

Calcium.

Volume spéc. de l'élément $\frac{40}{1.578} = 25.35$

» » de combinaison

avec les groupes monovalents $= \frac{25.35 \times 4}{5} = 20.28\ Ca_I$

» » bivalents $= \frac{25.35 \times 2}{5} = 10.14\ Ca_{II}$

CaO	$CaFl_2$	$CaCl_2$	$CaBr_2$
$V_s = \frac{56}{3.18} = 17.6$	$\frac{78}{3.15} = 24.76$	$\frac{111}{2.21} = 50.22$	$\frac{200}{3.32} = 60.24$
$O = 6.50$	$Fl_2 = 6.66$	$Cl_2 = 30.00$	$Br_2 = 43.60$
$Ca_{II} = 10.14$	$Ca_I = 20.28$	$Ca_I = 20.28$	$Ca_I = 20.28$
16.64	26.94	50.28	63.88

$Ca(NO_3)_2 4H_2O$

$\frac{236}{1.9} = 124.21$

$(NO_3)_2 = 51.80$

$Ca_I = 20.28$

reste pour l'eau $= 52\ 13$ d'où $1aq = 13.03$

124.21

$CaSO_4$	$CaCO_3$	$CaSiO_3$
$V_s = \frac{136}{3.017} = 45.07$	Arragonite $\frac{100}{2.95} = 33.90$ (Calcite $\frac{100}{2.72} = 36.76$)	$\frac{116}{2.80} = 41.4$
$SO_4 = 35.90$	$CO_3 = 24.20$	$SiO_3 = 30.75$
$Ca_{II} = 10.14$	$Ca_{II} = 10.14$	$Ca_{II} = 10.14$
46.04	34.34	40.89

Strontium.

Volume spéc. de l'élément $\frac{87.5}{2.542} = 34.42$

» » de combinaison

avec les groupes monovalents $= \frac{34.42 \times 4}{5} = 27.54\ Sr_I$

» » bivalents $= \frac{34.42 \times 2}{5} = 13.77\ Sr_{II}$

$SrCl_2$	$Sr(NO_3)_2$	$Sr\ CO_3$	$SrSO_4$
$V_s = \frac{158.5}{2.80} = 56.6$	$\frac{211.5}{2.93} = 72.2$	$\frac{147.5}{3\ 90} = 37.82$	$\frac{183.5}{3.96} = 46\ 34$
$Cl_2 = 30.-$	$(NO_3)_2 = 51.80$	$CO_3 = 24.20$	$SO_4 = 35.90$
$Sr_I = 27.54$	$Sr_I = 27.54$	$Sr_{II} = 13.77$	$Sr_{II} = 13.77$
57.54	79.34	37.97	49.67

L'écart en ce qui concerne le nitrate et le sulfate est considérable : il devient presque nul si nous admettons pour ces deux sels la moyenne entre $Sr\ ^1/_5$ et $Sr\ ^2/_5$, soit $Sr = 10.33$.

$Sr(NO_3)_2$	$SrSO_4$
$(NO_3)_2 = 51.80$	$SO_4 = 35.90$
$Sr = \begin{cases} 10.33 \\ 10.33 \end{cases}$	10.33
72.13	46 23

L'oxyde rentre dans la même catégorie, mais il faut admettre $Sr = 20.66$ au lieu de 10.33 :

SrO
$\frac{103.5}{3.9} = 26.54$
$O = 6.50$
$Sr = 20.66$
27.16

Pour le bromure, il en est de même :

$SrBr_2$
$\frac{247\ 8}{3.985} = 62.1$
$Br_2 = 43.60$
$Sr = \begin{cases} 10.33 \\ 10.33 \end{cases}$
64.26

Baryum.

Volume spécif. de l'élément $\frac{137}{3.75} = 36.54$

» » de combinaison

avec corps ou gr. monovalents $= \frac{36.54 \times 4}{5} = 29.23\ Ba_I$

» » bivalents $= \frac{36.54 \times 2}{5} = 14.61\ Ba_{II}$

BaO	$BaCl_2$	$BaFl_2$
$V_s = \frac{153}{5.4} = 28.33$	$\frac{208}{3.7} = 56.2$	$\frac{175}{4.58} = 38.21$
O = 6.50	Cl_2 = 30.00	Fl_2 = 6.66
Ba_{II} = 14.61	Ba_I = 29.23	Ba_I = 29.23
21.11	59.23	35.89

$Ba(NO_3)_2$	$BaCO_3$	$BaSO_4$
$V_s = \frac{261}{3.2} = 81.56$	$\frac{197}{4.33} = 45.5$	$\frac{233}{4.498} = 51.80$
$(NO_3)_2$ = 51.80	CO_3 = 24.20	SO_4 = 35.90
Ba_I = 29.33	Ba_{II} = 14.61	Ba_{II} = 14.61
81.03	38.81	50.51

$BaSiFl_6$	$BaCrO_4$
$\frac{279}{4.28} = 65.19$	$\frac{253}{3.9} = 64.87$
$SiFl_6$ = 52.48	CrO_4 = 41.44
Ba_{II} = 14.61	Ba_{II} = 14.61
67.09	56.05

BaO, $BaCO_3$ et $BaCrO_4$ font exception ; il faut admettre pour Ba, dans les trois cas, la moyenne entre 29.23 et 14.61, soit Ba $^3/_5$ = 21.92.

BaO	$BaCO_3$	$BaCrO_4$
O = 6.50	CO_3 24.20	CrO_4 = 41.44
Ba = 21.91	Ba_{II} 21.92	Ba = 21.92
28.42	46.12	63.36

Magnésium.

Vol. spéc. de l'élément $\frac{24}{1.743} = 13.77$

» » de combinaison avec corps ou groupes monoval. $= 2 \times 13.77 \times {}^4/_5 = 22.03\ Mg_I$

» » bivalents $= \begin{cases} 2 \times 13.77 \times {}^2/_5 = 11.01\ Mg_{II} \\ \frac{13.77}{3} = 4.59\ Mg_{II}' \end{cases}$

MgO	$MgFl_2$	$MgCl_2$
$Vs = \frac{40}{3.65} = 10.96$	$\frac{62}{2.97} = 20.87$	$\frac{95}{1.78} = 53.2$
$O = 6.50$	$Fl_2 = 6.66$	$Cl_2 = 30.00$
$Mg_{II}' = 4.59$	$Mg_I = 22.03$	$Mg_I = 22.03$
11.09	28.69	52.03

$MgSO_4$	$MgCO_3$	$MgSiO_3$
$\frac{120}{2.607} = 46.0$	$\frac{84}{2.95} = 28.5$	$\frac{100}{3.2} = 31.2$
$SO_4 = 35.90$	$CO_3 = 24.20$	$SiO_3 = 30.75$
$Mg_{II} = 11.01$	$Mg_{II}' = 4.59$	$Mg_{II}' = 4.59$
46.91	28.79	35.34

Nous avons deux grandeurs pour Mg_{II}, 11.01 et 4.59 ; la moyenne 7.80, prise deux fois quand il s'agit d'un corps ou groupe monovalent, égale 15.60. En appliquant cette valeur au fluorure, la coïncidence est plus parfaite.

