

ANNALES SCIENTIFIQUES DE L'É.N.S.

DÉSIRÉ GERNEZ

Recherches sur la cristallisation des solutions saturées

Annales scientifiques de l'É.N.S. 2^e série, tome 7 (1878), p. 9-72

http://www.numdam.org/item?id=ASENS_1878_2_7__9_0

© Gauthier-Villars (Éditions scientifiques et médicales Elsevier), 1878, tous droits réservés.

L'accès aux archives de la revue « Annales scientifiques de l'É.N.S. » (<http://www.elsevier.com/locate/ansens>) implique l'accord avec les conditions générales d'utilisation (<http://www.numdam.org/conditions>). Toute utilisation commerciale ou impression systématique est constitutive d'une infraction pénale. Toute copie ou impression de ce fichier doit contenir la présente mention de copyright.

NUMDAM

Article numérisé dans le cadre du programme
Numérisation de documents anciens mathématiques
<http://www.numdam.org/>

ANNALES
SCIENTIFIQUES
DE
L'ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE.

RECHERCHES
SUR LA
CRISTALLISATION DES SOLUTIONS SURSATURÉES,
PAR M. D. GERNEZ.

TROISIÈME MÉMOIRE.

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DES SOLUTIONS SURSATURÉES.

INTRODUCTION.

Résumé des Mémoires précédents.

J'ai fait connaître, dans un premier Mémoire consacré à l'étude des solutions sursaturées de sulfate et d'acétate de soude, les expériences qui m'ont conduit à attribuer la cristallisation subite de ces solutions au contact d'une parcelle identique aux cristaux qui s'y produisent lorsqu'elles se prennent en masse cristalline, ou rigoureusement isomorphe de ces cristaux (¹). Dans un second Mémoire, j'ai discuté les travaux qui avaient été entrepris en opposition avec ce résultat, j'ai réfuté les objections qui avaient été faites à mes expériences et étudié

(¹) *Annales de l'École Normale supérieure*, 1^{re} série, t. III, p. 166; 1866.
Ann. de l'Éc. Normale. 2^e Série. Tome VII. — JANVIER 1878.

quelques particularités du phénomène ⁽¹⁾. Je me propose, dans ce troisième Mémoire, de passer en revue les propriétés principales des solutions sursaturées, de signaler ce qu'elles ont de plus remarquable et de décrire les expériences qui permettent de généraliser les résultats précédemment obtenus.

Je commencerai cette étude par l'examen détaillé d'une substance dont on s'est peu occupé jusqu'ici et qui présente avec le sulfate de soude, entre autres analogies, celle de donner un hydrate de même composition et de même forme que le sel de Glauber, le chromate de soude. Mais, auparavant, je crois utile de revenir sur la propriété dont jouissent les cristaux, de provoquer la cristallisation des solutions sursaturées des substances qui leur sont isomorphes.

Action des corps isomorphes sur les solutions sursaturées.

Cette propriété est pour ainsi dire évidente *a priori*, si l'on considère comme cristaux isomorphes par définition ceux qui grossissent sans changer de forme dans les solutions les uns des autres. On sait, en effet, par les expériences de Gay-Lussac, que les cristaux des divers aluns se nourrissent dans une solution de l'un quelconque d'entre eux et Mitscherlich a montré qu'il en est de même pour les diverses substances qu'il a appelées *isomorphes* : le dépôt, à l'état solide, du corps dissous s'effectuant dans ces expériences au moment où la solution devient sursaturée, il était infiniment probable qu'un cristal déterminerait subitement dans les solutions sursaturées ce qui se produit aussitôt que la sursaturation commence dans la solution saturée soumise à l'évaporation ou au refroidissement. Cependant, en raison des propriétés, pour ainsi dire spéciales, qu'on attribuait alors aux solutions sursaturées, j'avais jugé utile, dans un premier Mémoire, de donner une démonstration expérimentale de l'action des corps isomorphes; et, comme j'établissais que le contact d'une parcelle, si petite qu'elle fût, d'une substance en fait cristalliser la solution sursaturée, il fallait, pour que la démonstration eût quelque valeur, ne faire agir sur les solutions que des substances ne contenant pas la moindre trace de la

⁽¹⁾ *Annales de l'École Normale supérieure*, 2^e série, t. V, p. 9; 1876.

matière dissoute, et c'est ce que j'ai fait dans des expériences sur les sulfates de magnésie, de nickel et de zinc à 7HO, publiées dans le courant de 1866 (*Annales scientifiques de l'École Normale*, 1^{re} série, t. III, p. 199) et plus tard, dans des expériences sur l'alun de thallium dont les solutions étaient touchées par des cristaux des autres aluns exempts de thallium (*Revue des cours scientifiques*, 1^{re} série, t. IV, p. 218 (1)).

(1) Huit ans après la publication de ses expériences (*Comptes rendus*, t. LXXX, p. 397; 8 février 1875), M. Lecoq de Boisbaudran a trouvé qu'il avait des droits d'antériorité à faire valoir relativement à cette démonstration, et il a déclaré formellement qu'il avait le premier établi, dans un Mémoire publié à la fin d'octobre 1866, dans les *Annales de Chimie et de Physique* (4^e série, t. IX, p. 173), que les solutions sursaturées cristallisent au contact d'un cristal isomorphe de la matière dissoute. Les termes dans lesquels cette revendication a été présentée m'obligent de mettre le lecteur à même de juger de sa valeur.

Les expériences sur lesquelles M. Lecoq de Boisbaudran fonde sa réclamation ont porté sur les solutions sursaturées d'alun de chrome et de sulfate de nickel.

1° Sur l'alun, il n'y a qu'une seule expérience dont voici le résultat : la solution sursaturée d'alun de chrome au contact d'un cristal d'alun ordinaire donne, suivant l'auteur, des cristaux qui diffèrent des octaèdres qu'on obtient en semant de l'alun de chrome, mais qui sont les mêmes que si l'on n'avait rien semé ou si l'on avait semé du sulfate de potasse.

Quelle que soit l'explication que l'auteur puisse maintenant essayer de cette observation, elle établit bien évidemment le contraire de la proposition qu'il dit avoir démontrée.

2° M. Lecoq de Boisbaudran a introduit dans les solutions sursaturées de sulfate de nickel des cristaux de dix-sept substances différentes; sept d'entre elles, essayées deux fois, ont été inactives, ainsi qu'une huitième essayée une fois; les autres se sont comportées de la manière suivante :

| | | |
|------------------------------------|---------------|-----------------|
| Biméta-antimoniato de potasse..... | 1 fois actif. | 3 fois inactif. |
| Sulfate de lithine..... | 1 » | 2 » |
| Sulfate de cuivre..... | 4 » | 4 » |
| Sulfate d'alumine..... | 5 » | 5 » |
| Sulfate de fer..... | 10 » | 8 » |
| Sulfate de zinc..... | 9 » | 1 » |

Enfin le sulfate de magnésie, le citrate de magnésie et le bromure de cadmium ont toujours été actifs.

Tels sont les résultats que M. Lecoq de Boisbaudran transcrit de son registre d'expériences, sans donner la moindre indication sur la composition des hydrates cristallisés qu'il a employés ni sur celle des cristaux qu'il a obtenus.

A moins d'avoir la prétention, contraire aux règles de la méthode scientifique, de décider qu'une substance agit ou n'agit pas d'après la *majorité* des résultats observés, positifs ou négatifs, la seule conclusion légitime que l'on puisse tirer de ces expériences, en les supposant exactes, serait la négation de l'action de sisomorphes sur la cristallisation, puisque, d'une part, le sulfate de zinc, isomorphe du sulfate de nickel, n'en fait pas toujours cristalliser la solution et que, d'autre part, le citrate de magnésie et le chlorure de cadmium, qui n'ont pas la

Depuis j'ai employé, pour la même vérification, une substance rigoureusement isomorphe du sulfate de soude et qui est de nature telle, qu'on peut préparer sûrement du sulfate de soude qui en soit exempt : c'est le chromate de soude $\text{NaO} \cdot \text{CrO}_3, 10\text{HO}$. Les solutions sursaturées de cette substance, touchées au-dessous de 23 degrés par une parcelle de sulfate de soude ordinaire, donnent des cristaux tout à fait semblables à ceux qu'abandonnent dans le même cas les solutions sursaturées de sulfate de soude.

PREMIÈRE PARTIE.

ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS DU CHROMATE DE SOUDE.

1° *Action de la chaleur sur le chromate de soude à 10HO.* — Le chromate de soude à 10 équivalents d'eau cristallise comme le sulfate de soude dans le système du prisme oblique à base rectangulaire, en affectant des formes dont les angles sont, à quelques minutes près, ceux que présentent les cristaux de sulfate de soude.

La détermination exacte de la température de fusion de ces cristaux, et en général des corps mauvais conducteurs de la chaleur, présente des difficultés sérieuses, qui font qu'il y a très-peu de températures de fusion sur lesquelles les physiciens soient d'accord. C'est pour cette raison que je crois devoir indiquer le procédé que j'ai employé pour effectuer cette détermination, procédé qui est applicable à tous les corps susceptibles de surfusion et qui me paraît présenter l'avantage, sinon d'une exécution rapide, au moins d'une précision pour ainsi dire illimitée. On se sert d'un tube de verre de 2 à 3 centimètres

moindre relation d'isomorphisme avec ces substances, sont toujours actifs. C'est pourtant ainsi que M. Lecoq de Boisbaudran croit avoir établi l'action des isomorphes sur les solutions sursaturées. Il est à peine besoin de faire remarquer qu'avec ces mêmes expériences l'auteur pouvait formuler des conclusions opposées à celles qu'il en a déduites, mais qui n'auraient pas eu plus de valeur au point de vue de la démonstration.

Du reste, ces expériences ne sont pas exactes et, dans les conditions indiquées, les solutions sursaturées de sulfate de nickel ne donnent des cristaux à 7HO qu'autant qu'elles sont touchées par des cristaux rigoureusement isomorphes, tels que ceux de sulfate de zinc et de sulfate de magnésie à 7HO, qui ont une composition chimique analogue.

de diamètre, fermé à une de ses extrémités et contenant, sur une hauteur de 5 à 6 centimètres, la substance dont on veut avoir la température de solidification; suivant l'axe du tube est disposé un thermomètre retenu par un bouchon, qui est ajusté sur l'orifice du tube et percé d'un second trou par lequel on peut introduire une tige de verre. Après avoir fondu le corps complètement, on introduit le tube dans un bain-marie dont la température est un peu inférieure au point de fusion présumé; puis, lorsque la température du liquide est devenue sensiblement égale à la température ambiante, on provoque la solidification en introduisant à l'aide de la tige de verre quelques parcelles de la nature des cristaux que l'on veut produire: on agite alors le liquide en voie de solidification, pour rendre la température plus uniforme et la solidification plus rapide. Il suffit pour cela de communiquer au bouchon un mouvement de rotation autour de son axe, alternativement dans un sens et dans l'autre: le thermomètre reste sensiblement suivant l'axe du tube; la baguette de verre se déplace à l'intérieur du liquide en y portant les germes cristallins dont on l'a couverte, et elle communique en même temps au liquide un déplacement qui rend plus uniforme la répartition de la chaleur. La température indiquée par le thermomètre intérieur atteint rapidement un maximum, puis diminue lentement. On recommence l'expérience en amenant le bain ambiant à une température très-peu inférieure au maximum précédent; on y introduit une seconde fois le corps liquéfié dont on détermine la solidification de la même manière; le thermomètre indique un nouveau maximum très-rapproché du précédent et, après quelques opérations de ce genre, on arrive à des nombres assez peu différents pour qu'on puisse prendre le dernier comme température de solidification du corps. On reconnaît du reste qu'on a dépassé le point de fusion lorsque l'introduction d'un cristal ne provoque plus la solidification.

Les cristaux de chromate de soude à 10HO, débarrassés par plusieurs cristallisations successives d'eau mère interposée, fondent à une température notablement supérieure à 22 degrés et de très-peu inférieure à 23 degrés vers 22°,9. Au-dessus de cette température la production de ces cristaux est donc impossible.

2° *Chromate de soude à 4HO.* — Si l'on porte le liquide provenant de la fusion des cristaux $\text{NaO} \cdot \text{CrO}_3$, 10HO à une température supérieure

à 23 degrés dans un vase ouvert, en présence d'un milieu sec, il y a dégagement de vapeur d'eau, et le liquide concentré peut donner, lorsque l'évaporation est suffisante, des cristaux qui sont moins hydratés que les précédents et que l'on avait regardés jusqu'ici comme étant du chromate de soude anhydre ⁽¹⁾. J'ai préparé avec grand soin ces cristaux, et j'ai reconnu que 1^{gr},683 perdent 0^{gr},519 lorsqu'on les chauffe au rouge, ce qui correspond au dégagement de 4 équivalents d'eau à $\frac{1}{200}$ près, la perte calculée étant 0^{gr},517. Cet hydrate $\text{NaO} \cdot \text{CrO}_3 \cdot 4\text{HO}$ paraît cristalliser dans le système du prisme droit à base rectangulaire, il est d'un jaune un peu plus foncé que l'hydrate à 10HO. Il devient liquide sous l'influence de la chaleur; mais, comme il ne présente pas le phénomène de la surfusion d'une manière bien prononcée, on ne peut employer avantageusement, pour déterminer la température de fusion, le procédé que j'ai indiqué plus haut. Ce qui m'a paru le plus sûr pour obtenir le point de fusion, c'est d'observer de trente secondes en trente secondes la température d'un thermomètre plongé dans le liquide et entouré d'un bain à température constante, très-peu inférieure à la température de fusion déterminée approximativement par des expériences antérieures. En agitant le liquide au moyen du thermomètre, on observe qu'après avoir baissé rapidement, depuis 62 degrés par exemple, il indique une température qui reste plusieurs minutes stationnaire à 60 degrés et baisse ensuite très-rapidement. On peut donc prendre 60 degrés comme température de fusion de l'hydrate $\text{NaO} \cdot \text{CrO}_3 \cdot 4\text{HO}$.

Du reste, il n'est pas nécessaire pour la production de ces cristaux que la température du liquide soumis à l'évaporation soit supérieure au point de fusion du sel à 10HO ni que la solution de chromate de soude soit très-concentrée; on les obtient aussi au moyen d'une solution même très-étendue, que l'on concentre à la température ordinaire dans un milieu sec, à la condition de préserver le liquide de parcelles du chromate à 10HO. La solution soumise à l'évaporation devient à la longue assez riche en sel pour pouvoir être considérée comme une solution sursaturée même par rapport au sel à 4HO; et, si la température ambiante ne descend pas au-dessous de 2 à 4 degrés, elle aban-

⁽¹⁾ *Dictionnaire de Chimie pure et appliquée*, t. I, p. 895.

donne spontanément des cristaux à 4HO, que l'on pourrait du reste y faire naître à volonté par le contact d'un cristal de même composition.

Dans le cas où la température ambiante descendrait au-dessous de zéro, on verrait le liquide suffisamment concentré par évaporation se prendre en une masse de cristaux à 10HO.

Un moyen sûr d'obtenir l'hydrate $\text{NaO} \cdot \text{CrO}_3 \cdot 4\text{HO}$, débarrassé de cristaux à 10HO, consiste à faire à chaud une solution très-concentrée de chromate de soude, à l'abandonner au refroidissement dans un milieu entretenu à une température supérieure à 23 degrés, température à laquelle les cristaux de chromate à 10HO ne peuvent exister, puis à semer un cristal à 4HO qui ne laisse déposer que des cristaux identiques à lui-même; enfin à comprimer fortement le sel ainsi obtenu entre des doubles de papier buvard chauffés aussi à une température supérieure à 23 degrés, jusqu'à ce qu'il ne retienne plus d'eau mère interposée.

3° *Chromate de soude anhydre.* — Si l'on chauffe ces cristaux à une température supérieure à 60 degrés en vase ouvert, on leur enlève les éléments de l'eau et l'on obtient d'abord du chromate anhydre sous forme d'une poudre d'un beau jaune clair : à une température plus élevée cette poudre éprouve un changement de couleur de plus en plus prononcé. Successivement jaune foncé, orangé, orangé rouge, ce corps devient franchement rouge à une température élevée. On peut l'amener à l'état liquide en le chauffant dans une capsule de platine à la flamme d'un chalumeau à gaz : il est alors très-fluide, transparent et d'un rouge foncé. Ce changement de couleur que l'on observe dans un grand nombre de sels colorés ne dépend que de l'état calorifique du corps, car la teinte du chromate anhydre est toujours la même quand il est porté à la même température. Refroidi lentement ou subitement, il présente en sens inverse toutes les nuances par lesquelles il a passé dans la période d'échauffement; ce changement est pour ainsi dire instantané : si, après avoir chauffé le sel en couche mince dans une capsule de platine, de manière à le rendre d'un rouge foncé, on amène le fond de la capsule à la surface d'un bain d'eau froide, le sel redevient immédiatement jaune, et il se prête indéfiniment à la même expérience.

Le chromate de soude anhydre mis au contact de l'eau à la température ordinaire s'hydrate en dégageant une grande quantité de chaleur :

introduit à l'état pulvérulent dans un tube de verre bouché à un bout avec une quantité d'eau inférieure à celle qui formerait avec lui l'hydrate 10HO , il s'échauffe assez pour que la température s'élève de 18 degrés à 55 degrés. L'élévation de température est naturellement décroissante lorsqu'on ajoute plus d'eau au sel anhydre; mais dans aucun cas, si l'on opère à l'abri des poussières de sulfate ou de chromate de soude à 10HO , on n'obtient, après refroidissement, des cristaux à 10HO ; le liquide constitue toujours une solution sursaturée que l'on peut préparer encore en ajoutant graduellement à un poids d'eau déterminé des quantités croissantes de chromate anhydre. Cette expérience est tout à fait semblable à celle qui a été signalée, pour la première fois à ma connaissance, sur le sulfate de soude anhydre, par M. L.-C. de Coppet.

Le chromate de soude anhydre peut aussi prendre naissance comme le sulfate de soude au sein des solutions sursaturées; on l'obtient facilement en fondant les cristaux à 10HO et chauffant pendant quelques minutes le liquide obtenu à la température d'ébullition: on voit alors, pendant le refroidissement, le liquide devenir trouble et déposer du chromate anhydre qui produit sur la lumière les mêmes effets de chatoyement que présentent les précipités de fluosilicate de potasse, avec cette différence que la couleur jaune du liquide masque un peu l'éclat du phénomène. Ce sel anhydre se dépose peu à peu à la partie inférieure du liquide qui constitue alors une solution sursaturée très-concentrée dans laquelle on peut faire naître à volonté, sous l'influence d'un germe cristallin, soit l'un, soit l'autre des deux hydrates. Cette solution peut du reste se conserver liquide au contact du dépôt de sel anhydre, pourvu que sa température ne descende pas au-dessous de 5 degrés ou 10 degrés si la solution est très-concentrée. Dans le cas où le liquide est trop refroidi, il se forme au contact du sel anhydre des cristaux de sel à 4HO , à une température où ces cristaux ne prendraient pas naissance spontanément, et il reste après ce dépôt un liquide qui contient assez de matière en dissolution pour former une solution sursaturée capable de donner des cristaux de chromate de soude à 10HO ; de sorte que l'on peut facilement séparer d'une même solution et à la même température du chromate anhydre, puis des cristaux de l'hydrate à 4 équivalents d'eau et enfin de l'hydrate à 10 équivalents d'eau.

4° *Chromate de soude effleuri*. — Le chromate de soude à 10HO abandonne dans l'air sec les éléments de l'eau ; les cristaux s'effleurissent à partir de la surface, et au bout d'un temps très-court, si l'on opère sous une cloche contenant un vase à acide sulfurique et si l'on y entretient le vide, ils ne retiennent qu'une quantité d'eau extrêmement faible et donnent une poussière dont la composition diffère assez peu de celle du chromate anhydre pour que la perte de poids que l'on constate, en les chauffant au rouge, soit de l'ordre des erreurs de pesée. Dans cet état, le sel effleuri agit sur la solution sursaturée de chromate de soude de la même manière que les cristaux à 10HO. C'est là une particularité analogue à celle que j'ai signalée dans le cas du sulfate de soude et que j'ai étudiée en détail dans les *Annales de l'École Normale*, 2^e série, t. V, p. 36.

Les cristaux de l'hydrate $\text{NaO} \cdot \text{CrO}_3 \cdot 4\text{HO}$, abandonnés à l'air libre, ne semblent généralement pas s'effleurir ; mais, si l'air est parfaitement sec, ou mieux si l'on opère dans le vide sec, on peut assez rapidement en provoquer l'efflorescence. La poussière jaune que l'on obtient ainsi retient d'autant moins d'eau que l'expérience a été plus longtemps prolongée, et l'on arrive bientôt à constater que la perte qu'elle subit lorsqu'on la chauffe au rouge est extrêmement faible : sa composition diffère donc d'aussi peu qu'on voudra de celle du chromate de soude anhydre, comme celle qui provient des cristaux à 10HO ; mais elle se distingue de cette dernière par une propriété remarquable : c'est que, amenée au contact d'une solution sursaturée très-concentrée de chromate de soude, elle provoque immédiatement la formation des cristaux $\text{NaO} \cdot \text{CrO}_3 \cdot 4\text{HO}$, identiques à ceux dont elle provient. J'ai fait voir (*Comptes rendus*, t. LXXVIII, p. 283) que le sulfate de soude $\text{NaOSO}_3 \cdot 7\text{HO}$, amené à perdre par efflorescence, à la température ordinaire, la presque totalité des éléments de l'eau qu'il contient, donnait lieu, dans les solutions sursaturées concentrées, à la production de cristaux dont la composition et la forme étaient identiques à celles qu'ils avaient avant l'efflorescence. C'est une analogie de plus à ajouter à celles que j'ai signalées plus haut. Elle est, du reste, aussi complète que possible, car le contact d'une parcelle de chromate de soude rendu anhydre par la chaleur produit sur la solution sursaturée concentrée des effets différents de ceux qu'on observe avec les sels effleuris. Ainsi,

tandis que la poussière provenant du chromate de soude à 4HO produit immédiatement des cristaux de même composition et de même forme, le chromate anhydre obtenu par l'action de la chaleur semble rester pendant quelque temps inactif, et ce n'est que plus tard qu'il se couvre de pointes cristallines de l'hydrate à 4HO.

J'estime qu'il n'y a pas plus ici que dans le cas du sulfate de soude lieu d'admettre l'existence de trois variétés isomériques du chromate de soude anhydre : celle qui résulte de l'action de la chaleur et celles qu'on obtient en soumettant à l'efflorescence les cristaux des deux hydrates. On peut en effet, comme je l'ai déjà fait remarquer à propos du sulfate de soude, supposer qu'il reste dans les hydrates effleuris une parcelle de l'hydrate primitif, laquelle, si petite qu'on la suppose, suffit pour provoquer la cristallisation. Et du reste, si l'on n'admet pas qu'une parcelle de ce genre persiste dans le sel effleuri, on pourrait se représenter les choses peut-être plus exactement en considérant d'une manière générale une parcelle d'un hydrate cristallisé comme formant un édifice, d'une forme déterminée, où les éléments de l'eau occuperaient une place inconnue sans doute, mais qu'ils abandonneraient pendant l'efflorescence sans que le reste de l'édifice fût modifié. Au contact d'un liquide qui lui rendrait les éléments de l'eau, la parcelle se compléterait en reprenant sa forme initiale. On s'expliquerait facilement ainsi comment il se fait que la forme et la composition des hydrates obtenus sont toujours les mêmes que celles des cristaux primitifs.

5° *Analogies que présentent les solutions sursaturées de sulfate et de chromate de soude.* — On voit par ce qui précède que les propriétés du chromate de soude sont analogues à celles du sulfate de soude, avec cette différence que, dans les circonstances où les solutions sursaturées de sulfate de soude abandonnent des cristaux à 7HO, celles de chromate de soude donnent l'hydrate $\text{NaO} \cdot \text{CrO}_3 \cdot 4\text{HO}$; mais, dans l'un comme dans l'autre cas, le liquide au sein duquel se sont développés ces cristaux constitue une solution sursaturée où l'on peut faire naître des cristaux à 10HO par le contact, soit du sulfate de soude à 10HO, soit du chromate de soude isomorphe.

On pourra donc répéter avec les solutions sursaturées de chromate de soude toutes les expériences par lesquelles j'ai établi que la cristallisation subite des solutions sursaturées de sulfate de soude, main-

tenues entre des limites déterminées de température, est due à des parcelles de sulfate de soude effleuré ou non, qui existent normalement dans l'air des lieux habités et même de la campagne, et qui se déposent sur la surface des corps à la manière des poussières solides, et les résultats que l'on obtiendra seront identiques à ceux que donnent les solutions de sulfate de soude. J'ai reconnu que toutes les dispositions expérimentales indiquées dans mon premier Mémoire, et qui permettent de garder inaltérées les solutions sursaturées de sulfate de soude dans des vases ouverts, mais préservés des poussières atmosphériques, conviennent également pour conserver les solutions sursaturées de chromate de soude, et aussi que, dans toutes les circonstances où la solution sursaturée de sulfate de soude cristallise, celle de chromate de soude cristallise également, pourvu que la température soit inférieure à 23 degrés, point de fusion des cristaux à 10HO que l'on veut produire.

Je ne crois pas utile de donner le détail de tous ces essais, dont on aura une idée exacte en se reportant à mon premier Mémoire ; je me contenterai de faire remarquer qu'il convient dans toutes ces expériences, à cause de la grande solubilité et de la fusibilité facile des cristaux à 10 équivalents d'eau, d'opérer à une température extérieure qui ne dépasse pas 10 à 12 degrés, si l'on veut que le dépôt cristallin soit considérable ; à moins qu'on ne fasse usage d'une solution obtenue en chauffant les cristaux à 10HO avec une quantité d'eau extrêmement petite.

J'ajouterai que j'ai essayé sur cette solution les 276 substances dont j'avais recherché l'action sur la solution sursaturée de sulfate de soude, et, de plus, 24 autres dont on trouvera la liste plus loin, de manière à porter à 300 le nombre de ces produits de laboratoire. J'ai reconnu que le contact de tous ces corps, à l'exception du chromate de soude à 10HO, était impuissant à provoquer la cristallisation de la solution sursaturée de chromate de soude, lorsqu'ils ne contenaient pas des parcelles de sulfate de soude à 10HO. Il est arrivé dans ces essais, comme dans ceux auxquels j'avais soumis les solutions de sulfate de soude, que le contact de plusieurs corps a paru déterminer la cristallisation ; dans ce cas, si les corps étaient insolubles dans l'eau, ils perdaient leur action par un simple lavage à l'eau distillée ; si, au contraire, ils étaient solubles dans l'eau, on les rendait facilement inactifs en les faisant cris-

talliser après addition d'une petite quantité d'un sel de baryte, pour les débarrasser de toute trace de sulfate de soude. On peut donc conclure de toutes ces expériences que, pour le chromate de soude comme pour le sulfate de soude, la seule substance qui provoque la cristallisation des solutions sursaturées, c'est un cristal de même composition et de même forme que ceux que l'on veut y produire ou un cristal rigoureusement isomorphe.

DEUXIÈME PARTIE.

GÉNÉRALISATION DES RÉSULTATS PRÉCÉDENTS.

Préparation des solutions sursaturées.

Les solutions sursaturées des diverses substances ne s'obtiennent pas toutes avec la même facilité. Ainsi, tandis qu'on prépare aisément celles de sulfate, de chromate, d'acétate et d'hyposulfite de soude, d'azotate de chaux, d'alun, etc., en ajoutant des quantités convenables d'eau à un poids déterminé de sel, portant le liquide à l'ébullition et laissant refroidir à la température ordinaire, on ne réussit à conserver à l'état de sursaturation certaines autres solutions qu'à la condition de les maintenir à une température supérieure à une certaine limite, qui est plus ou moins élevée au-dessus de la température ordinaire; c'est ce qui arrive avec les solutions sursaturées d'acétate de plomb, de phosphate de soude, etc., qui se prennent en masse lorsqu'elles sont amenées à une température inférieure à 10 degrés; il est aussi des solutions qui ne peuvent retenir qu'un faible excès de la matière dissoute: telles sont les solutions d'azotate de plomb, de bichromate de potasse, de ferrocyanure de potassium. Il convient donc d'opérer de manières différentes suivant la nature du corps soumis à l'expérience. Dans le cas le plus défavorable, c'est-à-dire lorsque la solution concentrée paraît abandonner immédiatement des cristaux en se refroidissant, voici comment on réussit souvent à observer la sursatu-

ration : on laisse séjourner pendant quelque temps un grand excès de la substance au contact du dissolvant ; on filtre avec soin la solution saturée que l'on amène au fond d'un ballon très-propre ; on chauffe alors de manière à chasser une petite quantité du dissolvant et l'on a soin en même temps de donner au ballon un mouvement de gyration pour empêcher la projection et la formation de cristaux sur ses parois. On abandonne ensuite le ballon à un refroidissement lent, pendant lequel on en maintient le col dans une direction horizontale, pour empêcher la chute accidentelle de poussières cristallines jusque dans le liquide ; et, lorsqu'il a repris la température initiale en tous ses points, il arrive souvent qu'il ne s'est pas déposé de cristaux : on en conclut que la solution est susceptible de sursaturation à la température de l'expérience, et l'on s'en assure en introduisant dans le liquide, à l'extrémité d'une tige effilée, une quantité très-petite de poussière cristalline de la substance qui produit des cristaux dont on peut suivre l'accroissement.

La méthode qui consiste à évaporer sans changement de température une solution saturée ne peut être employée fructueusement que si l'évaporation a lieu à l'abri des poussières de l'air. On peut déterminer cette évaporation en refroidissant un récipient qui communique avec le vase contenant le liquide ; mais il faut éviter tout renouvellement de gaz à la surface de la solution, ou bien ne laisser arriver jusqu'au liquide que de l'air tamisé dans un tube rempli de coton qui arrête les germes cristallins que l'on dissémine toujours dans le laboratoire, quelque soin qu'on apporte aux expériences ; il faut de plus que l'évaporation soit extrêmement lente, car l'émission de la vapeur par la surface du liquide produit le double effet de concentrer beaucoup la solution dans la couche superficielle et de lui emprunter une grande quantité de chaleur ; il pourra donc arriver, dans le cas d'une évaporation rapide, que la cristallisation commence et se propage dans toute la masse si un seul point de la surface se trouve amené à une température inférieure à celle où cesse la sursaturation. C'est pour cette raison que la sursaturation des corps dissous dans les liquides très-volatils est plus facile à réaliser dans des vases où la surface libre du liquide est très-petite, dans des ballons de verre soufflés à l'extrémité de tubes étroits et entièrement remplis, par exemple, que

dans des vases qui présentent à l'air une surface considérable, sur laquelle un courant d'air pourra produire un refroidissement local suffisant pour déterminer la cristallisation.

Il est un autre procédé préconisé par M. Lecoq de Boisbaudran et qui consiste à mélanger deux solutions capables de donner une solution sursaturée, résultant de l'échange des éléments mis en présence. C'est ainsi qu'en mêlant une solution de chlorure de calcium avec une solution de sulfate de soude suffisamment concentrée, on obtient un liquide qui ne précipite pas spontanément du sulfate de chaux, bien que, par le contact d'une parcelle de cette substance, on puisse en déterminer un dépôt abondant. L'étude de pareils mélanges est certainement de nature à éclairer la formation d'un grand nombre de précipités, mais il faut se garder de les assimiler complètement aux solutions d'une substance déterminée et unique dans un dissolvant tel que l'eau : le phénomène est plus complexe ; il est clair, en effet, que le mélange considéré ci-dessus, par exemple, est un liquide mixte contenant les chlorures de calcium et de sodium et les sulfates de soude et de chaux en proportions qui correspondent, suivant une loi qui n'est pas encore connue, aux quantités relatives des deux solutions mises en présence. On peut du reste soutenir, car la preuve du contraire est difficile à donner, que l'intervention d'un germe cristallin modifie l'équilibre de ce système mixte en déterminant la production de l'un des éléments en quantité différente de celle qui préexistait dans le liquide. L'étude des solutions sursaturées obtenues de cette manière dépend donc d'un plus grand nombre d'éléments que celle des solutions d'une substance unique mise en présence d'un seul dissolvant ; aussi n'envisagerons-nous d'abord que ces dernières solutions.

Généralité du phénomène de la sursaturation.

A l'époque où j'ai fait connaître les premiers résultats de mes expériences sur les solutions sursaturées, 28 substances avaient été signalées par divers savants comme jouissant de la propriété de donner des solutions aqueuses sursaturées : ce sont les sulfates de soude, de magnésie, de fer et l'alun, mentionnés sous ce rapport dans les Traités de Chimie

de la fin du siècle dernier ⁽¹⁾; le carbonate, le phosphate et le borate de soude signalés par Gay-Lussac ⁽²⁾; l'azotate d'argent par Thénard ⁽³⁾; les azotates de chaux et de cuivre, l'acétate de plomb par Fischer ⁽⁴⁾; le chlorure de calcium et le sulfate de cuivre par Coxe ⁽⁵⁾; le bisulfate de potasse par Green ⁽⁶⁾; l'hyposulfite de soude par Heeren ⁽⁷⁾; l'azotate et l'oxalate d'ammoniaque, le bichromate de potasse, le sulfate d'ammoniaque et de magnésie, le sulfate de zinc, le chlorure de baryum, le cyanoferrure de potassium, le tartrate de soude et de potasse, le tartrate d'antimoine et de potasse par Ogden ⁽⁸⁾; l'azotate d'alumine par Mulder ⁽⁹⁾; l'acétate de soude par Gmelin ⁽¹⁰⁾; l'azotate de lithine par Kremers ⁽¹¹⁾; et de plus le séléniate et le tartrate de soude. Le petit nombre de ces corps avait fait regarder le phénomène de la sursaturation comme une particularité curieuse, mais exceptionnelle; en réalité il n'en est pas ainsi, et, en essayant les solutions dans les conditions que j'ai rappelées plus haut, j'ai reconnu qu'on peut obtenir à l'état de sursaturation des substances qu'un examen superficiel ferait considérer comme ne donnant pas de solutions sursaturées. Le tableau suivant comprend, outre les noms des 28 substances signalées plus haut, ceux de 92 corps dont j'ai obtenu le plus facilement des solutions aqueuses sursaturées.