$Fl_2 = 6.66$
$Mg = 15.60$
22.26

Argent.

Volume spécifique de l'élément = 10.25
» » » avec corps monovalents = 10.25 Ag_I

AgCl	AgBr	AgI	$AgNO_3$
$Vs = \frac{143.5}{5.501} = 26.10$	$\frac{188}{6.36} = 29.5$	$\frac{235}{5.61} = 41.9$	$\frac{170}{4.345} = 39.12$
$Cl = 15.00$	$Br = 21.80$	$I = 31.64$	$NO_3 = 25.90$
$Ag_I = 10.25$	$Ag_I = 10.25$	$Ag_I = 10.25$	$Ag_I = 10.25$
25.25	32.05	41.89	36.15

Zinc.

Volume spécifique de l'élément $\frac{65}{7.15} = 9.10$
» » de combinaison avec corps ou gr. monovalents $= 2 \times 9.1 = 18.2$ Zn_I
» » bivalents $= 9.1 = 9.1$ Zn_{II}

ZnO	$Zn(OH)_2$	$ZnCl_2$
$V_s = \frac{81}{5.63} = 14.39$	$\frac{99}{2.877} = 34.41$	$\frac{136}{2.75} = 49.45$
O = 6.5	2O = 13.0	Cl_2 = 30.0
Zn_{II} = 9.1	2H = 11.4	Zn_I = 18.2
15.6	Zn_{II} = 9.1	48.2
	33.5	

$ZnBr_2$	ZnI_2
$\frac{225}{3.634} = 61.9$	$\frac{319}{4.696} = 67.9$
Br_2 = 43.60	I_2 = 63.28
Zn_I = 18.20	Zn_I = 18.20
61.80	81.48

$ZnSO_4$	$ZnCO_3$
$V_s = \frac{161}{3.49} = 46.13$	$\frac{125}{4.5} = 27.8$
SO_4 = 35.9	CO_3 = 24.2
Zn_{II} = 9.1	Zn_{II} = 9.1
45.0	33.3

Ici l'écart est de 5.5 ; la contraction semble être les $^2/_3$ du volume spécifique, resterait 3.03 + 24.2 = 27.23.

Dans l'hydrate, nous avons dû admettre Zn_{II} au lieu de Zn_I ; le groupe lié OH étant monovalent, il y a exception à la règle appliquée. Dans le même cas sont les hydrates de potassium et de sodium :

KOH	NaOH
$V_s = \frac{56}{2.044} = 27.40$	$\frac{40.0}{1.99} = 20.0$
O = 6.50	O = 6.5
H = 5.70	H = 5.7
K_{II} = 15.11	Na_{II} = 7.9
27.31	20.1

Pour l'iodure, nous obtenons aussi un chiffre trop élevé, 81.48 contre 67.9 ; en substituant Zn_{II} à Zn_I, la différence se réduirait à 4.48.

Cuivre.

Volume spécifique de l'élément $\frac{63.5}{8.9} = 7.14$

» » de combinaison avec corps ou groupes monovalents = 14.28 Cu_I

avec corps » bivalents = 7.14 Cu_{II}

Mêmes coefficients que pour le zinc.

Cu_2O

$$V_s = \frac{143}{5.85} = 24.44$$

O	=	6.50
$2Cu_{II}$	=	14.28
		20.78

CuO

$$\frac{79.5}{6.304} = 12.6$$

O	=	6.50
Cu_{II}	=	7.14
		13.64

$CuCl_2$

$$\frac{134.5}{3.05} = 44.10$$

Cl_2	=	30.00
Cu_I	=	14.28
		44.28

Cu_2Cl_2

$$\frac{198}{3.53} = 56.09$$

Cl_2	=	30.00
$2Cu_I$	=	28.56
		58.56

Cu_2Br_2

$$\frac{287}{4.72} = 60.8$$

Br_2	=	43.60
$2Cu_I$	=	28.56
		72.16

Cu_2I_2

$$\frac{381}{4.41} = 86.4$$

I_2	=	63.28
$2Cu_I$	=	28.56
		91.84

$Cu(NO_3)_2$, 6aq

$$V_s = \frac{295.5}{2.05} = 144\ 1$$

$(NO_3)_2$	=	51.80
Cu_I	=	14.28
reste p^r l'eau	=	78.02 d'où $1H_2O = 13.00$
		144.10

$CuSO_4$

$$\frac{159.5}{3.58} = 44.55$$

SO_4	=	35.90
Cu_{II}	=	7.14
		43.04

Pour Cu_2Br_2 et Cu_2I_2, où nous avons de fortes différences, il est préférable de prendre la moyenne entre 14.28 et 7.14, c'est-à-dire $\frac{21.42}{2} = 10.71$.

Cu_2Br_2

Br_2	=	43.60
Cu	=	21.42
		65.02

Cu_2I_2

I_2	=	63.28
Cu	=	21.42
		84.70

Plomb.

Volume spécifique de l'élément $\frac{207}{11.37} = 18.20$

» » de combinaison avec corps ou groupes monovalents = 18.20 Pb_I

avec corps » bivalents = 9.10 Pb_{II}

PbO

$$V_s = \frac{223}{9.21} = 24.2$$

O	=	6.50
Pb_I	=	18.20
		24.70

$PbCl_2$

$$\frac{278}{5.80} = 47.93$$

Cl_2	=	30.00
Pb_I	=	18.20
		48.20

$PbBr_2$

$$\frac{367}{6.611} = 55.51$$

Br_2	=	43.60
Pb_I	=	18.20
		61.80

PbI_2

$$\frac{460}{6.07} = 75.8$$

$I_2 = 63.28$
$Pb_I = 18.20$
81.48

$PbFl_2$

$$\frac{244}{8.241} = 29\ 67$$

$Fl_2 = 6.66$
$Pb_I = 18.20$
24.86

$Pb(NO_3)_2$

$$V_s = \frac{331}{4.5} = 73.55$$

$(NO_3)_2 = 51.80$
$Pb_I = 18.20$
70.00

$PbSO_4$

$$\frac{303}{6.38} = 47.5$$

$SO_4 = 35.90$
$Pb_{II} = 9.10$
45.00

$PbCO_3$

$$\frac{267}{6.465} = 41.3$$

$CO_3 = 24.20$
$Pb_I = 18.20$
42.40

$PbCrO_4$

$$\frac{323.5}{6} = 53.9$$

$CrO_4 = 41.44$
$Pb_{II} = 9.10$
50.54

PbO et $PbCO_3$ font exception, en ce sens qu'on doit admettre Pb_I en place de Pb_{II}, écart assez considérable avec $PbBr_2$.