(1) « It happens sometimes, in attempting to crystallize some salts, that although the liquor be duly evaporated, and then allowed to cool it does not crystallize: the whole remains still fluid. This happens only with some of the salts, and only when the saline liquor is allowed to cool slowly and without being disturbed... Glauber's and Epsom salts are those which exhibit it to most advantage. Alum and copper as also do very well. » *Lectures on the elements of Chemistry, delivered in the University of Edinburg*, by the late Joseph Black, now published from his manuscripts by John Robison. Edinburg, t. I^{er}, p. 361; 1803.

(2) *Annales de Chimie*, 1^{re} série, t. LXXXVII, p. 225; 1813.

(3) *Traité de Chimie*, t. II, p. 316; 1814.

(4) *Journal de Schweigger*, t. XII, p. 187; 1814.

(5) *Observations on Crystallization*; THOMSON, *Annals of Philosophy*, t. VI, p. 101; 1815.

(6) *Gilbert's Annalen*, t. LXX, p. 320; 1822.

(7) *Poggendorff's Annalen*, t. VII, p. 55; 1826.

(8) *Observations on saline Crystallization* (*New Edinburgh Philosophical Journal*, t. XIII, p. 309; 1832).

(9) *Journal für praktische Chemie*, t. XVI, p. 293; 1839.

(10) GMELIN, *Handbuch der Chemie*, t. I, p. 11 de l'édition anglaise.

(11) *Poggendorff's Annalen*, t. XCII, p. 520; 1854.

Substances dont on obtient facilement des solutions aqueuses sursaturées.

Acétates de baryte, de cadmium, de cobalt, de magnésie, de manganèse, de plomb, de soude, de strontiane, de zinc.
 Biacétates d'ammoniaque, de potasse.
 Azotates d'alumine, d'ammoniaque, d'argent, de cadmium, de chaux, de cobalt, de cuivre, de fer, de lithine, de magnésie, de manganèse, de nickel, de strontiane, d'urane, de zinc.
 Azotites de plomb, de potasse.
 Arséniate d'ammoniaque, de potasse, de soude.
 Benzoates d'ammoniaque, de potasse.
 Borates d'ammoniaque, de soude.
 Bromures de cadmium, de calcium.
 Carbonate de soude.
 Chlorates d'argent, de baryte, de chaux, de soude, de strontiane.
 Chlorures d'antimoine, de baryum, de cadmium, de calcium, de cobalt, d'étain, de fer, de magnésium, de manganèse, de nickel; sesquichlorure de fer; bichlorure de cuivre.
 Citrates d'ammoniaque, de potasse, de soude.
 Chromate de soude; bichromate de potasse.
 Cyanoferrure de potassium.
 Formiates de soude, de strontiane.
 Hydrates de baryte, de strontiane, de chloral.
 Hyposulfites d'ammoniaque, de chaux, de soude.
 Hyposulfate de soude.
 Lactate de soude.
 Molybdate d'ammoniaque.
 Nitroprussiate de potasse.
 Oxalate d'ammoniaque.
 Phosphates d'ammoniaque, d'ammoniaque et soude, de soude.
 Phosphite de soude.
 Pyrophosphate de soude.
 Séléniate de soude.
 Sulfates de cobalt, de cuivre, de fer, de glucine, de magnésie, de manganèse, de nickel, de soude, de zinc; d'ammoniaque et fer, d'ammoniaque et magnésie, de potasse et nickel, de zinc et magnésie; bisulfate de potasse; aluns d'ammoniaque, de potasse, de soude, de thallium, de chrome, de fer.
 Sulfite de soude; bisulfite d'ammoniaque.
 Sulfhydrate de sulfure de potassium, de sodium.
 Sulfo-antimoniate de soude.
 Sulfovinates de baryte, de soude.
 Tartrates d'ammoniaque, de soude; d'antimoine et ammoniaque, d'antimoine et potasse, de soude et ammoniaque, de soude et potasse, de soude et thallium.
 Paratartrate neutre de potasse.
 Acides citrique, paratartrique.
 Sucres de lait, de canne; mannite.

On voit, en parcourant ce tableau, que la plupart des substances dont les solutions s'observent le plus facilement à l'état de sursaturation sont des corps qui peuvent donner un ou plusieurs hydrates cristallisés; mais cette remarque n'a rien d'absolu, car l'azotate d'argent et le bichromate de potasse par exemple, connus depuis très-longtemps pour donner des solutions sursaturées, cristallisent à l'état anhydre. Il en est de même du chlorate de soude, du formiate de strontiane.

Les substances dont il est facile d'obtenir des solutions sursaturées sont trop nombreuses pour qu'il y ait lieu de signaler en détail toutes les particularités qu'elles présentent : je me bornerai à l'examen d'un petit nombre, sur lesquelles je généraliserai les résultats obtenus sur le sulfate, le chromate et l'acétate de soude; je les choisirai de manière que leur étude caractérise les divers cas que l'on rencontre le plus fréquemment, et j'insisterai principalement sur les propriétés générales que présentent leurs solutions.

I. — Expériences sur les solutions analogues à celles de sulfate de soude.

Généralisation des résultats obtenus avec le sulfate de soude.

Le carbonate de soude, l'hyposulfite de soude, l'azotate de chaux, le sulfate de magnésie, l'alun et l'acétate de plomb sont des substances dont il est très-facile de préparer des solutions sursaturées, et elles se prêtent aussi aisément que l'acétate de soude à toutes les expériences que j'ai décrites précédemment : je vais sommairement indiquer les résultats auxquels m'a conduit leur étude.

1° *Leurs solutions sursaturées se conservent indéfiniment, entre certaines limites de température, dans des vases où elles n'ont pas le contact de l'air extérieur.* — Les expériences qui établissent ce résultat sont identiques à celles que j'ai fait connaître dans mon premier Mémoire : je crois inutile d'en exposer les détails.

2° *L'air ordinaire, lorsqu'il provoque la cristallisation, agit sur ces solutions sursaturées par un corps solide qu'il tient en suspension.* — Les solutions d'alun sont les seules qui cristallisent dans un vase largement ouvert; les autres peuvent être abandonnées à l'air libre pendant

des mois entiers sans que la cristallisation se produise ; il suffit pour cela de ne point laisser de parcelle solide de la substance dissoute sur les parois des vases et d'éviter d'en disséminer dans le voisinage.

3° *Le corps solide qui provoque la cristallisation de ces solutions sursaturées devient inactif à partir d'une température déterminée, toujours la même pour la même substance.* — On détermine avec précision cette température au moyen d'un thermomètre dont le réservoir recouvert d'une couche très-mince de la substance est introduit au centre d'un flacon plein d'air. On chauffe ce flacon à l'aide d'un bain-marie maintenu à une température constante, et, lorsque le thermomètre du flacon indique une température stationnaire depuis dix minutes, on le retire, on abandonne l'appareil au refroidissement jusqu'à ce que le thermomètre soit revenu à la température ambiante, et on laisse tomber dans la solution sursaturée une petite quantité de la matière pulvérulente qui le recouvre ; par une série d'essais de ce genre, à des températures croissantes, on arrive à une température où la substance a perdu son efficacité, on rapproche alors les températures des essais et l'on resserre enfin le point cherché entre deux températures peu différentes.

On trouve ainsi que la substance qui détermine la cristallisation devient inactive :

| | | | | |
|----------------------------------|-------|-------|----|-----------------|
| Pour le carbonate de soude..... | entre | 36,7 | et | 37 ⁰ |
| Pour l'hyposulfite de soude..... | entre | 48,9 | et | 50,3 |
| Pour l'azotate de chaux..... | entre | 41,5 | et | 42,3 |
| Pour l'acétate de soude..... | entre | 57,2 | et | 58,7 (1) |
| Pour le sulfate de magnésie..... | entre | 64,1 | et | 64,3 |
| Pour l'alun..... | entre | 97,3 | et | 98 |
| Pour l'acétate de plomb..... | entre | 188,8 | et | 189,7 |

4° *Le corps solide qui fait cristalliser chaque solution sursaturée est soluble dans l'eau.* — On s'en assure en lavant à l'eau des corps solides dont le contact provoque la cristallisation et qui deviennent inactifs, ou en faisant passer à travers une couche d'eau distillée les gaz qui ont cette propriété : c'est ainsi que l'air des habitations, qui fait générale-

(1) C'est par erreur que, dans mon premier Mémoire (*Annales de l'École Normale*, 1^{re} série, t. III, p. 206), j'ai indiqué les températures de 77°,2 et 77°,9 comme limites entre lesquelles est comprise celle où les cristaux d'acétate de soude ordinaire deviennent inactifs.

ment cristalliser l'alun, devient inactif lorsqu'il est lavé dans l'appareil décrit dans le tome III des *Annales de l'École Normale*, 1^{re} série, p. 186.

5° *La substance pulvérulente qui fait cristalliser la solution sursaturée perd sa propriété quand elle a séjourné pendant quelque temps dans une atmosphère saturée d'humidité; elle ne la reprend pas dans l'air sec, sauf dans le cas de l'acétate de plomb et de l'alun.* — C'est ce que l'on constate aisément pour le carbonate et l'hyposulfite de soude, l'azotate de chaux et le sulfate de magnésie. Une couche très-mince de ces substances, étalée sur une baguette de verre et qui provoquait la cristallisation, devient inactive lorsqu'elle est restée un jour ou deux dans l'atmosphère humide d'un flacon contenant une couche d'eau : dans cet état, la baguette, placée ensuite dans un autre flacon dont l'air est desséché par l'acide sulfurique, ne redevient pas active, bien qu'elle soit couverte de la poussière sèche de la substance.

Pour ce qui concerne l'acétate de plomb, la poussière n'en devient inactive qu'après un séjour dans une atmosphère saturée d'humidité entre 10 et 20 degrés, prolongé pendant plusieurs jours; mais elle redevient active lorsqu'on l'introduit dans l'air sec.

Dans le cas de l'alun, le séjour dans l'air humide n'enlève pas la propriété de faire cristalliser même après plus d'un mois.

6° *Action de l'alcool sur le corps solide qui fait cristalliser.* — La substance qui fait cristalliser les solutions sursaturées de carbonate et d'hyposulfite de soude, de sulfate de magnésie et d'alun est insoluble dans l'alcool ordinaire, même après plusieurs jours de contact; celle qui produit la cristallisation des solutions d'azotate de chaux et d'acétate de plomb est soluble dans l'alcool.

7° *Identité d'action de la chaleur et des dissolvants sur le corps actif et sur les cristaux dont il provoque la formation.* — Il résulte de ce qui précède que la substance qui provoque la cristallisation des solutions sursaturées est un corps solide soluble dans l'eau, mais que ce corps n'est pas le même pour toutes les solutions; car celui qui agit sur l'azotate de chaux et l'acétate de plomb est soluble dans l'alcool, tandis que celui qui agit sur les autres est insoluble dans ce liquide. De plus ce ne doit pas être le même corps qui agit sur ces diverses solutions, puisqu'il devient inactif à des températures toujours les mêmes pour les

solutions de même nature, mais différentes lorsqu'on passe d'une solution à une autre. Enfin la température à laquelle ce corps inconnu n'a plus d'action sur une solution est précisément celle au-dessus de laquelle il faudrait chauffer les cristaux qui se développeraient dans cette solution pour leur enlever la propriété d'en provoquer la cristallisation subite. Ainsi la substance qui fait cristalliser les solutions sursaturées de carbonate de soude devient inactive entre $36^{\circ},7$ et 37 degrés. Or le sel $\text{NaOCO}^2, 10\text{HO}$, chauffé pendant quelque temps au delà de 37 degrés, se déshydrate partiellement; et, revenu à la température ordinaire, il n'a plus la propriété de provoquer dans les solutions sursaturées la formation des cristaux primitifs.

Nous avons vu aussi que la substance qui fait cristalliser les solutions d'hyposulfite de soude cesse d'agir lorsqu'elle a été portée à une température comprise entre $48^{\circ},9$ et $50^{\circ},3$. Or, si l'on chauffe les cristaux $\text{NaOS}^2\text{O}^2, 5\text{HO}$ à partir de $48^{\circ},9$, ils fondent et donnent, par refroidissement, un liquide surfondu qui ne se solidifie pas spontanément à la température ordinaire et qui n'a pas la propriété de faire cristalliser la solution sursaturée d'hyposulfite de soude.

Il en est de même pour ce qui concerne l'azotate de chaux. Le corps solide qui fait cristalliser les solutions sursaturées de cette substance n'agit plus à partir d'une température comprise entre $41^{\circ},5$ et $42^{\circ},3$. Or le sel cristallisé $\text{CaO AzO}^5, 4\text{HO}$ fond à $41^{\circ},9$, reste à l'état de surfusion lorsqu'on le refroidit et n'a alors aucune action sur la solution sursaturée d'azotate de chaux.

Les solutions sursaturées d'acétate de soude ne donnent pas de cristaux du sel ordinaire au contact de poussières primitivement actives qui ont été chauffées entre $57^{\circ},2$ et $58^{\circ},7$. Or l'acétate de soude $\text{C}^4\text{H}^3\text{NaO}^4, 6\text{HO}$ fond à $58^{\circ},7$ et reste surfondu après refroidissement même jusqu'à zéro, n'ayant plus alors la propriété de provoquer dans les solutions sursaturées la formation des cristaux du sel ordinaire.

En ce qui concerne le sulfate de magnésie, les cristaux $\text{MgOSO}^3, 7\text{HO}$ se déshydratent partiellement à partir de $64^{\circ},3$; ils forment alors un sel qui n'a plus la propriété de produire dans les solutions sursaturées de cette substance des cristaux $\text{MgOSO}^3, 7\text{HO}$.

L'alun se comporte de la même manière : il fond à 91 degrés et se déshydrate lorsqu'on le chauffe au delà de 98 degrés, et le résidu, après

refroidissement jusqu'à la température ordinaire, ne provoque plus la formation des cristaux octaédriques d'alun.

Enfin l'acétate de plomb $C^4H^3PbO^4, 3HO$ donne lieu à des observations analogues : chauffé à $57^{\circ}, 2$, il fond et donne par refroidissement un liquide qui peut se maintenir à l'état de surfusion jusqu'à $26^{\circ}, 7$, mais qui cristallise au-dessous de cette température avec sa forme et sa composition primitives. Il agit alors sur la solution sursaturée comme avant d'avoir été chauffé; mais, si l'on élève sa température à 190 degrés, il se déshydrate, se transforme en acétate de plomb anhydre, dont le point de fusion est vers 198 degrés : il a perdu alors toute action sur la solution sursaturée.

Il y a donc coïncidence entre les diverses températures où la substance primitivement active perd son efficacité et celles où les cristaux, de la nature de ceux que l'on produit dans les solutions sursaturées, se transforment en composés moins hydratés ou bien deviennent liquides s'ils sont susceptibles de rester surfondus à la température ordinaire. On est naturellement, d'après cela, conduit à supposer que le corps susceptible de provoquer la cristallisation d'une solution sursaturée n'est autre chose qu'une parcelle de la nature des cristaux qui se produisent dans la solution. Cette manière de voir est confirmée par la propriété qu'ont un certain nombre de ces substances de devenir inactives dans l'air humide et de ne pas redevenir actives dans l'air sec. En effet, dans une atmosphère saturée d'humidité, elles condensent de la vapeur d'eau qui les dissout, et elles sont alors sans action sur la solution sursaturée; exposées ensuite à l'air sec, elles s'évaporent; mais, au lieu de donner des cristaux identiques à ceux qui prennent naissance lors de la cristallisation subite des solutions sursaturées, elles abandonnent, lorsqu'elles sont à un certain degré de concentration, des cristaux d'un hydrate dont la composition et la forme sont différentes, et qui sont impuissants à provoquer la cristallisation subite des solutions avec production du sel le plus hydraté.

Quant à l'acétate de plomb, après avoir condensé assez de vapeur d'eau pour se dissoudre, il donne, par évaporation dans une atmosphère sèche, une substance active : cela tient à ce que, dans ces circonstances, il reproduit l'hydrate $C^4H^3PbO^4, 3HO$.

Enfin l'alun ne perd pas sa propriété dans l'air humide, par la raison

qu'il ne condense pas assez de vapeur d'eau pour se dissoudre entièrement, même après un séjour de plus d'un mois, à la température ordinaire, dans une atmosphère saturée d'humidité.

8° *Essai de 300 corps solides sur les solutions sursaturées précédentes.*

— Pour qu'on soit en droit d'affirmer qu'il y a identité entre le corps qui détermine la production des cristaux et ces cristaux eux-mêmes, il faut établir qu'aucune autre substance de composition ou de forme différentes ne jouit de la même propriété. Dans le but de rechercher s'il en est ainsi, j'ai essayé sur les solutions, sursaturées l'action des 276 produits de laboratoire dont j'avais fait antérieurement l'essai sur les solutions de sulfate et d'acétate de soude et dont j'ai donné la liste dans mon premier Mémoire, et de plus les 24 corps solides suivants, de manière à porter à 300 le nombre des substances différentes employées :

| | | |
|------------------------|-------------------------|------------------------------------|
| Acide iodique. | Charbon. | Pyrotartrate de plomb. |
| Acide camphorique. | Cinchonine. | Succinate de fer. |
| Azotate de magnésie. | Cyanate de potasse. | Succinate de plomb. |
| Azotate d'urée. | Cyanure de potassium. | Succinate de soude. |
| Benzoate d'ammoniaque. | Malate de plomb. | Sulfate de quinine. |
| Benzoate de chaux. | Morphine. | Tartrate de baryte. |
| Benzoate de fer. | Oxamide. | Tartrate de fer. |
| Bleu de Prusse. | Perchlorate de potasse. | Tartrate de soude et d'ammoniaque. |

Pour effectuer chacun de ces essais, je prélevais quelques parcelles du corps solide au moyen d'un long fil de verre préalablement lavé, conservé à l'abri des poussières du laboratoire et qui ne servait qu'une fois; j'amenais immédiatement l'extrémité du fil dans un tube incliné contenant la solution sursaturée, et je déposais la substance à la surface du liquide. A ce point de l'opération, il se présente une cause d'erreur: si la solution sursaturée a été bouillie dans le tube et abandonnée au refroidissement, la vapeur d'eau condensée sur les parois du tube descend peu à peu jusqu'à la surface libre du liquide et la recouvre d'une couche très-mince d'eau distillée qui ne se mélange que très-lentement avec la solution sous-jacente, de sorte que cette région superficielle ne constitue nullement une solution sursaturée. Alors il peut se produire, au contact d'un corps actif, de deux choses l'une: ou bien ce corps introduit reste dans cette couche non saturée, et il n'y

produit aucun effet, ou bien il descend dans la solution et, comme il s'entoure, en traversant la région superficielle, d'une gaine d'eau distillée, ou d'une solution étendue, il peut rester très-longtemps, vu la lenteur de la diffusion, avant d'être entouré d'une solution sursaturée susceptible de cristalliser. On évite très-facilement ces deux inconvénients en agitant au préalable la solution sursaturée froide de manière à faire disparaître cette couche superficielle.

Voici quel a été le résultat de ces essais sur les diverses solutions :

a. Carbonate de soude. Les seules substances dont le contact a déterminé la cristallisation ont été, outre le carbonate de soude, le borate, l'iodate et le phosphate de soude; mais elles devinrent inactives après avoir été purifiées par une nouvelle cristallisation.

b. Hyposulfite de soude. Ce corps est le seul qui ait fait cristalliser sa solution sursaturée.

c. Sulfate de magnésie. Le carbonate et le phosphate ammoniaco-magnésien sont les seules substances qui, avec les sulfates de la série magnésienne, aient déterminé la cristallisation; mais, après purification, elles sont devenues inactives, et il n'est resté que les sulfates de zinc et de nickel à 7HO isomorphes du sulfate de magnésie, qui aient produit dans la solution sursaturée de cette substance des cristaux $MgOSO^3, 7HO$.

J'ai fait par comparaison l'essai de 60 échantillons prélevés dans les bocaux d'une pharmacie, et j'en ai trouvé 22 qui provoquaient la cristallisation. De ces derniers 14 étaient des produits de laboratoire déjà essayés et trouvés inactifs. Je purifiai ceux qui étaient insolubles par des lavages à l'eau distillée et les autres par une nouvelle cristallisation, et ils devinrent sans action sur la solution sursaturée. Les huit autres étaient des poudres d'iris, de rose, de valériane, d'ipécacuanha, la résine jalap, l'arrow-root, le lupulin. Ces corps lavés, puis séchés sur un filtre à la température ordinaire, perdirent toute action sur la solution sursaturée de sulfate de magnésie: ils la devaient évidemment aux parcelles de cette substance qui avaient été introduites accidentellement dans les bocaux fréquemment ouverts qui contenaient ces diverses poudres.

d. Azotate de chaux. Aucune des 300 substances essayées n'a fait cristalliser cette solution sursaturée, à l'exception d'un cristal d'azotate

de chaux. Les essais sont du reste facilités par cette circonstance que, l'azotate de chaux étant très-hygrométrique, des parcelles de cette substance ne peuvent rester dans l'atmosphère sans condenser la quantité d'eau nécessaire pour les dissoudre et qu'à l'état de dissolution elles peuvent rencontrer la solution sursaturée sans produire aucun effet.

e. Alun. Sur les 300 substances essayées il s'en est trouvé 13 qui ont provoqué la cristallisation de la solution sursaturée d'alun : ce sont les aluns d'ammoniaque, de soude, de thallium, de fer, de chrome, et de plus les produits suivants : sulfates d'alumine, de fer, de mercure, de zinc, sulfate d'ammoniaque et de fer, mannite, bioxyde d'étain, acide tannique. Les deux dernières substances sont insolubles dans l'eau, elles sont devenues inactives après avoir été lavées; j'ai purifié les autres en les dissolvant dans l'eau chaude et laissant cristalliser par refroidissement; puis, pour éviter les poussières de l'air, j'ai prélevé avec une tige de verre très-fine quelques cristaux au sein même du liquide, et je les ai introduits dans une solution sursaturée d'alun qui n'a plus cristallisé. Il n'y a donc que les divers aluns qui produisent la cristallisation de la solution sursaturée d'alun de potasse.

f. Acétate de plomb. La solution sursaturée de cette substance n'a cristallisé qu'au contact de cristaux des acétates de baryte ($C^4H^3BaO^4, 3HO$) et de plomb ($C^4H^3HO^4, 3HO$) qui sont isomorphes. L'acétate de baryte anhydre et le sel à un seul équivalent d'eau étaient, du reste, inactifs.

Ainsi les 1800 essais dont je viens d'indiquer les résultats conduisent, de même que les expériences précédentes, à cette conclusion que *la cristallisation de ces solutions n'est produite que par le contact d'un cristal identique à ceux qui se forment pendant la cristallisation subite ou isomorphe avec eux.*

9° *Présence de l'alun dans l'air.* — Les solutions sursaturées précédentes, à l'exception de celles d'alun, présentent un caractère qui se rencontre aussi dans un certain nombre d'autres : c'est que, si on les expose dans des vases ouverts en des lieux où l'on n'a pas à dessein disséminé des parcelles cristallines, elles se conservent pour ainsi dire indéfiniment sans cristalliser. Ainsi des solutions sursaturées d'hyposulfite de soude et d'azotate de chaux sont restées plus d'un an exposées, dans des ballons dont le col était vertical, aux poussières atmosphériques et ont été

transvasées plusieurs fois à l'air libre sans cesser d'être liquides. Ce qui met un terme à l'expérience, c'est, ou bien que les solutions étant hygrométriques, comme celles d'azotate de chaux, absorbent peu à peu la vapeur d'eau de l'atmosphère et finissent par n'être plus sursaturées, ou bien qu'elles s'évaporent à siccité, comme les solutions de sulfate de magnésie, et qu'elles arrivent par l'évaporation au degré de concentration où la sursaturation cesse d'être possible.

Lorsqu'il s'agit des solutions sursaturées d'alun, au contraire, on constate que, dans les lieux habités, la cristallisation ne tarde pas à se produire dans les mêmes circonstances et avec les mêmes particularités que dans le cas du sulfate de soude, et il est facile de mettre en évidence, par les mêmes expériences que pour le sulfate de soude, la présence de l'alun dans l'air. Ainsi le passage d'un courant d'air dans la solution la fait cristalliser; mais, tandis que dans l'intérieur des habitations il suffit le plus souvent de quelques bulles d'air pour déterminer le phénomène avec le sulfate de soude, il est nécessaire d'employer plusieurs litres d'air dans le cas de l'alun, et il en faut un très-grand nombre si l'on réalise la même expérience à la campagne et en plein air. L'alun se rencontre donc bien moins fréquemment à la campagne que dans les villes. J'ai du reste constaté que, dans un endroit isolé, des ballons ouverts contenant une solution sursaturée d'alun, dont le col était maintenu verticalement, étaient restés sans cristalliser, exposés pendant plus d'un mois aux poussières atmosphériques.

On n'éprouvera aucune difficulté à admettre la présence de l'alun dans l'atmosphère des lieux habités, si l'on réfléchit aux opérations industrielles nombreuses dans lesquelles on emploie cette substance et particulièrement au rôle important qu'elle joue dans la teinture d'un grand nombre de tissus.

Il est, du reste, une particularité propre à l'alun et qui doit retarder l'entraînement de ce corps par les dissolvants : c'est la résistance remarquable qu'il présente aux lavages à l'eau. Ainsi, tandis qu'une baguette de verre couverte de sulfate, d'acétate, de carbonate et d'hyposulfite de soude, de sulfate de magnésie, d'azotate de chaux, d'acétate de plomb, perd en quelques secondes, au contact de l'eau, la propriété de faire cristalliser les solutions sursaturées de ces substances, il faut un temps relativement très-considérable pour enlever l'alun d'une ba-

guette qui en a été imprégnée, et ce n'est qu'après un séjour de plusieurs heures dans l'eau froide ou de quelques minutes dans l'eau bouillante qu'on lui enlève la couche adhérente et invisible qui suffisait pour provoquer la cristallisation de la solution sursaturée. C'est à cause de cette adhérence de l'alun pour les corps solides que l'étude des solutions sursaturées d'alun présente, plus que celle des solutions sursaturées d'autres substances, les résultats les plus discordants aux observateurs inexpérimentés.

10° *Insuffisance d'une action mécanique pour déterminer la solidification.* — Toutes les solutions étudiées plus haut supportent, sans produire les cristaux les plus hydratés, les mouvements vibratoires, les secousses et l'agitation avec des corps solides. On peut même déterminer au sein de ces liquides, comme je l'ai fait voir déjà pour le sulfate de soude, la rupture d'une lame batavique sans provoquer la cristallisation ; on n'obtient pas plus d'effet lorsqu'on produit en un point du liquide un choc très-violent, par exemple en mettant quelques gouttes de la solution sursaturée sur une enclume et la frappant violemment avec une pointe d'acier très-aiguë. Les actions mécaniques sont donc insuffisantes pour provoquer le dépôt des cristaux les plus hydratés, même lorsqu'on opère dans le voisinage de la température qui est la limite inférieure de la sursaturation. Mais il peut se faire, comme nous le verrons plus loin, qu'une action mécanique produise avec les mêmes substances, au sein de solutions concentrées, un dépôt cristallin ; dans ce cas, les cristaux obtenus sont moins hydratés et le liquide sursaturé se trouve, par rapport à ces nouveaux hydrates, dans les conditions qui caractérisent une seconde classe de solutions sursaturées dont je vais indiquer les principales propriétés.

II. — Expériences sur les solutions sursaturées analogues aux corps surfondus.

1° *Caractère distinctif de ces solutions.* — Dans une Note relative aux phénomènes de surfusion (1), j'ai démontré que les liquides surfondus,

(1) *Comptes rendus*, t. LXIII, p. 843 ; 12 novembre 1866.

considérés entre des limites déterminées de température, ne peuvent se solidifier que de deux manières : 1° par le contact d'une parcelle identique au corps solidifié et dans le même état que lui, ou isomorphe rigoureusement. C'est ainsi que le phosphore surfondu ne se solidifie pas au contact du phosphore rouge; 2° par une action mécanique telle que le frottement de deux corps solides au sein du liquide : ainsi le frottement d'une tige de verre contre la paroi d'un tube contenant du phosphore surfondu fait naître au point frotté une parcelle solide et la solidification se propage en un clin d'œil dans toute la masse liquide.

Cette dernière propriété distingue nettement les corps surfondus des solutions sursaturées que j'ai étudiées ci-dessus, lesquelles résistent aux actions mécaniques les plus violentes. L'examen d'autres substances m'a conduit à reconnaître qu'il en est un certain nombre qui se comportent comme les corps susceptibles de surfusion; je signalerai spécialement, lorsque l'on opère aux températures supérieures à 15 ou 20 degrés, l'azotite de potasse, l'azotate d'ammoniaque, l'arséniate d'ammoniaque, le biacétate de potasse, le borate d'ammoniaque, le bromure et le chlorure de calcium, le protochlorure de fer, le chlorure de magnésium, l'hydrate de chloral, le phosphate d'ammoniaque et le phosphate de soude. On peut facilement mettre en évidence cette propriété en versant sur une lame de verre une solution convenablement sursaturée de chlorure de calcium à la température ambiante, de manière à couvrir la lame d'une couche de liquide; on frotte ensuite avec une tige de laiton la lame de verre, et le lieu des points frottés se couvre aussitôt d'une traînée de cristaux qui s'allongent ensuite de manière à envahir la totalité du liquide.

La nature de l'action mécanique qui détermine la cristallisation paraît analogue à celle qui produit le dégagement des bulles de gaz des solutions gazeuses sursaturées et que j'ai étudiées dans un Mémoire précédent. On constate facilement ses effets à la condition d'éliminer l'influence des parcelles de même nature que la substance dissoute dont le contact suffit pour déterminer la cristallisation, en opérant, par exemple, sur des dissolutions de substances hygrométriques, telles que le bromure et le chlorure de calcium, etc. J'ai reconnu que, toutes choses égales d'ailleurs, l'efficacité de cette action est d'autant plus

grande que la solution est plus sursaturée; ainsi, lorsqu'elle est très-concentrée, il suffit du plus léger frottement pour amener la cristallisation, tandis que, dans les solutions faiblement sursaturées, des frictions réitérées et bien plus vives sont quelquefois sans efficacité. De plus, dans une même solution, la manière de produire l'action mécanique a une grande influence sur le résultat; ainsi, tandis qu'une pression très-énergique sera sans effet, un frottement de la nature de ceux qui mettent les corps en vibration produira immédiatement la cristallisation. Enfin la nature des corps frottants n'est pas indifférente; on constate, en effet, dans le cas des solutions sursaturées de chlorure de calcium, que le frottement d'une pointe de diamant, qui coupe le verre, est moins efficace que celui d'une tige de laiton, qui ne raye pas cette substance.

Ces résultats permettent de comprendre comment il arrive que l'on détermine la précipitation de certains composés cristallins, en l'absence de germes de même forme, non pas, comme on le croit communément, par l'agitation du liquide, mais par le frottement au sein de la solution actuellement sursaturée de deux corps solides l'un sur l'autre, par exemple d'une baguette de verre contre les parois du vase qui contient le liquide.

2° *Étude des solutions sursaturées de biacétate de potasse et de phosphate de soude, analogues aux corps surfondus.* — Les propriétés de ces solutions sursaturées présentent les plus grandes analogies avec celles des solutions précédemment étudiées, comme cela résulte de l'étude des solutions de biacétate de potasse et de phosphate de soude, que j'ai soumises à toutes les expériences qui avaient été réalisées sur les solutions de la première classe. J'ai reconnu que, indépendamment de l'action mécanique, elles cristallisent sous l'influence d'un corps solide soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool pour ce qui concerne les solutions de biacétate de potasse, insoluble dans ce liquide lorsqu'on opère sur les solutions de phosphate de soude, perdant cette propriété au delà de 275 degrés dans le cas du biacétate de potasse et entre 36 et 38°,8 dans celui du phosphate de soude. Or on sait que ces deux corps sont solubles dans l'eau, que le biacétate de potasse est soluble dans l'alcool, qui ne dissout pas le phosphate de soude; de plus, on reconnaît que le biacétate de potasse chauffé en vase fermé à une

température qui n'est pas inférieure à 275 degrés et le phosphate de soude qui a été chauffé entre 36 et 38°,8 perdent la propriété de faire cristalliser leurs solutions sursaturées respectives; on est ainsi conduit à admettre que la cristallisation subite de ces deux solutions sursaturées doit être attribuée au contact de parcelles solides de ces deux substances, et cette conclusion se trouve confirmée par l'essai de divers produits sur ces solutions. J'ai, en effet, touché la solution sursaturée de biacétate de potasse avec les trois cents substances qui avaient servi à l'étude des solutions précédentes, et une seule, autre que le biacétate de potasse, a provoqué la cristallisation : l'acétate neutre de potasse. Mais, en purifiant cette substance, et la faisant cristalliser d'une solution concentrée, et prélevant les cristaux au sein du liquide, je les ai trouvés inactifs.