Cadmium.

Volume spécif. de l'élément $\frac{112}{8.67} = 12.92$

» » de combinaison

avec corps ou gr. monovalents $= 2 \times 12.92 = 25.84$ Cd_I

» » bivalents $= 12.92$ Cd_{II}

CdO

$$V_s = \frac{128}{6.95} = 18.4$$

$O = 6.50$
$Cd_{II} = 12.92$
19.42

$CdCl_2$

$$\frac{183}{3.625} = 50.5$$

$Cl_2 = 30.00$
$Cd_I = 25.84$
55.84

$CdBr_2$

$$\frac{272}{4.8} = 56.66$$

$Br_2 = 43.60$
$Cd_I = 25.84$
69.44

CdI_2

$$\frac{366}{4.576} = 79.98$$

$I_2 = 63.28$
$Cd_I = 25.84$
89.12

$CdFl_2$

$$\frac{150}{5.99} = 25.04$$

$Fl_2 = 6.66$
$Cd_I = 25.84$
32.50

$CdCO_3$

$$V_s = \frac{179}{4.49} = 38.3$$

$CO_3 = 24.20$
$Cd_{II} = 12.92$
37.12

Avec les halogènes, il est préférable de prendre pour le cadmium la moyenne entre Cd_I et Cd_{II}, soit :

$$\frac{25.84 + 12.92}{2} = 19.38.$$

$CdCl_2$	$CdBr_2$	CdI_2	$CdFl_2$
$Cl_2 = 30.00$	$Br_2 = 43.60$	$I_2 = 63.28$	$Fl_2 = 6.66$
$Cd = 19.38$	$Cd = 19.38$	$Cd = 19.38$	$Cd = 19.38$
49.38	62.98	82.66	26.04

Manganèse.

Volume spécifique de l'élément $\frac{55}{8.0} = 6.89$

» » de combinaison avec corps ou groupes bivalents $= 6.89\ Mn_I$

MnO_2	Mn_2O_3	$MnCO_3$	$MnSiO_3$
$V_s = \frac{87}{4.85} = 17.94$	$\frac{158}{4.75} = 33.3$	$\frac{115}{3.5} = 32.86$	$\frac{131}{3.6} = 36.4$
$O_2 = 13.-$	$O_3 = 19.50$	$CO_3 = 24.20$	$SiO_3 = 30.75$
$Mn_I = 6.89$	$2Mn_I = 13.78$	$Mn_I = 6.89$	$Mn_I = 6.89$
19.89	33.28	31.09	37.64

Dans $KMnO_4$ nous avons admis pour Mn, $6.89 + \frac{1}{2}\ 6.89$, soit 10.33, il serait intéressant de trouver d'autres sels confirmant cette hypothèse.

Fer.

Volume spécifique de l'élément $\frac{56}{7.86} = 7.12$

» » de combinaison avec corps ou groupes bivalents $= 7.12\ Fe_I$

Fe_2O_3	$FeCO_3$	$FeCl_2\ 4aq$
$V_s = \frac{160}{5.23} = 30\ 6$	$\frac{116}{3.80} = 30.5$	$\frac{199}{1.93} = 103.11$
$O_3 = 19.50$	$CO_3 = 24.20$	$Cl_2 = 30.00$
$2Fe_I = 14.24$	$Fe_I = 7.12$	$Fe_I = 14.24$
33.74	31.32	resterait p^r $4H_2O = 58.87$
		103.11
		Soit $1H_2O = 14.72$

Nous laissons de côté les sels cristallisant avec beaucoup de molécules d'eau, vu le volume très variable que celle-ci prend, ce qui nous empêche de tirer des déductions touchant le fer.

Nous clôturons la série des bases avec le chrome, volume spécifique $\frac{52.5}{6.8} = 7.72$; dans les chromates, voir page 295, nous avons admis comme volume spécifique de combinaison $2 \times 7.72 = 15.44$; pour l'oxyde ce chiffre est trop élevé, les $^3/_4$ de $7.72 = 5.79$ paraissent suffisants.

Cr_2O_3	
$\frac{153}{5.21} = 29.4$	

Cr_2	= 11.58
O_3	= 19.50
	31.08

Il y aurait lieu aussi de décomposer dans leurs éléments respectifs, les groupes SO_4, NO_3, CO_3, etc., mais de grandes difficultés surgissent et il est impossible d'arriver à des conclusions par de simples comparaisons.

En attribuant partout la même valeur à l'oxygène, nous avons :

SO_4 35.9,	en retranchant	l'oxygène	4×6.5,	reste pour	le soufre	9.9.
NO_3 25.9,	»	»	3×6.5,	»	l'azote	6.4.
CO_3 24.2,	»	»	3×6.5,	»	le carbone	4.7.

valeurs dont nous ne pouvons contrôler l'exactitude.

Si nous jetons un coup d'œil sur les résultats exposés dans les tableaux précédents, nous sommes, il est vrai, encore loin d'une concordance parfaite entre le volume spécifique constaté et le volume calculé, mais malgré les écarts plus ou moins considérables, dus en partie à des données inexactes ou peut-être à une cause plus complexe qui nous échappe, une certaine corrélation est indéniable.

Il eût été plus rationnel de distinguer les corps d'après l'état de la matière, en corps cristallisés et corps fondus par exemple, mais cette classification nous eût entraîné trop loin pour le moment.

Les métaux (bases) se présentent donc dans leurs combinaisons sous des volumes différents; prenons par exemple le potassium, nous distinguons les trois gradations suivantes :

Potassium métallique.	Potassium comme chlorure.	Potassium comme sulfate.
$V_s = 45.35$	22.67	15.11

Nous sommes ici en présence d'un état particulier des éléments; c'est en quelque sorte une *isomérie* de volume que nous constatons. Cet état, comme nous l'avons déjà vu, est en corrélation avec la valence du groupe acide de la combinaison.

La saturation des valences semble être une fonction de la contraction de la matière ou vice versa la contraction une fonction de la liaison des valences ; comme nous l'avons fait ressortir bien des fois, une base combinée à un groupe négatif monovalent a un volume spécifique plus élevé que si le groupe négatif était bivalent.