Les mêmes substances, essayées sur la solution sursaturée de phosphate de soude, m'ont donné les résultats suivants : onze firent cristalliser la solution; une seule, insoluble dans l'eau, le chromate d'argent, devint inactive après lavage à l'eau chaude; les dix autres étaient :

| | |
|---------------------------------------|------------------------|
| Phosphate ammoniaco-sodique, | Hyposulfite de soude, |
| » de fer, | Sulfate de cuivre, |
| » de magnésie, | Acétate de strontiane, |
| Pyrophosphate de soude, | Benzoate de soude, |
| Tartrate d'antimoine et d'ammoniaque, | Acide pyrogallique. |

Purifiées par cristallisation dans l'eau distillée, elles perdirent absolument toute action sur la solution sursaturée.

Ainsi les solutions sursaturées de biacétate de potasse et de phosphate de soude se comportent comme les autres, à la réserve de l'influence qu'exerce sur elles une action mécanique.

Nous indiquerons plus loin les particularités que présentent les solutions sursaturées de cette espèce lorsqu'on les amène à être extrêmement concentrées.

TROISIÈME PARTIE.

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DES SOLUTIONS SURSATURÉES.

I. — Dégagement de chaleur par la cristallisation.

Le dégagement de chaleur qui accompagne toujours la solidification des corps se manifeste avec une intensité remarquable lorsqu'on fait cristalliser certaines substances dont les chaleurs de fusion et de diffusion sont considérables. On peut le mettre en évidence par quelques expériences de cours; je citerai, par exemple, la suivante : on se sert d'un ballon de verre d'un demi-litre de capacité, qu'on remplit aux deux tiers d'hyposulfite de soude cristallisé, auquel on ajoute une très-petite quantité d'eau; on fait fondre le sel en promenant le liquide sur les parois du ballon, de manière à n'y laisser aucune parcelle saline à l'état solide. On chauffe le liquide vers 100 degrés et, au moment où on le retire du feu, on y introduit un long tube de verre mince de 8 à 10 millimètres de diamètre, fermé à son extrémité inférieure et fixé dans le bouchon qui ferme le col du ballon. Ce même bouchon est également traversé par un fil métallique dont l'extrémité inférieure est immergée dans le liquide. L'appareil, abandonné à lui-même, se refroidit très-lentement; aussi est-il nécessaire de préparer l'expérience plusieurs heures avant de déterminer la cristallisation. Le liquide étant revenu à la température ordinaire, on verse de l'éther dans le tube jusqu'à ce que son niveau dépasse de quelques millimètres le niveau de la solution. On retire alors le fil métallique, on touche avec son extrémité un cristal d'hyposulfite de soude ordinaire et on le remet en place. Sitôt que la solution est touchée par l'extrémité du fil, la cristallisation se produit et se propage jusqu'à solidification complète du liquide; en même temps, le tube reçoit assez de chaleur pour que l'éther soit amené à l'ébullition. Alors il peut arriver, si le tube a été convenablement lavé au préalable, qu'il y ait un retard de l'ébullition et qu'on n'observe aucune bulle dans la masse liquide; on fait cesser ce retard en y laissant tomber un fragment d'un corps poreux, tel que du bioxyde de manganèse ou de la mousse

de platine, qui amène l'atmosphère gazeuse nécessaire pour provoquer l'ébullition : il se produit alors une projection d'une partie du liquide et le reste bout d'une manière très-apparente et en donnant assez de vapeur d'éther pour qu'on puisse l'enflammer à l'orifice du tube. Il est clair que, si l'on a introduit d'avance le bioxyde de manganèse dans le tube, il n'y a pas de retard de l'ébullition, et ce phénomène présente la plus parfaite régularité.

On peut aussi manifester l'élévation de température par un phénomène de fusion : il suffit pour cela de remplacer l'éther par des cristaux d'acide phénique, qui fondent à 37 degrés s'ils ne contiennent pas d'eau, et à une température plus basse s'ils en contiennent une quantité même très-petite.

Dans cette expérience, si la solution est préparée comme je l'ai indiqué, la température peut s'élever de 9 degrés jusqu'au delà de 48 degrés, et, comme la masse cristalline conduit très-mal la chaleur, un thermomètre introduit au centre du ballon ne baisse qu'avec beaucoup de lenteur.

Cette élévation de température est, du reste, d'autant moindre que la solution est plus étendue. Elle est naturellement très-variable avec la nature de la substance dissoute.

II. — Rapidité de la cristallisation.

On sait que la cristallisation, une fois commencée, envahit peu à peu toute la masse liquide. Cette masse étant homogène, le développement des cristaux s'effectuerait avec une vitesse uniforme dans toutes les directions sans les perturbations apportées au phénomène par le dégagement de chaleur. En réalité, les cristaux grandissent inégalement vite dans des directions différentes. On conçoit en effet que, si la cristallisation se propage d'un point du liquide vers un autre situé plus bas, les cristaux qui se produisent de haut en bas échauffent le milieu environnant ; mais le liquide sous-jacent n'éprouve qu'une variation de température extrêmement faible, par suite de la mauvaise conductibilité du liquide : les cristaux s'allongent donc dans une solution qui s'échauffe, mais ils pénètrent dans une solution froide, et par suite leur allongement n'est pas beaucoup ralenti. Au contraire, lorsque la cristal-

lisation se propage de bas en haut, la solution s'échauffe au contact des cristaux, s'élève à travers le liquide supérieur qui s'échauffe en même temps : il en résulte que la cristallisation doit être notablement ralentie, car les cristaux s'avancent vers un liquide plus chaud que dans le cas précédent, même en supposant, bien entendu, que le mouvement ascendant du liquide n'ait pas troublé le phénomène en entraînant des cristaux détachés de la masse principale. Il résulte de là que, si l'on provoque la cristallisation au centre d'une masse liquide, elle se propagera plus vite de haut en bas que de bas en haut, de sorte que, si le liquide est immobile, le lieu des points où aboutiront au même instant les extrémités cristallines formera autour de la verticale un solide de révolution dont la section sera une courbe allongée vers le bas et aplatie vers le haut, et cette forme devra être d'autant plus prononcée que la cristallisation sera plus avancée. On peut suivre les particularités de ce phénomène de la manière suivante : on remplit un grand ballon, jusqu'à la naissance du col, d'une solution sursaturée chaude d'hyposulfite de soude, d'azotate de chaux, etc. ; on y introduit un tube capillaire à parois épaisses ouvert aux deux bouts et retenu par le bouchon du ballon, suivant l'axe du col maintenu verticalement, et on l'enfonce jusqu'à ce que son extrémité arrive au centre du ballon : le liquide s'élève dans ce tube et l'on abandonne le tout au refroidissement. La solution étant à la température ambiante, on provoque la cristallisation dans le tube capillaire en y introduisant une parcelle cristalline à l'extrémité d'un fil très-fin. La cristallisation se propage dans le tube, arrive à son extrémité, envahit alors le liquide du ballon à partir du centre et l'on voit se développer une masse cristalline qui présente les apparences indiquées plus haut, avec une déformation qui tient à la réfraction de la lumière par le liquide du ballon (1)

(1) On peut observer, dans l'exécution de cette expérience avec l'hyposulfite de soude, un résultat remarquable si l'on a effilé l'extrémité du tube en un conduit très-capillaire. Dans ce cas, il n'arrive par son orifice inférieur qu'un seul cristal dans la masse liquide et il y grossit à vue d'œil de manière à prendre des dimensions énormes qui ne sont limitées que par les parois du ballon. On constate facilement, pendant l'accroissement rapide de ce cristal, que ses diverses parties ne grandissent pas de manière à donner un solide semblable à lui-même ; les arêtes du cristal se forment d'abord et ce n'est qu'ultérieurement que des faces planes viennent les relier les unes aux autres.

Il résulte de là que, pour étudier la vitesse de cristallisation des solutions sursaturées, il faut les renfermer dans des tubes étroits, mauvais conducteurs de la chaleur, et déterminer le phénomène à partir du haut. On trouve ainsi :

1° Que, pour des solutions identiques, la vitesse avec laquelle se propage la cristallisation augmente à mesure que la température extérieure est plus basse; 2° que pour des solutions de même nature, mais de concentration différente, cette vitesse augmente avec la concentration; 3° enfin les solutions différentes ont sous ce rapport un coefficient spécial.

Il est clair que si, au lieu de maintenir le liquide immobile, on lui communique un mouvement quelconque, on disséminera dans toute la masse les cristaux déjà formés, et le phénomène de la cristallisation se trouvera souvent considérablement accéléré : c'est ainsi, par exemple, qu'une solution sursaturée concentrée d'alun, d'hyposulfite de soude ou d'acétate de soude se solidifie presque entièrement pendant le temps très-court employé à communiquer au liquide un mouvement de gyration, de sorte qu'on peut immédiatement retourner le vase qui le contient sans qu'il tombe une goutte de liquide.

Un effet de ce genre se produit spontanément dans les solutions assez fluides pour que les mouvements des couches liquides, échauffées autour d'un cristal en voie de formation, ne soient pas gênés : ces couches plus légères, poussées de bas en haut, entraînent des parcelles cristallisées qui propagent en chemin la cristallisation.

Dans les liquides très-visqueux, au contraire, les choses se passent autrement, et la cristallisation est quelquefois si lente qu'il faut plusieurs jours pour que la couche cristalline ait quelques centimètres d'épaisseur. Il est facile de se rendre compte de cette particularité : considérons un germe cristallin introduit en un point de la masse liquide : il grossit immédiatement aux dépens de la couche qui l'entoure et qui abandonne à l'état solide une certaine quantité de la matière dissoute, jusqu'à ce que cette couche ne soit plus sursaturée à la température qui résulte du dégagement de la chaleur de fusion et de diffusion. Il s'établit donc une sorte d'équilibre transitoire, et l'accroissement des cristaux ne devient possible qu'à la condition qu'il y ait ou abaissement de la température ou renouvellement du liquide autour du noyau

solidifié. Or le liquide est mauvais conducteur de la chaleur : ce n'est donc que très-lentement que la couche ambiante peut perdre de la chaleur, et d'un autre côté, cette couche appauvrie et échauffée ne peut, à cause de la viscosité du liquide, s'élever facilement à travers la masse pour être remplacée par une autre plus riche et plus froide. Il résulte de là que l'accroissement des cristaux n'aura lieu que par le fait du refroidissement de la masse liquide ambiante et par suite d'un échange du solide dissous qui s'effectuera, sous l'influence d'un phénomène de diffusion, entre la couche liquide chaude et le milieu sursaturé qui l'entourne. Mais la propagation du corps dissous par diffusion est extrêmement lente ⁽¹⁾; aussi les cristaux ne peuvent-ils s'accroître que très-lentement. C'est ce qu'on observe, par exemple, dans les solutions concentrées de sucre, d'acide citrique, etc. On se trouve, du reste, alors dans les conditions les plus favorables pour obtenir des cristaux très-limpides et très-nets, qui ont à la longue des dimensions considérables; car la substance dissoute se porte, en se séparant de la solution, sur le cristal déjà formé.

On peut artificiellement provoquer les mêmes résultats dans les solutions qui ne sont pas assez visqueuses pour les produire naturellement : il suffit d'introduire dans la solution des corps solides inertes qui empêchent le mélange des couches liquides, dans lesquelles la cristallisation produit des variations locales de température qui détermineraient des courants au sein de la solution.

On s'explique de la même manière la production de cristaux très-volumineux dans des liquides où se trouvent disséminées des quantités plus ou moins grandes de matières solides.

Du reste, tous ces effets disparaissent si l'on agite le liquide au contact de germes cristallins et l'on obtient, en quelques minutes, dans une solution sursaturée de sucre par exemple, la séparation de presque tout l'excédant de matière dissoute qui, abandonnée à elle-même, aurait mis plusieurs jours à se déposer.

(1) J'ai reconnu qu'il peut s'écouler *plusieurs mois* avant que, dans certaines solutions visqueuses surmontées d'une couche d'eau distillée, la substance dissoute ait cheminé par diffusion à travers une couche d'eau de quelques centimètres de hauteur, la température ambiante étant maintenue constante.

III. — Effets des variations de température sur les solutions sursaturées.

A. — PRODUCTION DE SELS MOINS HYDRATÉS.

Lorsqu'on fait subir à la plupart des solutions sursaturées concentrées un abaissement de température suffisant, elles abandonnent des cristaux transparents qui, le plus souvent, se déposent aussi rapidement que ceux qui se produisent pendant la cristallisation subite des solutions sursaturées ordinaires. Cette circonstance a fréquemment occasionné des méprises; car, pour n'avoir pas déterminé avec assez d'exactitude le degré de concentration des solutions sur lesquelles ils opéraient, certains observateurs ont cru reconnaître et ont annoncé d'une manière générale la production spontanée et rapide de cristaux, dans des solutions sursaturées qui en réalité n'abandonnent jamais spontanément que des cristaux d'un autre hydrate, à la condition toutefois que ces solutions sursaturées aient été amenées à un degré de concentration très-avancé. Dans ce cas, les cristaux déposés sont baignés par un liquide assez riche encore en matière saline pour former une solution sursaturée, et ils sont constitués par un sel moins hydraté que celui qui résulte de la cristallisation du liquide restant.

Un grand nombre de solutions sursaturées très-concentrées se comportent de cette manière; mais la détermination du degré d'hydratation des cristaux qui se déposent au sein de solutions restant sursaturées présente quelques difficultés, car ces cristaux sont imprégnés d'une quantité relativement considérable d'eau mère, qui est une solution concentrée du sel employé. Or, sitôt qu'on expose ces cristaux à l'air libre, sans prendre de précautions minutieuses pour les garantir du contact des parcelles cristallines du sel le plus hydraté, que l'on a disséminées dans le laboratoire, le liquide dont ils sont imprégnés cristallise et l'on n'a plus qu'un mélange de l'hydrate initial avec l'hydrate ordinaire qui vient de se produire. Si l'on analyse ce mélange cristallin, on trouve naturellement qu'il contient d'autant plus d'eau qu'il restait plus d'eau mère interposée. Il est donc indispensable d'empêcher la cristallisation de l'eau mère au moment où l'on cherche à

l'éliminer. A cet effet, voici comment on peut procéder : on prépare le ballon dans lequel on produit les cristaux dont il s'agit, on le lave extérieurement pour enlever les parcelles cristallines qui pourraient s'y trouver et on le transporte humide dans un endroit éloigné du laboratoire. Quand l'hydrate est déposé, on décante le liquide et l'on fait ensuite passer les cristaux avec l'eau mère dont ils sont imprégnés entre des doubles de papier buvard que l'on a chauffés préalablement à une température supérieure à celle où le sel devient anhydre, afin d'éliminer l'influence d'une parcelle active qui s'y trouverait. Les feuilles de papier doivent être assez abondantes pour que le liquide soit absorbé avant d'arriver aux feuilles extérieures; on soumet alors le tout à la presse, et l'on obtient ainsi une masse que l'on soumet à une nouvelle compression entre de nouveaux papiers : elle ne contient plus alors que des traces d'eaux mères. Si l'on négligeait les précautions indiquées, le liquide expulsé cristalliserait subitement, et la cristallisation se propagerait dans la masse non encore comprimée et qui ne serait alors qu'un mélange en proportions variables de deux hydrates différents.

La plupart des hydrates qui se déposent dans les solutions sursaturées concentrées n'avaient pas été signalés ou bien avaient été considérés comme étant le sel anhydre. J'en citerai quelques exemples choisis parmi les sels dont les solutions ont été étudiées dans ce Mémoire.

1° *Acétate de soude*. — Lorsqu'on met dans un ballon de verre des cristaux d'acétate de soude ordinaire, $C^4H^3NaO^4 + 6HO$, additionnés de quelques gouttes d'eau, et qu'on les chauffe de manière à les fondre, puis à amener le liquide à l'ébullition et à chasser une certaine partie de l'eau de cristallisation, si l'on abandonne le ballon au refroidissement en préservant le liquide qu'il contient contre la chute de parcelles d'acétate de soude, il se dépose des cristaux feutrés qui peu à peu finissent par envahir la totalité de la masse liquide, laquelle paraît alors complètement solidifiée si l'on a poussé la concentration assez loin. En réalité, il reste entre ces aiguilles cristallines une certaine quantité d'un liquide visqueux constituant une solution sursaturée et qui est naturellement d'autant plus abondante que la concentration a été poussée moins loin. Vient-on à toucher ce liquide avec une parcelle d'acétate de soude à $6HO$, immédiatement le liquide cristallise avec dégagement de chaleur et peu à peu la cristallisation s'avance jusqu'à

la masse de cristaux précédemment déposés, qui de translucide devient d'un blanc opaque. On peut réaliser avec un ballon plein de cette substance les mêmes expériences que j'ai indiquées avec une solution saturée d'hyposulfite de soude, c'est-à-dire fondre de l'acide phénique et faire bouillir de l'éther, puisque la température peut monter de 16°,5 à 57°,5, et l'expérience présente un intérêt de plus, car le dégagement de chaleur se produit au sein d'une masse qui paraît déjà complètement solidifiée. En réalité, les cristaux de l'hydrate déposé, bien qu'occupant tout le volume de la solution, n'en constituent qu'une partie, qui n'est le plus souvent en poids que le $\frac{1}{3}$ de la masse totale. Leur composition, déterminée avec les précautions que j'ai rappelées plus haut, correspond à la formule $C^4H^3NaO^4, 3HO$, avec une erreur qui ne dépasse pas $\frac{1}{150}$ de la quantité d'eau mesurée. Si la solution est moins concentrée, il peut se faire que les cristaux à 3HO ne se déposent pas spontanément de la solution sursaturée. C'est ce qui arrive, par exemple, à une température inférieure à 16 degrés pour une solution formée de cristaux d'acétate de soude dissous dans moins de $\frac{1}{10}$ de leur poids d'eau; dans ce cas, en y introduisant un cristal de cet hydrate, on peut faire naître une certaine quantité de ces cristaux dans un liquide assez riche en acétate de soude pour constituer une solution sursaturée capable de donner, au contact d'un cristal de l'hydrate ordinaire, une abondante cristallisation d'acétate de soude à 6HO.

On produit donc à volonté dans le même liquide et à la même température des cristaux de l'un ou l'autre des deux hydrates. Si l'on introduit dans le même liquide des cristaux d'acétate de soude anhydre, ils ne produisent d'abord aucun effet; mais peu à peu ils s'hydratent en donnant le sel à 3HO, qui finit par envahir tout le liquide.

2° *Carbonate de soude.* — Si l'on additionne de quelques gouttes d'eau des cristaux de carbonate de soude, $NaOCO^2, 10HO$, et qu'on chauffe à l'ébullition, puis qu'on laisse refroidir, on observe que, pendant le refroidissement à une température supérieure à 10 degrés, il se dépose très-lentement des aiguilles cristallines sur les grains de carbonate anhydre restés dans le liquide. Si l'on a mis assez d'eau ou chauffé assez lentement pour ne pas laisser un excès de sel anhydre, le liquide reste sursaturé; mais on peut y faire naître les mêmes cristaux que précédemment, en prélevant avec une baguette quelques-uns de ces cristaux et

les semant dans la solution. Leur développement est toujours lent, et, lorsqu'il a cessé, ils se trouvent baignés dans l'un et l'autre cas par un liquide que l'on peut encore considérer comme une solution sursaturée par rapport à l'hydrate à 10 HO. Vient-on, en effet, à semer dans ce liquide un cristal de cet hydrate, il s'y développe très-rapidement et toute la masse devient solide, en même temps que le dépôt précédent devient plus blanc. Ce dépôt est constitué par des cristaux dont la composition correspond à la formule $\text{NaOCO}^2, 7\text{HO}$. Ils ont été signalés pour la première fois et étudiés avec soin par Lœwel (1).

3° *Azotate de chaux*. — On réalise avec cette substance des expériences analogues aux précédentes : à cet effet, on met dans un ballon de verre des cristaux de l'azotate de chaux ordinaire $\text{CaOAzO}^5, 4\text{HO}$, on chauffe le sel qui entre en fusion, et l'on amène le liquide à l'ébullition. On continue à chauffer jusqu'à ce qu'on ait chassé une faible partie de l'eau de cristallisation, puis on abandonne le ballon au refroidissement. Le liquide constitue alors une solution sursaturée très-concentrée, dans laquelle il naît spontanément des cristaux si la température descend dans le voisinage de la température de fusion de la glace. Si la température ambiante n'est pas assez basse pour que ces cristaux prennent naissance spontanément, la solution peut être cependant amenée à rester liquide, bien qu'elle contienne assez peu d'eau pour pouvoir être considérée comme sursaturée par rapport au sel le moins hydraté : dans ce cas, comme pour les solutions d'acétate et de carbonate de soude, on fait naître cet hydrate en introduisant dans la solution un cristal d'une opération antérieure ; la cristallisation est alors très-rapide si la solution est froide et très-concentrée ; elle est, au contraire, lente si l'on introduit le cristal dans la solution lorsqu'elle est encore assez chaude pour n'être pas sursaturée. Les cristaux qui se déposent dans ces circonstances sont baignés d'une eau mère dans laquelle on peut faire naître des cristaux de l'hydrate $\text{CaOAzO}^5, 4\text{HO}$. Après les avoir débarrassés de cette eau mère, ce qui est relativement facile, à cause de la fusibilité de l'hydrate ordinaire, qui se liquéfie à $41^{\circ},9$, j'ai trouvé que leur composition correspond à la formule $\text{CaOAzO}^5, 3\text{HO}$, à $\frac{1}{500}$ près de la quantité d'eau déterminée. Ces cris-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. XXXIII, p. 334.

taux sont les mêmes que ceux qui ont été signalés par Millon (¹), qui les obtenait par évaporation d'une solution concentrée dans le vide sec, et auxquels il avait attribué une composition un peu différente et des propriétés particulières : la moyenne de quatre déterminations, différant de $\frac{1}{60}$, conduisait, en effet, à la formule $\text{CaO AzO}^5 + 3,5 \text{HO}$, avec un écart de $\frac{1}{40}$ en moins. Ce résultat s'explique par les particularités signalées par Millon lui-même. Il avait, en effet, observé que les cristaux exposés à l'air s'hydratent « aux dépens même de l'eau d'hydratation qu'ils contiennent », et qu'il en est de même, à plus forte raison, si l'on essaye de les laver ; ils donnent, dans ce cas, l'azotate ordinaire à 4HO , et cette hydratation est accompagnée d'une élévation notable de température. En réalité, le phénomène qui se produit quand ces cristaux sont exposés, non pas à l'air libre, mais au contact de parcelles de l'hydrate ordinaire, n'est pas la fixation d'une certaine quantité d'eau, mais la cristallisation de l'eau mère interposée, qui constitue une solution sursaturée capable, en se solidifiant, de dégager une grande quantité de chaleur. Si l'on n'a pas pris les précautions que j'ai indiquées pour éliminer cette eau mère, et que l'on détermine le degré d'hydratation des cristaux qui en sont imprégnés, on trouve, comme cela est arrivé à Millon, une composition intermédiaire entre celle des cristaux ordinaires à 4HO et celle de l'hydrate précédemment déposé à 3HO , composition qui le plus souvent diffère peu de la moyenne $3,5\text{HO}$. On ne peut donc pas légitimement, d'après cela, s'autoriser de la production de cet azotate de chaux hydraté pour confirmer l'hypothèse de l'existence d'un acide azotique dont la composition serait $\text{AzO}^5 + 4,5\text{HO}$, capable de donner avec la chaux $\text{AzO}^5 + \text{CaO} + 3,5\text{HO}$, puisque le sel hydraté n'a pas, en réalité, la composition supposée par Millon.

4° *Hyposulfite de soude*. — Cette substance est une de celles qui se prêtent le plus facilement au dépôt d'un sel moins hydraté que le sel ordinaire. On introduit dans un ballon des cristaux $\text{NaOS}^2\text{O}^2, 5\text{HO}$ et l'on chauffe, après avoir mouillé les cristaux de quelques gouttes d'eau pour éviter une action trop brusque du foyer, qui les décomposerait aux points de contact avec le ballon. On les fond, on amène le liquide à l'ébullition et l'on chasse l'eau ajoutée et une quantité d'eau d'hydrata-

(¹) *Recherches sur l'acide nitrique* (Ann. de Chimie et de Physique, 3^e série, t. VI, p. 90).

tion plus ou moins grande. Si l'on en a peu chassé, le liquide, abandonné au refroidissement à la température ordinaire, ne donne pas de cristaux spontanément; si, au contraire, on a poussé l'ébullition jusqu'à l'apparition d'une pellicule solide à la surface, il se produit, pendant le refroidissement, des cristaux particuliers. Quelques-uns de ces cristaux, introduits dans le liquide précédent, y font naître des cristaux semblables, qui peuvent, si la concentration est convenable, envahir toute la masse liquide, laquelle paraîtra entièrement cristallisée. En réalité, dans l'un et l'autre cas, ces cristaux emprisonnent une quantité considérable d'une solution sursaturée capable de donner des cristaux ordinaires à 5HO, sitôt qu'ils en auront été touchés, et de dégager une quantité considérable de chaleur, comme j'ai eu occasion de l'indiquer antérieurement. On peut donc répéter avec l'hyposulfite de soude les mêmes expériences qu'avec l'acétate de soude. Si la solution est de l'hyposulfite de soude ordinaire fondu et amené à la température de 5 à 15 degrés, on produit à volonté des cristaux de l'un ou de l'autre des deux hydrates en y introduisant une parcelle de ces cristaux; et, dans le cas où l'on a semé d'abord le sel moins hydraté et qu'on l'a laissé se déposer complètement, si l'on sème ensuite le sel ordinaire, on observe un dégagement intense de chaleur dans un milieu qui est en apparence déjà solidifié. Il arrive souvent alors, si le ballon contient une grande quantité de matière, occupant plus de la moitié de sa capacité, par exemple, qu'au moment où la solidification est complète, l'expansion de la masse, que l'on a fait cristalliser à partir de la surface, provoque la rupture du ballon. Pour ce qui est des cristaux déposés dans les solutions très-concentrées, j'ai déterminé leur composition et trouvé qu'elle est représentée par la formule $\text{NaOS}^2\text{O}^2, 2\text{HO}$.

Le sulfate de magnésie, en solution concentrée, abandonne, par le refroidissement, des cristaux dont la composition, connue depuis longtemps, est représentée par la formule $\text{MgOSO}^3, 6\text{HO}$.

L'alun de potasse donne lieu à des dépôts analogues. J'ai reconnu qu'il en est de même de l'alun d'ammoniaque, de l'alun de thallium, du chlorure de manganèse, de l'arséniate de soude, de l'acétate de baryte, etc.

Parmi les sels dont les solutions sursaturées cristallisent sous l'influence d'une action mécanique, je signalerai le chlorure de calcium, dont les cristaux $\text{CaCl}, 6\text{HO}$, chauffés au delà de leur point de fusion,

refroidis à la température ordinaire, abandonnent, comme l'a indiqué pour la première fois M. E. Lefèvre⁽¹⁾, des cristaux dont la formule est $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{HO}$.

B. — CHANGEMENT PRODUIT DANS LES HYDRATES DÉPOSÉS AU SEIN DES SOLUTIONS SURSATURÉES CONCENTRÉES PAR LA CRISTALLISATION DU LIQUIDE AMBIANT.

Dans le cas que nous venons d'envisager, où les solutions sursaturées concentrées abandonnent des cristaux d'un sel moins hydraté que le sel ordinaire en laissant un liquide sursaturé par rapport au sel le plus hydraté, on peut, lorsque la chaleur dégagée par la solidification du premier hydrate s'est dissipée, déterminer la cristallisation de l'autre hydrate, dans la solution ambiante, par le contact d'une parcelle de même composition que cet hydrate. La solution se prend en masse comme à l'ordinaire et en même temps les cristaux de l'autre hydrate, précédemment déposés, deviennent peu à peu blancs et opaques.

J'ai depuis longtemps expliqué ce phénomène en faisant remarquer que les cristaux qui se déposent dans une solution qui reste sursaturée sont toujours plus ou moins imprégnés de ce liquide; il en résulte qu'au moment où cette solution produit, en se solidifiant, des cristaux de composition, de forme et, par suite, d'indice de réfraction différents des premiers, ces cristaux, en même temps qu'ils envahissent le liquide, se développent entre les assises cristallines de l'autre hydrate et les rendent d'autant plus opaques et blancs que la différence entre les indices de réfraction des deux substances est plus grande.

C'est à tort que l'on a quelquefois attribué cette transformation à une action mécanique, telle qu'un choc plus ou moins violent; car ces diverses solutions peuvent être agitées très-vivement avec des fragments de verre ou de corps quelconques et frottées avec des tiges métalliques ou autres, sans que le changement dont il s'agit ait jamais lieu: les cristaux conservent toujours leur aspect primitif.

⁽¹⁾ *Sur la sursaturation du chlorure de calcium* (Comptes rendus, t. LXX, p. 684; 1871). Le travail de M. E. Lefèvre n'est sans doute pas parvenu à la connaissance d'un savant autrichien, M. H.-H. Hammerle, qui a récemment annoncé la découverte du même hydrate dans les *Sitzungsberichte der mathematisch-naturwissenschaftlichen Classe der kaiserlichen Academie der Wissenschaften in Wien*; 1875, juillet, nov. et déc., p. 287 et 667.

Il n'est pas plus exact de supposer que ce changement d'aspect provienne d'une modification isomérique provoquée par le dégagement de chaleur qui accompagne la cristallisation de la solution sursaturée. Si le phénomène dont il s'agit était un effet d'une élévation de température, il serait possible de le produire en chauffant directement les cristaux déposés, et alors on observerait qu'ils commencent par blanchir graduellement et n'éprouvent qu'ultérieurement la fusion ignée. Or il n'en est pas ainsi, par exemple, avec l'azotate de chaux $\text{CaO AzO}^5, 4\text{HO}$. Une solution très-concentrée de cette substance dépose, comme nous l'avons vu, à la température de 10 à 15 degrés, des cristaux $\text{CaO AzO}^5, 3\text{HO}$, moins hydratés, au sein d'un liquide que l'on fait cristalliser par le contact d'une parcelle de $\text{CaO AzO}^5, 4\text{HO}$. Sitôt que ces nouveaux cristaux touchent les anciens, ceux-ci commencent à devenir opaques, et une sorte de tache blanche, née au point touché en premier lieu, s'étend bientôt dans toute la masse. Si l'on chauffe, au contraire, ces cristaux $\text{CaO AzO}^5, 3\text{HO}$ avant d'avoir provoqué la cristallisation du liquide qui les baigne, ils entrent immédiatement en fusion et ne présentent en aucune façon les apparences précédentes. Il en est de même si, après avoir provoqué la formation de l'hydrate à 4 HO dans l'eau mère et avoir observé que les cristaux à 3 HO qui en sont entourés commencent à devenir opaques, on chauffe la région où le phénomène s'est produit : non-seulement les cristaux qui subissent l'action de la chaleur ne blanchissent pas, mais toute la région chauffée entre peu à peu en fusion, et aussitôt l'opacité cesse de se propager et les cristaux non chauffés restent indéfiniment translucides. Le même phénomène se présente avec les solutions sursaturées d'acétate de soude, que l'on peut utiliser pour vérifier facilement les assertions précédentes. A cet effet, on chauffe dans un ballon de l'acétate de soude cristallisé ordinaire $\text{C}^4\text{H}^3\text{NaO}^4, 6\text{HO}$ jusqu'à ce qu'il soit fondu, et l'on chasse un peu d'eau en maintenant l'action du foyer, puis on laisse refroidir. Nous avons vu que pendant le refroidissement, à l'abri des poussières d'acétate de soude, que l'on arrête en couvrant l'orifice du ballon d'un capuchon de papier, il se produit, au sein du liquide, une masse cristalline translucide de l'hydrate $\text{C}^4\text{H}^3\text{NaO}^4, 3\text{HO}$, qui en occupe tout le volume et qui est formée d'aiguilles entrelacées plus ou moins espacées, suivant le degré de

concentration du liquide primitif. Ces cristaux peuvent être agités, frottés, écrasés même contre les parois du ballon avec une tige de fer sans qu'il en résulte le moindre changement dans leur aspect. Si l'on chauffe fortement un point de la masse, les cristaux ne blanchissent pas, ils repassent à l'état liquide : d'où il résulte qu'une action mécanique ou l'influence de la chaleur ne produit aucune transformation particulière de ces cristaux. Vient-on au contraire, après avoir amené le liquide qui les baigne vers le col du ballon pour le mouiller, à le toucher avec un cristal d'acétate de soude ordinaire, aussitôt la cristallisation s'étend à partir du point de contact, le long de la paroi jusqu'au liquide, et, au bout de quelque temps, les cristaux précédemment déposés deviennent peu à peu d'un blanc mat, qui indique la pénétration graduelle des cristaux d'acétate de soude ordinaire à l'intérieur des cristaux précédemment déposés. Il ne peut être question d'un changement isomérique dans ce cas, malgré les assertions qu'on trouve dans les Traités de Chimie les plus récents, puisque la composition des cristaux déposés primitivement correspond à la formule $C^4H^3NaO^4, 3HO$, tandis que les cristaux dont on provoque la formation ont pour composition $C^4H^3NaO^4, 6HO$. Du reste, ici encore on arrête la transformation en chauffant la région occupée par les cristaux de l'hydrate ordinaire de manière à les fondre.

On peut réaliser les mêmes expériences avec les cristaux qui se déposent dans la solution sursaturée très-concentrée d'alun.