La contraction augmente-t-elle encore avec les groupes trivalents, PO_4 par exemple ? Nous donnons ci-après le volume spécifique de quelques phosphates pour faire ressortir à titre comparatif la valeur de PO_4, en comptant les bases à leur volume le plus bas, celui admis avec les groupes bivalents :

	m	densité	Vs	PO_4
KH_2PO_4	135.9	2.3	59.1	32.60
$Ca_3(PO_4)_2$	310	3.18	97.5	33.54
$BaH_4(PO_4)_2$	331	2.9	114.34	38.36
$Zn_3(PO_4)_2$	385	3.99	96.5	34.60

Nous trouvons des volumes assez approchants pour PO_4, mais la question est de savoir si ces valeurs ne sont pas trop faibles et celles des bases trop élevées, c'est là un point à éclaircir.

Pour expliquer les divers volumes de combinaison d'un seul et même élément, nous supposons les plus petites particules des corps simples composées d'un noyau, placé au centre, représentant la matière et d'une zone libre variable tout autour. La juxtaposition de particules semblables ou d'éléments hétérogènes ne se fait que de zone à zone. Représentons-nous les particules pour le moment de la forme d'un cube, auquel nous donnons pour plus de simplicité la

grandeur relative du volume spécifique, nous aurons pour le potassium :

Potassium métallique.	Potassium lié au chlore.	Potassium lié à l'ac. sulfur.
V = 45.35	22.67	15.11

La contraction linéaire subie par la zone dans les divers cas, sera exprimée par la racine cubique de ces grandeurs :

	3.566	2.830	2.472
ou ramené à une proportion plus simple :	1.000	0.7936	0.6932
	1.260	1.000	0.8735

Cette zone variable, mobile, permet la juxtaposition des diverses particules des éléments sans laisser d'autres vides, ce qui est un point important.

Considérons les chlorures alcalins KCl et NaCl, dans les deux cas nous admettons pour le chlore le même volume moléculaire ; la différence 37.34 — 27.20 = 10.14, ne porte donc que sur celui des bases, en outre nous supposons les interstices entre les diverses particules comme égalant zéro, c'est-à-dire n'existant pas.

Si nous dissolvons dans l'eau des corps tels que le sucre, l'albumine, etc., nous pouvons, en partant du poids spécifique du solide, calculer d'une façon très simple et assez exactement la densité de la solution, connaissant bien entendu la quantité d'eau employée et celle du corps dissous ; procédant ainsi avec les sels ci-dessus, nous sommes loin de la même exactitude, le calcul donnant un poids spécifique bien moins élevé que celui résultant de l'expérience. Le processus de la dissolution est donc différent et accompagné de réactions secondaires amenant une contraction des masses, laquelle peut dans certains cas devenir si considérable, qu'il est impossible d'admettre qu'elle ait lieu entièrement aux dépens du sel. Nous supposerons même que le sel n'entre pour rien dans la réduction de volume et que c'est au détriment des molécules d'eau seules qu'elle se produit. Que l'eau est susceptible d'occuper

un volume moindre qu'à l'état liquide, nous en avons la preuve dans les cristaux de sels renfermant de l'eau moléculaire.

Le volume spécifique des cristaux avec et sans eau liée permet de constater que la part à attribuer à cette dernière, au lieu d'être de $\frac{18}{1} = 18$, est toujours inférieure à ce chiffre, qu'elle varie de 11.5 — 14.5 — 16.0.

Exemples :

	Vs		Vs	d'où $1H_2O =$	Contraction p^r molécule	Contraction totale
$K_2CO_3, 2H_2O$	76.65	K_2CO_3	53.08	11.77	6.22	12.44
$Na_2CO_3, 10H_2O$	197.0	Na_2CO_3	42.80	15.40	2.6	26.0
$Na_2SO_4, 10H_2O$	220.24	Na_2SO_4	53.50	16.67	1.33	13.3
$CaCl_2, 6H_2O$	132.73	$CaCl_2$	50.22	13.75	4.25	25.50
$CaSO_4, 2H_2O$	73 80	$CaSO_4$	45.07	14.36	3.64	7.28
$BaCl_2, 2H_2O$	80.13	$BaCl_2$	56.20	11.97	6.03	12.06
$MgCl_2, 6H_2O$	130.13	$MgCl_2$	53.25	12.81	5.19	31.14
$MgSO_4, 7H_2O$	146.43	$MgSO_4$	46.03	14.34	3.66	25 62

etc.

Le volume moléculaire de l'eau paraît varier pour chaque sel, toutefois nous voyons que la contraction totale est la même pour le carbonate de sodium, le chlorure de calcium, le sulfate de magnésium, environ moitié moins élevée pour le sulfate de sodium, le chlorure de baryum, le carbonate de potassium, etc.

Bien que l'eau (tous les liquides en général) soit faiblement coercible, elle peut néanmoins sans changement de composition chimique occuper un volume moindre. Nous nous représentons les particules ou agglomérations de molécules, de la forme d'un prisme quadratique, jetées pêle-mêle sans ordre et sans équilibre stable dans un même tas; entre les diverses particules existent des interstices, lesquels disparaissent une fois celles-ci rangées parallèlement les unes contre les autres. Les sels en cristallisant ont la propriété de grouper géométriquement ces particules, d'où la contraction dans le volume. A la dissolution il se pré-

sente les mêmes phénomènes, les molécules des sels groupent autour d'elles un certain nombre de particules d'eau, venant s'aligner avec ordre, en occasionnant ainsi une densité plus considérable de la masse du liquide.

Pour illustrer les intervalles entre les particules des liquides, nous prendrons un exemple plus plausible. Soit un volume de sable fin de 234 cm.^{3}, nous pourrons sans augmentation de volume y introduire 89 cm.^{3} d'eau, représentant ainsi le volume total des interstices ; le volume réel des particules de sable ne sera donc que de 234—89=145 cm.^{3} Jetées au hasard les particules occupent 234 cm.^{3}, groupées avec ordre 145, ou 18 devient 11.15, rapport approchant celui constaté pour l'eau.

Revenons donc aux deux sels énumérés plus haut, les chlorures de potassium et de sodium et déterminons à l'aide des tables des poids spécifiques des solutions la contraction à différents degrés de concentration. Les résultats obtenus sont résumés dans les deux tableaux suivants :

Exemple de calcul : Volume de l'eau liée, en admettant pour 1KCl $2H_2O$, à la concentration de 15 % ?

$a' = a \times p = 15.0 \times$ poids spécifique à 15 % $= 15.0 \times 1.10036 = 16.5054$ gr.