Ce qui a pu donner l'idée d'attribuer à une action calorifique le changement d'aspect du sel, c'est ce qui arrive avec les cristaux de sulfate de soude $7HO$, qu'une faible élévation de température au delà de 33 degrés transforme au sein même du liquide en sel anhydre blanc. Mais, même dans le cas du sulfate de soude, ce n'est pas l'élévation de la température qui détermine le phénomène ; en effet, la solidification de la solution sursaturée n'amène jamais la température au delà de 33 degrés et l'expérience prouve que, dans le cas où l'on veut provoquer par la chaleur la transformation des cristaux à $7HO$ transparents en cristaux blancs, on n'arrive à aucun résultat si l'on ne dépasse pas cette température ; au contraire, on dissout les cristaux déposés si on les chauffe suffisamment, tout en maintenant la température au dessous de 33 degrés.

C. — CRISTALLISATION SUBITE DES SOLUTIONS SURSATURÉES PAR REFROIDISSEMENT.

1° *Limite inférieure de la sursaturation des solutions concentrées.* —

Quand on refroidit *lentement* une solution sursaturée, on peut l'amener à un degré de concentration tel que, si un sel moins hydraté que le sel ordinaire est possible, il se produise. Avant qu'il se dépose, il pourra arriver, si l'on évite, par exemple, la présence de sel anhydre, que la solution soit sursaturée plus ou moins par rapport à cet hydrate et donne lieu à une précipitation abondante, au sein d'une eau mère qui constitue une solution sursaturée du sel le plus hydraté. Cette eau mère, soumise à un refroidissement suffisant, donne des cristaux du sel ordinaire.

Si, au contraire, on refroidit *brusquement* la solution, il arrive que, le dépôt du sel le moins hydraté étant toujours très-lent, l'eau mère qui l'entoure et le reste du liquide où il ne s'est encore rien produit soient assez refroidis pour donner en un point un cristal du sel le plus hydraté, lequel se développant très-rapidement a bientôt envahi toute la masse liquide. La température à laquelle se manifeste dans ce cas la cristallisation subite du sel le plus hydraté est toujours supérieure à celle où le même hydrate prend naissance dans les solutions lentement refroidies; car la solution est relativement beaucoup plus concentrée par rapport à cet hydrate que l'eau mère qui entoure les cristaux du sel moins hydraté déposé pendant le refroidissement lent.

Du reste, cette température à laquelle se produit la cristallisation subite des solutions sursaturées varie beaucoup avec les conditions de l'expérience, comme Loewel l'avait observé dans le cas des solutions de carbonate et de sulfate de soude et comme M. de Coppet l'a constaté pour les solutions sursaturées de sulfate de soude.

Cette température est d'ailleurs très-différente pour les diverses substances; ainsi, tandis que certaines solutions, telles que celles d'acétate de soude, contenant 2 de sel pour 1 d'eau, peuvent descendre au-dessous de — 20 degrés sans se prendre en masse, les solutions sursaturées d'alun cristallisent à des températures un peu inférieures ou un peu supérieures à zéro suivant la concentration et les solutions concentrées d'acétate de plomb vers 15 degrés. Pour un certain nombre de solutions,

la sursaturation cesse d'exister à une température plus élevée, de sorte qu'on ne peut l'observer qu'à la condition de maintenir la température ambiante au delà de cette limite.

On peut mettre ces particularités en évidence par quelques expériences de cours : on introduit, par exemple, une solution sursaturée d'acétate de plomb dans un ballon de verre que l'on ferme pour empêcher le contact des poussières, et la solution reste liquide si sa température est supérieure à 15 degrés. Veut-on déterminer la cristallisation du sel, on touche un point du ballon avec un morceau de glace : on voit naître aussitôt, à l'intérieur et en regard du point touché, un cristal qui provoque la cristallisation dans toute la masse liquide. De même, si l'on renferme une solution sursaturée d'alun dans un tube que l'on a effilé à sa partie inférieure et qu'on plonge cette pointe dans quelques gouttes d'un mélange réfrigérant obtenu par la dissolution de l'azotate d'ammoniaque dans l'eau, on y provoque la cristallisation de l'alun qui envahit bientôt tout le reste de la solution, bien qu'elle n'ait pas été directement refroidie.

2° *Production de glace par refroidissement de solutions sursaturées peu concentrées.* — Nous venons de voir que les solutions sursaturées concentrées, convenablement refroidies, abandonnent pour la plupart des cristaux d'un sel moins hydraté au sein d'une eau mère sursaturée par rapport à l'hydrate ordinaire. Lorsqu'on opère sur des solutions des mêmes substances peu concentrées, bien que sursaturées à la température ordinaire, il peut arriver que, par un refroidissement suffisant, on les amène à un degré de concentration de même ordre que celui auquel se trouvaient les solutions concentrées, lorsqu'elles ont abandonné des cristaux du sel moins hydraté; dans ce cas elles abandonnent généralement les cristaux de cet hydrate : c'est ce qu'on observe, par exemple, lorsqu'on refroidit à des températures supérieures à — 16 degrés des solutions d'azotate de chaux ou d'hyposulfite de soude saturées à 20 degrés. Pour d'autres solutions, telles que celles d'acétate de soude, contenant 2 parties de sel à 6HO pour 1 partie d'eau, il n'y a pas production de sel à 3HO, même lorsqu'on abaisse jusqu'à — 20 degrés la température de la solution. En général, dans le cas où le sel est peu soluble à froid, un abaissement de température même considérable est insuffisant pour amener la solution au degré de concentration néces-

saire pour le dépôt du sel moins hydraté, et alors on n'en observe plus la production ; mais un autre phénomène peut se manifester, la séparation de cristaux de glace dans toute la masse liquide. Cette cristallisation de l'eau dans des solutions sursaturées a été signalée depuis longtemps par Lœwel, qui l'avait observée fortuitement dans certaines solutions de sulfate de soude ou d'alun. On peut la produire à volonté dans les solutions d'alun de la manière suivante : on fait une solution saturée d'alun, à 20 degrés, par exemple, et on la chauffe dans un tube un peu au delà, pour dissoudre les parcelles d'alun, qui, pendant le refroidissement, provoqueraient la cristallisation, et, après avoir bouché le tube, on l'introduit dans un mélange réfrigérant à -10 degrés, par exemple : on constate qu'aux points les plus refroidis il se produit des cristaux qui envahissent toute la masse liquide assez vite pour qu'elle semble complètement solidifiée. Ils sont formés par des aiguilles de glace entre lesquelles se trouve retenue la solution sursaturée d'alun. Vient-on à retirer le tube du mélange et à l'amener à une température à peine supérieure à celle de la glace fondante, on voit peu à peu disparaître les cristaux déposés, et la solution redevient complètement limpide. Au contraire, pendant qu'il est dans le mélange réfrigérant, si l'on touche les cristaux avec une parcelle d'alun, l'eau mère interposée cristallise peu à peu, et la masse blanchit de proche en proche si la solution n'est pas trop étendue. Lorsqu'on retire le tube du mélange réfrigérant, on reconnaît que les cristaux primitifs disparaissent à zéro, mais que ceux d'alun persistent. L'expérience réussit parfaitement avec une solution d'un alun quelconque. Avec l'alun de chrome, une solution saturée à froid ou de 30 à 40 degrés est colorée en violet très-peu verdâtre et faiblement teintée si on l'observe dans un tube très-plat. Dans un mélange réfrigérant, le liquide se remplit d'aiguilles blanches, et, si l'on sème alors un cristal d'un alun quelconque, on voit se développer des cristaux manifestement octaédriques qui grandissent lentement et sont d'autant plus abondants que la solution était plus riche en alun ; ils ont une teinte légèrement rosée, qui tranche nettement sur le fond un peu verdâtre, et ils persistent au delà de zéro lorsque les aiguilles de glace ont disparu.

On peut observer des effets analogues avec les solutions de sulfate de soude, mais il faut qu'elles aient été débarrassées par filtration des par-

celles de sulfate anhydre qu'elles pourraient contenir et qui, par un refroidissement qui concentrerait suffisamment la solution, détermineraient la formation de l'hydrate à 7HO. Il faut aussi, dans ce cas, que le refroidissement ne soit pas trop brusque, sinon on obtiendrait immédiatement la cristallisation subite de la solution sursaturée avec formation de cristaux à 10HO. L'expérience réussit très-bien avec une solution saturée à 15 ou 20 degrés. Refroidie à -10 degrés, elle abandonne des aiguilles de glace, fusibles vers la température de la glace fondante. Ces cristaux sont translucides et développés dans tout le liquide; vient-on à les toucher avec une parcelle de sulfate de soude, l'eau mère dont ils sont imprégnés donne des cristaux de sulfate de soude à 10HO, qui rayonnent à partir du point touché et rendent opaque la masse cristalline précédemment déposée.

Il est facile d'observer des phénomènes analogues avec les autres solutions sursaturées, mais il faut pour cela qu'elles présentent un degré de concentration convenable. On peut s'assurer qu'une solution est assez diluée pour donner de la glace par refroidissement en l'amenant à la température où l'on veut opérer et en y introduisant une parcelle de glace. Si la solution est trop concentrée, la glace ne provoque en aucune manière la production d'aiguilles de glace; il y a plus, elle entre en fusion. C'est ce qui arrive pour les solutions d'acétate de soude concentrées contenant, par exemple, 2 parties de sel pour 1 partie d'eau et même celles plus étendues qui ont été saturées à 20 degrés; car ces solutions, mises à -10 degrés au contact d'un morceau de glace, l'amènent à l'état liquide. Il n'en est plus de même si l'on dilue la solution: l'immersion de la glace provoque à la même température la formation d'aiguilles de glace.

Dans les solutions d'hyposulfite de soude, on constate des phénomènes analogues à -10 degrés; les solutions, même peu concentrées, fondent la glace introduite; diluées elles donnent des aiguilles de glace.

Mais toutes les solutions ne se prêtent pas aussi facilement à la congélation d'une partie de l'eau qu'elles contiennent; ainsi, pour les solutions d'azotate de chaux, l'action de la solution sur la glace dégage assez de chaleur pour la fondre, même si la solution est étendue et la température ambiante de -10 degrés.

Les solutions dans lesquelles l'immersion d'un morceau de glace

produit au-dessous de zéro la formation de la glace peuvent donner lieu, par le refroidissement, à la solidification de la plus grande partie de l'eau qu'elles contiennent, et nous venons de voir qu'on peut à volonté produire le phénomène par une dilution convenable du liquide.

IV. — Effet d'une action mécanique sur les solutions sursaturées concentrées.

Nous avons vu précédemment que les solutions sursaturées très-concentrées laissent déposer spontanément, lorsque la concentration atteint une certaine limite, des cristaux d'un sel moins hydraté que le sel ordinaire.

Si l'on ne pousse pas la concentration aussi loin, il arrive, pour un grand nombre de sels, que la solution soit sursaturée même par rapport à cet hydrate et l'on s'en assure en y introduisant une parcelle cristalline du sel moins hydraté, qui se développe seul en quantité d'autant plus abondante que la concentration a été poussée plus loin.

Supposons que dans une solution de ce genre on introduise une tige rigide et qu'on s'en serve pour exercer un frottement un peu vif contre les parois du vase baignées par le liquide, il pourra se faire qu'on détermine la production de cristaux. Cette action mécanique ne fait pas naître ces cristaux dès qu'ils sont possibles : j'ai reconnu que des solutions assez concentrées pour abandonner le sel moins hydraté au contact d'un germe cristallin de même forme résistent aux frottements les plus énergiques lorsque la sursaturation n'est pas très-avancée, tandis qu'un frottement relativement modéré détermine d'autant plus facilement la cristallisation que la concentration du liquide est plus voisine du maximum.

En étudiant la manière dont se comportent les diverses solutions concentrées susceptibles de déposer plusieurs hydrates différents au contact de germes cristallins et qui donnent des cristaux sous l'influence d'une action mécanique, j'ai reconnu que les phénomènes peuvent se rattacher aux trois cas suivants :

1° Il se produit des cristaux du sel le moins hydraté : c'est le cas bien connu présenté par le sulfate de soude dont les solutions sursaturées, limpides et très-concentrées, abandonnent par frottement au-dessous de

8 degrés une abondante cristallisation de l'hydrate à 7HO. Le chromate de soude se comporte de la même manière et ses solutions très-concentrées donnent par frottement, à une température voisine de zéro, des cristaux de l'hydrate à 4HO.

Je dois signaler une cause d'erreur qu'il convient d'éliminer dans l'étude de ce phénomène : il est nécessaire d'opérer sur des solutions limpides n'ayant pas de dépôt de sel anhydre. En effet, le sel anhydre peut, le plus souvent, dans les solutions très-concentrées, faire naître peu à peu des cristaux du sel le moins hydraté, qui grandissent lentement dans un liquide en repos, et si, en frottant une tige rigide sur les parois du vase, on touche ces cristaux, on les dissémine dans toute la masse liquide qui est sursaturée, et l'on provoque ainsi une cristallisation plus rapide, qu'on attribuerait à tort au frottement.

2° Le deuxième cas est celui où il se produit des cristaux du sel le plus hydraté, bien que l'on puisse par le contact d'un cristal faire naître dans la même solution le sel le moins hydraté.

Ce cas se présente, par exemple, avec l'acétate de soude. Pour l'observer, on introduit dans un tube fermé à un bout des cristaux d'acétate de soude ordinaire à 6HO; on chauffe jusqu'à l'ébullition pour éliminer une petite quantité d'eau, puis on refroidit après avoir bouché le tube et on l'agite de temps en temps pour empêcher la formation, par refroidissement superficiel, des cristaux de l'hydrate à 3HO. On obtient ainsi un liquide qui peut être facilement amené à la température de la glace fondante sans cristalliser. Dans ces conditions, il peut donner, sous l'influence d'un germe cristallin, l'un ou l'autre des deux hydrates, et par un refroidissement rapide il produirait spontanément l'hydrate à 3HO; mais vient-on à y introduire une tige rigide, puis à exercer un léger frottement contre les parois, on détermine immédiatement la solidification sur la ligne des points frottés avec d'autant plus de facilité que la concentration du liquide est plus grande. Les cristaux ainsi formés sont ceux de l'acétate de soude ordinaire à 6HO et l'on voit que dans ce cas le liquide se comporte comme si les cristaux d'acétate ordinaire étaient à l'état de surfusion.

3° Le troisième cas, qui est peut-être le plus curieux, est celui que j'ai observé dans les solutions concentrées de chlorure de calcium, qui peuvent donner par frottement d'abord le sel le moins hydraté, puis le

sel le plus hydraté. Voici comment on peut obtenir ce résultat : on fond dans un tube fermé à une extrémité des cristaux de chlorure de calcium à 6HO et l'on amène le liquide à l'ébullition pour chasser une petite quantité d'eau. On bouche l'orifice du tube et on laisse refroidir lentement le liquide en l'agitant de temps en temps pour éviter la production spontanée de cristaux à 4HO qui se formeraient par évaporation à sa surface. On amène ainsi la solution à 15 degrés et, après avoir constaté qu'elle est bien limpide, on y introduit une tige rigide, une longue aiguille d'acier par exemple; on en frotte très-légèrement la pointe sur un point de la paroi baignée par le liquide et l'on voit naître aussitôt des cristaux de chlorure de calcium à 4HO, qui se développent peu à peu avec dégagement de chaleur et envahissent tout le liquide sous forme de longues aiguilles feutrées. On attend que la masse ait repris la température ambiante de 15 degrés et l'on obtient plus rapidement ce résultat en laissant séjourner le tube dans un bain d'eau à cette température. On frotte alors de nouveau un peu vivement le fond du tube en déplaçant l'aiguille, et il se produit immédiatement, le long des points frottés, des cristaux qui grandissent plus vite que les précédents, en dégagant une nouvelle quantité de chaleur, et solidifient bientôt la presque totalité du liquide. C'est le chlorure de calcium à 6HO qui se forme ainsi après l'autre hydrate si la première action mécanique a été très-faible; mais, dans le cas où l'on exerce dès le début une friction énergique, on n'observe que le second phénomène, car les cristaux à 6HO, se développant beaucoup plus rapidement et en plus grande abondance que les autres, masqueraient évidemment leur formation dans le cas où ils auraient commencé à se développer.

V. — Hydrates obtenus par l'évaporation des solutions.

Lorsqu'on abandonne à elle-même, dans une atmosphère sèche et à une température constante, une solution plus ou moins étendue, elle se concentre par évaporation, peut devenir sursaturée, et, lorsqu'elle a atteint un degré suffisant de concentration, elle abandonne des cristaux qui diffèrent par leur composition et leur forme des cristaux ordinaires, mais qui sont le plus souvent identiques à ceux que l'on obtient par un

refroidissement des solutions sursaturées suffisant pour les amener à une concentration égale à celle qui est produite par l'évaporation.

C'est ainsi que la solution de sulfate de soude abandonne, à la température ordinaire, dans l'air sec, des cristaux $\text{NaOSO}^3, 7\text{HO}$; celle de chromate de soude, l'hydrate $\text{NaOCrO}^3, 4\text{HO}$; celle d'hyposulfite de soude, l'hydrate $\text{NaOS}^2\text{O}^2, 2\text{HO}$; celle d'acétate de soude, l'hydrate $\text{C}^4\text{H}^3\text{NaO}^4, 3\text{HO}$; celle d'azotate de chaux, l'hydrate $\text{CaOAzO}^5, 3\text{HO}$; celle de chlorure de calcium, l'hydrate $\text{CaCl}, 4\text{HO}$, etc.