L'eau liée correspondante $= \frac{36 \times 100}{74.5} = 48.322\ \% \times 16.5054 = 7.9756$ gr.

$\overline{24.4810}$ gr.

L'eau libre sera de : 110.036 — 24.4810 = 85.5550 cm^3.

Les 16.5054 gr. KCl occuperont un volume de $\frac{16.5054}{1.995} = 8.2734$ cm^3.

(1.995 = densité de KCl comme cristal.) $\overline{93.8284}$ cm^3.

L'eau liée représentant **7.9756** gr. occupera donc un volume de 100 — 93.8284 = **6.1716** cm^3, ou 18 gr. ——→ $= \frac{6.1716 \times 18}{7.9756} =$ **13.9286** cm^3, ou **13.929** figurant sur la tabelle.

Chlorure de potassium. KCl.

$m = 74.5 \qquad d = 1.995 \qquad V_s = \frac{74.5}{1.995} = 37.34$

Température 15°, H_2O à 15° = 1.00.

Densité des solutions p	% KCl a	a′ = ap	Vol. de l'eau liée en admettant pr 1KCl 2 molécules Vs	4 molécules Vs	6 moléc. Vs
1.00650	1.0	1.006	12.523	15.261	16.174
1.01300	2.0	2.026	12.677	15.338	16.226
1.03250	5.0	5.162	13.128	15.564	16.376
1.06580	10.0	10.658	13.581	15.790	16.527
1.10036	15.0	16.505	13.929	15.964	16.643
1.13608	20.0	22.722	14.269	16.135	16.756
1.16568	24.0	27.976	14.518	16.259	16.839
1.17234	24.9	29.191	14.587	16.293	16.862
	solut. saturée				

Chlorure de sodium. NaCl.

$$m = 58.5 \qquad d = 2.15 \qquad V_s = \frac{58.5}{2.15} = 27.21$$

Température 15°, H_2O à 15° 1.00.

Densité des solutions p	% NaCl a	a′ = ap	Vol. de l'eau liée en admettant pr 1NaCl 2 molécules Vs	4 molécules Vs	6 moléc. Vs
1.00725	1.0	1.007	12.54	15.25	16.18
1.01450	2.0	2.029	12.71	15.355	16.237
1.03624	5.0	5.181	13.18	15.59	16.39
1.07335	10.0	10.733	13.65	15.83	16.55
1.11146	15.0	16.67	14.086	16.043	16.695
1.15107	20.0	23.02	14.451	16.22	16.82
1.20098	26.0	31.225	14.819	16.409	16.940
1.20433	26.395	31.788	14.844	16.422	16.948
	solut. saturée				

Il est évident que plus on admettra d'eau liée par molécule de sel, moins la contraction moléculaire de l'eau sera considérable ; d'après les tableaux ci-dessus deux molécules paraissent être la bonne proportion pour les deux sels. Après examen, on constatera que la contraction diminue avec la concentration et qu'elle est à peu près la même dans les deux cas, identique en prenant des quantités de

sels équivalentes et comme poids spécifique du chlorure de sodium 2.166 au lieu de 2.15 admis dans nos premiers calculs. Ceci permet donc de passer de la tabelle des densités des solutions d'un sel à l'autre, de la tabelle dressée pour le chlorure de potassium on peut déduire celle du chlorure de sodium ou vice versa.

Avec les données admises, partant du chlorure de potassium, il faut retrancher au chiffre trouvé comme volume de l'eau liée au chlorure de sodium, 0.111 par molécule H_2O pour toutes les concentrations, ce qui correspond à la différence des poids spécifiques 2.15 et 2.166.

Etudions maintenant dans quelle proportion la contraction de l'eau liée diminue avec la concentration, ou ce qui revient au même, dans quelle mesure le volume spécifique de l'eau augmente-t-il avec la proportion de sel dissous.

Soit : a = % de sel de la solution.
p = poids spécifique de la solution.
a′ = ap = quantité de sel contenue dans 100 cm.³ de la solution,

on aura pour le chlorure de potassium comme volume spécifique de l'eau liée l'équation suivante :

$$V_s = 12.523 + 0.455 \sqrt[3]{a'}, \log a' \qquad (1)$$

ou la contraction par molécule sera :

$$C = 18 - V_s = 18 - 12.523 - 0.455 \sqrt{a'} \log a',$$

$$= 5.477 - 0.455 \sqrt[3]{a'} \log a'.$$

Déterminons d'après la formule (1), le volume spécifique de l'eau liée pour diverses concentrations, comparativement aux volumes portés au tableau page 311.

	Vs d'après tableau	Vs d'après formule
a = 2.0, a' = 2.026	12.677	12.669
a = 5.0, a' = 5.162	13.128	13.083
a = 10.0, a' = 10.658	13.581	13.553
a = 15.0, a' = 16.505	13.929	13.933
a = 20.0, a' = 22.722	14.269	14.271

Ces chiffres concordent d'une matière suffisamment exacte, car si nous calculons les densités correspondantes p en appliquant la formule :

$$100 - \frac{ap}{d} - \frac{apb\,V_s}{18} = p\,(100 - a\,(1 + b) \qquad (2)$$

qui résume simplement l'opération arithmétique, où
a = % sel, d = sa densité, dans ce cas 1.995
b = rapport de l'eau liée au sel, celui-ci admis = 1, pour 1 KCl et 2 H20 = 0,48322 ; on arrive à des écarts insignifiants, à des différences dans la 5e décimale.

Pour le chlorure de potassium la formule (2), en introduisant les coefficients ci-dessus, devient :

$$p = \frac{100}{a\,(0.0268445\,V_s - 0.98195) + 100}$$

et prenant les valeurs Vs accusant les plus grandes différences, on a :

			d'après la tabelle
pour a = 10,	Vs = 13.553	p = 1.06588,	1.06580
a = 5,	Vs = 13.083	p = 1.03256,	1.03250

Ce sont, comme nous le répétons, les écarts les plus considérables.

La contraction de l'eau, ou de la solution en un mot, est une fonction logarithmique de la quantité de sel dissoute.

Pour le chlorure de sodium, il en est de même, nous trouvons :

$$V_s = 12.54 + 0.49 \sqrt[3]{a'}, \log a'$$

$$\text{ou } C = 18 - V_s = 18 - 12.54 - 0.49 \sqrt[3]{a'}, \log a'$$

$$= 5.46 - 0.49 \sqrt[3]{a'}, \log a'.$$

pour des quantités équivalentes, il existe entre les deux chlorures l'équation suivante :

$$V_s^{KCl} = 12.523 + 0.455 \sqrt[3]{a'}, \log a' = V_s^{NaCl} + 0.111$$

$$= 12.54 + 0.49 \sqrt[3]{a''} \log a'' + 0.111.$$

le dernier terme 0,111 disparaît en modifiant légèrement soit l'une ou l'autre des densités des sels, comme nous le faisions remarquer plus haut.

Les formules établies sont aussi vraies en supposant 4 ou 6 molécules d'eau, seules les constantes changent.

Les sels KCl et NaCl, différant comme grandeur moléculaire, se comportent donc également à la dissolution dans l'eau, nous en concluons que chez les deux à l'état cristallisé, les particules sont juxtaposées les unes aux autres sans interstices ou du moins dans les mêmes conditions, ce qui revient à dire, vu l'inégalité des particules des deux sels, que ces interstices sont nuls.

$$\Sigma i + \Sigma i' = 0, \qquad \text{page } 292.$$

Le chlore occupant dans les deux sels exactement le même volume, il s'ensuit que les surfaces de juxtaposition des particules doivent coïncider entre elles, les intervalles étant nuls.

Partant de la forme prismatique des particules, nous admettrons la surface de contact 1 $\square^1$ et les deux chlorures seront représentés par deux prismes de base égale mais de hauteurs différentes :

$h^{KCl} = 22.67 + 15.0 = 37.67$
$h^{NaCl} = 11.85 + 15.0 = 26.85$

Les particules sont-elles de forme sphérique, il faut distinguer pour le chlorure de potassium par exemple :

1° Volume des sphères K
2° » » » Cl
3° » des interstices, restant tels quels à la dissolution.

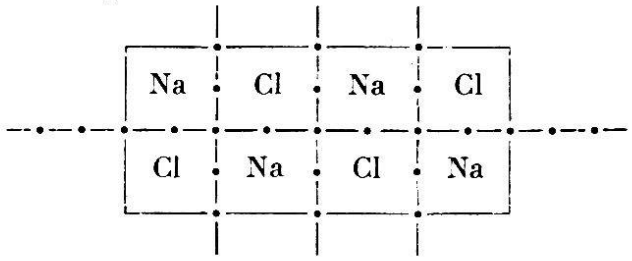
Nous inclinons plutôt pour la forme quadratique, qui est plus simple.

Dans les sels doubles, la liaison des diverses molécules a lieu sans augmentation de volume, le volume spécifique étant égal à la somme des volumes spécifiques des sels composants.

Exemple : $Na_2 SO_4$, $Ca SO_4 d = 2.85$. $m = 278$. $\frac{m}{d} = 97,5$.

$NaS_2 O_4$	= 53.5	page 297
$Ca SO_4$	= 45.07	» 298
	98.57	

Conformément à la théorie des ions, nous devons admettre dans les solutions une partie des molécules dissociées, ainsi pour le sel de cuisine, des ions Na, modification I, voir page 296, et des ions Cl. Le dissolvant pénétre les particules de sel de part en part, les isole d'après les lignes indiquées suivant croquis ci-dessous :



L'eau est-elle liée aux deux éléments (ions) ou bien à un seul, c'est ce que nous ne saurions préciser par nos calculs.

En solution les bases doivent passer assez facilement de la modification I à la II ou vice versa, sans quoi on ne pourrait expliquer la double décomposition des sels.

Soient deux solutions aqueuses Na Cl et Cu SO_4, dans la première la base Na a comme volume spécifique 11,85 (page 297), dans la deuxième Cu 7.14 (page 303). Mélangeons les deux solutions pour former d'une part du sulfate de sodium, et d'autre part du chlorure de cuivre ; dans le premier sel, le sodium aura comme volume spécifique 7,90, et le cuivre dans le deuxième 14.28.

NaCl

< 11.85 >	< 15 >
Na	Cl
Na	Cl

1

$CuSO_4$

	< 7.14 >	< 35.9 >
1	Cu	SO_4

après mélange :

	< 7.9 >	< 35.9 >	< 7.9 >
1	Na	So_4	Na

	< 15 >	< 14.28 >	< 15 >
1	Cl	Cu	Cl

Comme on peut en juger d'après les schémas ci-dessus, il y a eu sans changement extérieur apparent, si ce n'est qu'une modification dans le coloris du liquide, diminution du volume spécifique chez le sodium et augmentation chez le cuivre.

Diminution : Na $2 \times 11.85 - 2 \times 7.9 = 7.90$
Augmentation : Cu $14.28 - 7.14 = 7.14$

Il y a donc compensation, l'équilibre s'établira lorsque l'énergie développée par un sel sera consommée par l'autre.

Nous avons examiné sous le rapport de la contraction les solutions d'autres sels, tels que : KNO_3, $Na\,NO_3$, $K_2\,SO_4$, $Na_2\,SO_4$, $K_2\,CO_3$, $Na_2\,CO_3$, mais aucuns d'entre eux ne présentent une analogie aussi frappante que les chlorures.

Ce sont les nitrates qui renferment le moins d'eau liée,

une molécule au lieu de deux admises pour les chlorures, six pour le carbonate de potassium, dix pour le sulfate de potassium, douze pour le carbonate de sodium.

Le volume spécifique de l'eau liée est exprimé pour les divers sels aux différents degrés de concentration par les formules ci-après :

KNO_3. Eau liée 1 aq (en admettant $2H_2O$, la contraction serait trop faible) :

$$V_s = 12.033 + 0.76 \sqrt[5]{a'}, \log a' \qquad (1)$$

ou

$$V_s = 12.033 + 0.52 \sqrt[3]{a'}, \log a' \qquad (2)$$

a' = la quantité de sel contenue dans 100 cm.³ de solution.

Tabelle des densités des solutions de KNO_3.

m = 101, d = 2.078.

à 1 KNO_3 correspond 0.356436 H_2O.

Température 15°.

% KNO_3 a	Densité p	KNO_3 contenu dans 100 cm³ solution a' = pa	Vol. de l'eau liée $1H_2O$ par molécule KNO_3 V_s
1	1.00641	1.0064	12.033
2	1.01283	2.0256	12.211
5	1.03207	5.1603	12.813
10	1.06524	10.6524	13.269
15	1.09977	16.4965	13.656
20	1.13599	22.7198	13.971
21.07	1.1436 saturation	24.096	14.102

Par exemple :

a' = 24.096, d'après (2)

$V_s = 12.033 + 0.52 \sqrt[3]{a'} \log a' \qquad \sqrt[3]{a'}, \log a' = 3.9914$

$= 12.033 + 0.52 + 3.9914 =$ *14.108* contre 14.102 suivant tabelle.

$NaNO_3$. Eau liée $1H_2O$:

$$V = 14.155 + (0.21 + 0.0035\ a' - 0.000029\ a'^2)\ \sqrt[3]{a'}\ \log a'$$

Ici, la formule est un peu plus compliquée ; la tabelle employée est la suivante :

m = 85 densité $NaNO^3$ = 2.25 *température 25°2*

% $NaNO_3$ a	Densité p	$NaNO_3$ contenu dans 100 cm³ solution a′ = ap	Vol. de l'eau liée $1H_2O$ par molécule $NaNO_3$ V_s
1	1.0065	1.006	14.155
5	1.0332	5.166	14.298
8	1.0537	8.430	14.536
10	1.0676	10.676	14.699
15	1.1035	16.552	15.034
20	1.1418	22.836	15.221
30	1.2239	36.717	15.694
50	1.4180	70.90	16.554

K_2CO_3. 6 H_2O liée.

$$V_s = 11.322 + 0.573\ \sqrt[3]{a'},\ \log a'$$

m = 138 densité = 2.600 température 15°

% K_2CO_3 a	Densité p	K_2CO_3 contenu dans 100 cm³ solution a′ = ap	Volume de l'eau liée, 6 molécules pr 1 K_2CO_3. V_s
1	1.00914	1.0091	11.322
5	1.04572	5.2286	12.042
10	1.09278	10.9278	12.626
20	1.19286	23.8572	13.5608
30	1.30105	39.0315	14.414
40	1.41870	56.748	15.184
50	1.54408	77.204	15.945
52.02 saturation	1.57079	81.7125	16.087

K_2SO_4. 10 H_2O liée.

$$V_s = 14.669 + 0.65 \log a'$$

m = 174 densité = 2.648 température 15°

% K_2SO_4	p	a'	V_s
1	1.0082	1.008	14.669
2	1.01635	2.033	14.833
5	1.04105	5.205	15.105
8	1.06644	8.531	15.279
9.9 saturation	1.08305	10.722	15.351

Na_2CO_3. 12 H_2O liée.

$$V_s = 13.741 + 0.33 \log a'$$

Na_2CO_3 m = 106 d = 2.476 température 15°

% Na_2CO_3	p	a p × = a'	V_s
1	1.0109	1.0109	13.741
3.72	1.0410	3.8725	13.914
5.208	1.0578	5.509	13.998
9.30	1.1074	10.2988	14.054
12.276	1.1452	14.0585	14.142
14.880	1.1816	17.582	14.142

Na_2SO_4. 10 H_2O liée.

$$V_s = 14.262 + 0.059\, a'$$

Na_2SO_4 = 142 Na_2SO_4 10 aq = 322 densité = 2.655
température 19°

% Na_2SO_4 10 aq	% Na_2SO_4	p	ap = a'	V_s
2.27	1.00	1.00895	1.009	14.262
3.00	1.323	1.0118	1.3386	14.335
5.00	2.205	1.0198	2.2487	14.3486
10.00	4.410	1.0398	4.585	14.526
15.0	6.615	1.0601	7.0125	14.682
20.0	8.820	1.0807	9.5318	14.830
25.0	11.025	1.1015	12.144	14.983
30.0	13.230	1.1226	14.852	15.130

Le volume de l'eau liée dans les 6 sels examinés, à l'exception du dernier, est exprimé par une fonction loga-

rithmique de la quantité du sel contenue dans un volume déterminé de la solution (100 cm³). *Ces solutions «salines» ne sont autres que des colonies de cristaux liquides dissociés ou non dissociés; sous le nom de cristaux nous entendons les particules de sel avec leurs molécules d'eau liée, contrairement aux corps colloïdaux, tels que l'albumine, le sucre, entrant en dissolution par simple désagrégation des molécules sous l'action du dissolvant* (sans contraction).

En somme les corps à l'état cristallisé peuvent être considérés comme des assemblages analogues à des mosaïques formant des combinaisons variées, mais dont les éléments ont en outre la propriété de modifier leur volume selon les circonstances ; l'étude des lois de ces changements constituerait un chapitre nouveau de la chimie.

Le champ des recherches s'étendrait encore, surtout en ce qui concerne les corps organiques en faisant intervenir différents dissolvants, il faudrait distinguer les dissolvants neutres et ceux présentant des affinités avec les corps dissous; comme on le voit, c'est un horizon très large qui s'ouvre devant nous.

La dissolution du chlorure de calcium dans l'eau a été aussi l'objet d'un examen approfondi, la contraction de l'eau est exprimée par la formule suivante :

$V_s = 13.82 + 0.17 \log a'^4$, en admettant 6 molécules liées.

$CaCl_2\ 6H_2O = 219$ densité de $CaCl_2 = 2.21$

$CaCl_2 = 111$ température 18°3

p	% $CaCl_2$ 6 aq	% $CaCl_2$ a	$CaCl_2$ $a' = p\,a$	Volume de l'eau liée 6 H_2O. V_s
1.00779	1.973	1	1.0078	13.8295
1.0079	2.0	1.014	1.022	13.826
1.0200	5.0	2.534	2.5847	13.815
1.0407	10.0	5.068	5.2743	13.854
1.0619	15.0	7.602	8.0726	13.944

1.0838	20.0	10.136	10.9854	14.0173
1.1292	30.0	15.205	17.1695	14.208
1.1768	40.0	20.273	23.8573	14.4196
1.2262	50.0	25.342	31.074	14.6622
1.3300	70 %	35.479	47.1870	15.1910

Partant de a ou a', on peut exprimer par une formule la valeur de p, vraie pour chaque degré de concentration.

L'examen de toutes les dissolutions de sels s'impose, mais c'est là un travail formidable, sortant un peu du cadre tracé.

En admettant pour les liquides les mêmes volumes spécifiques appliqués aux combinaisons solides, nous nous éloignons de la vérité, la contraction des molécules étant moins accentuée. Ce supplément de volume est-il dû à la molécule même où à la formation d'intervalles entre les molécules, ou bien les deux causes contribuent-elles ensemble à cet effet.

Nous groupons dans le tableau qui suit quelques liquides inorganiques, des chlorures, en assignant par déduction la part de volume revenant à chacun des composants :

$$Cl = 25.0,\ Br = 28{,}0,\ Si = 11.25,\ Ti = 9.1,$$

$$\left(\frac{28}{2.45} = 11.25\right)$$

$$P = 10.8.,\qquad A_5 = 7.3.$$

$$\left(\frac{31}{2.34} = 13.25\right)\ \left(\frac{75}{4.71} = 15.92\right)$$

$SiCl_4$	Cl 4 × 25	100	
	Si	11.25	
		111.25	⟶ constaté 111.6
$TiCl_4$	Cl	100	
	Ti	9.1	
		109.1	⟶ constaté 109.10

$SiBr_4$	Br_4	112.0		
	Si	11.25		
		123.25	⟶ constaté	123.75
PCl_3	Cl	75.0		
	P (admis 10.8)	10.8		
		85.8	⟶ constaté	85.8
PBr_3	Br	84.0		
	P	10.8		
		94.8	⟶ constaté	93.4
$POCl_3$	Cl	75.0		
	O	6.5		
	P	10.8		
		92.2	⟶ constaté	90.8
$As\,Cl_3$	Cl	75.0		
	As admis	7.3		
		82.3	⟶ constaté	82.3
A_sBr_3	Br	84.0		
	A_s	7.3		
		91.3	⟶ constaté	86.0?
CCl_4	Cl	100		
	C	?		
		?	⟶ constaté	94.4

Cette répartition est assurément erronée à en juger par les deux dernières combinaisons $A_s\,Br_3$ et CCl_4 ; le chlore se lie-t-il à un élément trivalent de la même manière qu'à un trétravalent et les éléments Si, Ti, A_s, P. n'apparaissent-ils pas sous des volumes plus considérables que ceux admis, bien que l'écart insignifiant entre $Si\,Cl_4$ et $Ti\,Cl_4$ parle contre cette assertion, mais il y a l'existence des inter-

valles, qu'il ne faut pas oublier, apportant des complications venant en travers des déductions premières.

La preuve qu'on ne peut assigner aux éléments des volumes constants, nous l'avons encore dans les séries homologues organiques; comme nous le disions plus haut, les intervalles entre les molécules jouent un rôle important chez les liquides. Nous donnons ci-après les volumes spécifiques de 3 séries de combinaisons toutes liquides de la série grasse avec indication en regard des volumes spécifiques calculés partant de H = 7.3 (5.7 + 1,28 = 7.3), O = 8.4 (6.5 + 1.28 = 8.3), C = 6.2 mais avec une correction variable établie en %:

Précédemment pour les solides nous admettions :

H = 5.7
O = 6.5

page 295.

		V_s déterminé	V_s calculé en admettant une contraction de %	
C_5H_{12} Pentane	isomères liquides	115.0 112.8	115.1	3
C_6H_{14} Hexane	»	130.0 128.0	131.1	6
C_7H_{16} Heptane	»	140.4 146.4 140.3	145.8	9
C_8H_{18} Octane	»	162.1 159.7	159.3	12
C_9H_{20} Nonane	»	172.7	171.6	15
HOH		18	18.0	21.7
CH_3OH		40.1	40.3	8
C_2H_5OH		57.5	57.5	11
C_3H_7OH	isomères liquides	74.4 75.8	73.5	14

C_4H_9OH	»	89.8 92.5 87.1 95.0	88.1	17
$C_5H_{11}OH$	»	106.1	101.6	20 (17 % = 105.4 paraît être un maximum.)
HCOOH		37.6	37.6	0
CH_3COOH		56.8	56.7	3
C_2H_5COOH		74.3	74.5	6
C_3H_7COOH		91.9	91.0	9
C_4H_9COOH		106.5	106.4	12
$C_5H_{11}COOH$		122.7	120.4	15

Il découle de ce tableau une certaine régularité, les corrections allant de 3 en 3 %, que nous retrouvons encore dans les combinaisons dérivant de ces corps, nous citons comme exemples :

$CH_3CO\,OC_2H_5$. En appliquant les volumes sus indiqués

$CH_3\,CO$ =	42.7
déduisons la contraction de 3 % figurant au tableau —	1.3
	41.4
ajoutons le groupe $OC_2\,H_5$ sans déduction	57.3
Total	98.7

Volume spécifique constaté $\frac{m}{d} = 97.2$.

$HCO\,O_2CH_5$. Répétons les mêmes calculs que ci-dessus :

HCO	= 21.9	
contraction	0	
+ OC_2H_5	57.3	
Total	79.2	V_s constaté = 79.06

$C_2H_5OC_2H_5$.	C_2H_5	= 48.9	
	contraction 11 %		
	à déduire	5.4	
		43.5	
	OC_2H_5	57.3	
		100.8	V_s constaté = *100.6*
$C_3H_7CO\,OC_2H_5$.	C_3H_7CO =	84.3	
	— 9 % =	7.6	
		76.7	
	+ OC_2H_5	57.3	
		134.0	

$$V_s \text{ constaté} = \frac{116}{1.902} = 128.6$$

Ici, l'écart est plus considérable.

$C_4H_9CO\,OC_2H_5$.	C_4H_9CO =	105.1	
	— 12 % =	12.6	
		92.5	
	+ OC_2H_5	57.3	
		149.8	

$$V_s \text{ constaté} = \frac{130}{0.869} = 149.06$$

$(CH_3CO)_2O$.	$(CH_3CO)_2$	85.4
	O	8.4
	V_s	93.8

$$V_s \text{ calculé} = \frac{102}{1.073} = 95.06$$

Ici, on ne peut admettre de contraction.

C_2H_5Cl. V_s constaté = 70.3. Il s'en suit pour le chlore

C_2H_5 = 48.9 — 11 % =	43.5
reste pour Cl	26.8

C_3H_7Cl. C_3H_7 = 69.7 — 14 % contraction =		60.0
	Cl =	26.8
	V_5 =	86.8

V_s constaté isomères $\begin{cases} 85.7 \\ 89.8 \end{cases}$

C_4H_9Cl. $C_4H_9 = 90.5 - 17\ \%$ contraction $= 75.1$

$Cl = 26.8$

$V_s = 101.9$

V_s constaté $\begin{cases} 102.0 \\ 103.0 \end{cases}$

Une combinaison présentant un intérêt particulier est l'aether éthylique $C_2H_5OC_2H_5$. page 325; en établissant le volume spécifique nous avons scindé la molécule en 2 groupes C_2H_5 et C_2H_5O et attribué au premier $V_s =$ 48.9 moins 11 % = *43.5*, au 2e $V_s = 57.3$, en retranchant 8.4 pour l'oxygène, reste *48.9*. Or, nous avons deux groupes identiques C_2H_5, occupant des volumes différents, ce qui rappelle l'isomérie des éléments décrits à la page 306. Qu'un même groupe ou radical se contracte plus ou moins dans ses diverses combinaisons, n'offre rien d'impossible, mais distinguer la part du changement de volume imputable aux molécules, de celle résultant des intervalles est un problème difficile à résoudre.

En somme soit pour les combinaisons à l'état solide ou celles à l'état liquide, la connaissance du volume spécifique des divers éléments ou groupes constituants, apporterait de sérieux éclaircissements sur la nature des molécules et leur arrangement intérieur, sur la matière en général.