On voit ainsi que, dans ces diverses solutions, les hydrates qui se produisent *spontanément* par évaporation à la température ordinaire des solutions d'une concentration quelconque sont précisément ceux qui se déposent par refroidissement dans les solutions sursaturées très-concentrées : ils sont formés par les hydrates les moins riches en eau. Les cristaux les plus hydratés, au contraire, ne se produisent jamais *spontanément* dans ces solutions, et on ne les obtient par refroidissement des solutions sursaturées qu'autant qu'elles sont soumises à des températures notablement inférieures à celles qui déterminent le dépôt des cristaux les moins hydratés.

Ce résultat me conduit à discuter la valeur d'un passage de l'article HYDRATE du *Dictionnaire de Chimie* ⁽¹⁾, qui a été rédigé d'après un Mémoire de M. Lecoq de Boisbaudran ⁽²⁾ et qui est ainsi conçu :

« Les divers hydrates d'un même sel peuvent cristalliser à la même température, d'une dissolution sursaturée, lorsqu'on y introduit un cristal de l'hydrate que l'on veut obtenir, ou bien un hydrate isomorphe. *Les cristaux obtenus ainsi ne sont stables que quand ils appartiennent à l'hydrate qui cristallise spontanément des solutions à la température donnée. Les cristaux des autres hydrates se détruisent plus ou moins rapidement surtout au contact du précédent.* »

Relativement à ces dernières assertions, je ferai les remarques suivantes :

1° Pour les sels que j'ai étudiés jusqu'ici, et notamment pour les sulfate, chromate, hyposulfite, acétate de soude, l'azotate de chaux et le

⁽¹⁾ WURTZ, *Dictionnaire de Chimie*, t. II, p. 59.

⁽²⁾ *Annales de Chimie et de Physique*, 4^e série, t. XVIII, p. 246.

chlorure de calcium, les cristaux des deux hydrates différents que l'on fait naître dans les solutions de ces sels sont *stables* aux températures où on les produit, c'est-à-dire qu'ils persistent indéfiniment dans les liquides où ils ont pris naissance, sans éprouver aucun changement appréciable de constitution.

2° Lorsqu'on observe une modification dans l'aspect d'un des hydrates déposés, déterminée par le contact des cristaux de l'autre hydrate, ce changement, qui a été considéré comme une destruction, sous cette influence, des cristaux préexistants, n'est autre chose que la cristallisation de la solution sursaturée qui baigne les cristaux déjà déposés⁽¹⁾; ces cristaux pouvant, d'ailleurs, être assez abondants ou assez feutrés pour occuper, en apparence, la totalité de la masse saline et ne changeant d'aspect que par la cristallisation de l'eau mère interposée. Il est du reste impossible que, des divers hydrates d'un même sel, le moins hydraté puisse se transformer en un sel plus hydraté sans addition d'eau. Or nous avons vu que les liquides obtenus en fondant les cristaux de l'hyposulfite de soude à 5HO et de l'acétate de soude à 6HO, par exemple, et chassant une partie de l'eau, abandonnent des cristaux des hydrates $\text{NaOS}^2\text{O}^2\cdot 2\text{HO}$, et $\text{C}^4\text{H}^3\text{NaO}^4\cdot 3\text{HO}$, baignés d'une solution où l'on peut faire naître des cristaux ordinaires, qui ne peuvent évidemment déterminer la transformation de la totalité des cristaux précédents, puisque la quantité d'eau est insuffisante.

Les expériences suivantes résolvent très-nettement la question, en ce qui concerne le chromate de soude : j'ai indiqué précédemment qu'en fondant le chromate de soude à 10HO, amenant le liquide à l'ébullition et le filtrant à chaud, on obtient une solution concentrée qui donne des cristaux de l'hydrate à 4HO dans une eau mère où l'on peut faire naître des cristaux à 10HO qui se développent dans le liquide, en même temps que les cristaux primitifs deviennent opaques et d'un jaune plus clair. Le sel à 4HO n'est fusible qu'à 60 degrés, tandis que l'hydrate à 10HO fond à 23 degrés.

Supposons que, dans une solution sursaturée concentrée, on ait fait naître successivement les deux espèces de cristaux à une température ambiante de 6 degrés par exemple, et qu'on attende, un temps plus ou

(1) Voir page 49.

moins long, que la transformation supposée de l'hydrate à 4HO en hydrate à 10HO soit complète : s'il y a eu réellement transformation, les cristaux primitifs ont dû perdre leur forme et leurs propriétés. Or il est un moyen sûr de le reconnaître : il suffit de chauffer la masse cristalline au delà de 23 degrés : si elle est entièrement transformée en sel à 10HO, elle deviendra liquide. L'expérience conduit à un résultat tout autre : non-seulement il n'y a pas fusion complète, mais on remarque, à mesure qu'on élève la température jusqu'à 23 degrés, que les cristaux à 10HO, produits en dernier lieu, disparaissent seuls pendant que les cristaux à 4HO, qui étaient opacifiés, redeviennent peu à peu transparents, diminuent de volume en se dissolvant partiellement tant que la température s'élève; mais ces cristaux persistent lorsqu'elle a dépassé 23 degrés. Après avoir maintenu quelque temps la température stationnaire au delà de 23 degrés, si l'on refroidit la solution, on reconnaît que les cristaux à 4HO, restés seuls, reprennent peu à peu leurs dimensions primitives en conservant leur transparence et que l'eau mère ambiante redevient sursaturée par rapport à l'hydrate à 10HO que l'on y fait naître de nouveau, si on la touche avec un cristal de cet hydrate. On s'assure du reste que les cristaux qui restaient dans la dissolution après l'élévation de la température ne contiennent plus trace de sel à 10HO, en les introduisant dans une solution sursaturée de sulfate de soude, dont ils ne provoquent pas la cristallisation ni au-dessous ni au-dessus de 23 degrés, tandis que la moindre parcelle de l'hydrate à 10HO déterminerait la prise en masse de cette solution. J'ai recherché de plus si la transformation de l'hydrate à 4HO en sel à 10HO, qui ne se produit pas au bout de peu de temps, comme l'indiquent les expériences précédentes, n'exigerait pas, pour être manifeste, un contact longtemps continué; à cet effet, j'ai disposé cinq tubes contenant des solutions de chromate de soude de concentrations différentes et j'y ai fait naître successivement les deux hydrates, que j'ai abandonnés pendant un mois à des températures qui ont varié de 8 à 15 degrés. Je les ai ensuite portés à des températures supérieures à 23 degrés, que j'ai même élevées jusqu'à 33 degrés; dans chacun des tubes les dépôts de l'hydrate à 10HO ont disparu et les cristaux à 4HO ont diminué en se dissolvant dans le liquide ambiant; mais, après le refroidissement, ils ont occupé dans le tube le même volume qu'au pa-

ravant, au sein d'une eau mère sursaturée par rapport au sel à 10HO. Du reste, ils n'avaient aucune action sur les solutions sursaturées de sulfate de soude.

On peut donc conclure de ces expériences que, même après un contact d'un mois, les cristaux à 4HO ne sont pas détruits par l'hydrate à 10HO, qui ne fait que se développer entre leurs assises cristallines, et ils ne prennent pas la composition de cet hydrate.

On arrive aux mêmes résultats par l'étude des solutions des sels dont les cristaux les moins hydratés peuvent éprouver sans décomposition la fusion aqueuse : je citerai, par exemple, les solutions d'azotate de chaux qui abandonnent l'hydrate à 3HO dans une solution qui est sursaturée par rapport au sel ordinaire à 4HO. Lorsqu'on fait cristalliser cette eau mère, les cristaux primitifs deviennent opalins : vient-on à élever la température au delà de 42 degrés, point de fusion du sel à 4HO, on voit disparaître les cristaux de ce sel ; et, si l'on maintient quelque temps la température constante, pour faire disparaître les dernières traces de cet hydrate, puis qu'on l'abaisse de manière à la ramener au degré initial, on reconnaît que les cristaux à 3HO persistent seuls dans un liquide sursaturé par rapport à l'autre sel à 4HO : il en résulte évidemment que les cristaux à 3HO n'ont été ni détruits ni transformés en l'autre hydrate.

3° Enfin cette prétendue transformation se produit au contact non pas de l'hydrate qui cristallise spontanément des solutions à la température donnée, mais de l'autre hydrate. En effet, j'ai montré que les hydrates qui se produisent spontanément sont les moins riches en eau : tels sont le sulfate de soude à 7HO, le chromate de soude à 4HO, l'hyposulfite de soude à 2HO, etc. ; or, si ces hydrates étaient mis au contact de cristaux plus hydratés, ils ne pourraient leur enlever de l'eau ni en provoquer la transformation.

En résumé, les divers hydrates d'un même sel sont stables à la température où on les fait naître ; ils ne se transforment pas l'un dans l'autre, mais l'eau mère interposée entre les cristaux les moins hydratés peut cristalliser au contact d'un cristal des autres hydrates ; enfin les cristaux produits spontanément sont précisément ceux qui subissent la transformation apparente et non ceux qui la provoquent.

Nous avons vu que l'évaporation, à la température ordinaire des

solutions de concentration quelconque en l'absence de germes cristallins d'autres hydrates, produit des cristaux du sel le moins hydraté : examinons ce qui se passe si l'on prolonge l'exposition de ces cristaux dans l'air entretenu à l'état sec par de l'acide sulfurique.

Le plus souvent les cristaux déposés s'effleurissent à la surface, comme les autres sels plus hydratés, et perdent ainsi quelquefois avec une grande rapidité la presque totalité de l'eau dite *de cristallisation*, en prenant l'apparence d'une poudre blanche : tel est le cas du sulfate de soude $\text{NaOSO}^3 \cdot 7\text{HO}$, du carbonate de soude $\text{NaOCO}^2 \cdot 7\text{HO}$, de l'azotate de chaux $\text{CaOAzO}^5 \cdot 3\text{HO}$.

D'autres fois l'efflorescence est tellement lente qu'on ne l'observe pas même après plusieurs jours ; dans ce cas, on l'active beaucoup en exposant les cristaux dans le vide sec. On peut procéder de la manière suivante : on met quelques cristaux de l'hydrate dans un petit tube fermé à une extrémité et ouvert à l'autre, puis on l'introduit dans un autre tube plus large et plus long au fond duquel on a versé de l'acide sulfurique ; on étire ce dernier tube à la lampe en ménageant un renflement à l'aide duquel on ajuste ce tube au caoutchouc d'une pompe à mercure. On fait alors le vide aussi loin que possible et l'on scelle le tube à la lampe. La vapeur d'eau émise par l'hydrate est absorbée peu à peu par l'acide sulfurique, et au bout de quelques heures à la température ordinaire, on voit blanchir la surface des cristaux les plus élevés : on constate ainsi facilement l'efflorescence des cristaux de chromate de soude à 4HO , d'hyposulfite de soude à 2HO , d'acétate de soude à 3HO , de chlorure de calcium à 4HO , etc. (1).

Il est enfin des hydrates dont la tension de dissociation est si faible, qu'on ne réussit pas à en constater l'efflorescence, même après plusieurs jours, avec l'appareil dont je viens de parler : c'est ce qui arrive, par exemple, pour les cristaux de borax $\text{NaO}, 2\text{BoO}^3, 5\text{HO}$ dits *octaédriques* et qui sont réellement rhomboédriques (2). Les cristaux de ce sel obtenus par évaporation lente de la solution sont transparents et ne paraissent

(1) On peut mettre facilement en évidence, par cette disposition expérimentale très-simple, l'efflorescence des sels réputés les plus déliquescents, tels que l'azotate de chaux à 4HO , le chlorure de calcium à 6HO , dont les cristaux blanchissent dans le vide sec au bout de quelques heures et finissent par se déshydrater comme les autres sels.

(2) *Poggendorff's Annalen*, t. CLVIII, p. 250.

pas modifiés lorsqu'ils ont été abandonnés plusieurs jours dans une atmosphère sèche où la pression de l'air restant n'était qu'une fraction de millimètre.

VI. — Influence nulle de la substance dissoute, soit à l'état de dissolution, soit à l'état d'hydrate différent, soit à l'état anhydre.

Les solutions sursaturées des substances précédemment étudiées restent inaltérées, comme celles de sulfate de soude : 1° lorsqu'on les touche avec des solutions de même nature non sursaturées; 2° lorsqu'on les met en contact avec les cristaux d'un autre hydrate du même sel, ou du sel anhydre, à la condition toutefois qu'elles ne soient pas trop concentrées; car il peut arriver qu'à un degré suffisant de concentration elles se comportent comme de véritables solutions sursaturées par rapport à cet hydrate et qu'elles donnent des cristaux de la nature du sel qui les a touchées : c'est ce qu'on observe non-seulement avec les solutions de sulfate de soude, mais aussi avec celles de chromate de soude, d'hyposulfite de soude, d'azotate de chaux, d'acétate de soude, dont les solutions concentrées peuvent abandonner ainsi les cristaux des hydrates $\text{NaOSO}^3 \cdot 7\text{HO}$, $\text{NaOCrO}^3 \cdot 4\text{HO}$, $\text{NaOS}^2\text{O}^2 \cdot 2\text{HO}$, $\text{CaOAzO}^3 \cdot 3\text{HO}$, $\text{C}^4\text{H}^3\text{NaO}^4 \cdot 3\text{HO}$.

Quant aux sels anhydres, ils n'ont pas non plus d'action sur les solutions relativement étendues.

A la rigueur, il n'y aurait pas besoin d'expériences directes pour démontrer qu'il en est ainsi; car : 1° dans la préparation des solutions sursaturées amenées à l'ébullition, il se condense toujours sur les parois des vases des gouttes d'eau, qui, en venant au contact de la solution, passent successivement par tous les degrés de concentration sans provoquer de cristallisation; 2° si les hydrates inférieurs n'étaient pas inactifs, ils ne pourraient se développer au sein même des solutions sans faire cesser la sursaturation; 3° on observe dans un certain nombre de solutions amenées à l'ébullition un dépôt de sel anhydre qui ne gêne en aucune manière la sursaturation. Mais, dans ce dernier cas, si la solution est susceptible de déposer deux espèces de cristaux d'hydratation différente, la présence du sel anhydre pourra empêcher la solution concentrée de rester sursaturée par rapport au sel le moins hydraté.

C'est ce qui arrive, par exemple, pour les solutions très-concentrées de sulfate de soude, dans lesquelles l'introduction du sel anhydre à une température inférieure à 8 degrés, pour les solutions contenant 2 parties de sel pour 1 partie d'eau, détermine peu à peu la formation de l'hydrate à 7HO; on voit en effet, comme je l'ai fait remarquer antérieurement, le fragment de sel anhydre introduit se couvrir peu à peu de cristaux à 7HO, qui grandissent lentement dans la solution sursaturée par rapport à cet hydrate et dont on peut activer le développement en agitant le liquide, ce qui dissémine dans toute la masse les petits cristaux qui grossissent alors très-rapidement.

Ce phénomène paraît être assez général: on l'observe en effet dans les solutions très-concentrées d'acétate de soude où l'acétate fondu se recouvre peu à peu de cristaux d'acétate à 3HO; et aussi dans celles de carbonate de soude obtenues en préparant une solution de ce sel saturée à l'ébullition et évaporée avant qu'il se sépare des cristaux dans le liquide bouillant; on abandonne ce liquide à une température comprise entre zéro et 10 degrés et l'on a une solution dans laquelle un fragment de carbonate de soude anhydre fondu se couvre peu à peu de l'hydrate à 7HO, que l'on peut ainsi produire à volonté.

VII. — Action des sels effleuris sur les solutions sursaturées.

Lorsqu'on abandonne dans une atmosphère sèche, par exemple sous une cloche contenant de l'acide sulfurique, des cristaux d'un hydrate déterminé, ils abandonnent l'eau dite *de cristallisation* avec d'autant plus de rapidité que la tension de dissociation du sel à la température de l'expérience est plus forte et que l'air est plus raréfié. Après quelques jours, dans un certain nombre de cas, la quantité d'eau retenue par le sel n'est plus appréciable à la balance; on pourrait donc, en se fondant sur l'analyse du résidu, le considérer comme formé de sel anhydre: en réalité, il agit autrement que le sel anhydre sur les solutions sursaturées.

Par exemple, le sulfate de soude à 10HO effleuri, mis au contact d'une solution sursaturée, y provoque immédiatement la formation de cristaux à 10HO, identiques à ceux d'où il provient. Au contraire, la poussière de l'hydrate à 7HO, effleuri de manière à ne retenir qu'une

quantité d'eau d'un poids insensible, donne immédiatement dans les solutions convenablement concentrées de sulfate de soude des cristaux à 7HO identiques à ceux d'où elle provient.

Ces deux sels effleuris se distinguent donc du sel anhydre obtenu par l'action de la chaleur sur les deux hydrates chauffés au delà de 34 degrés; car ce dernier n'exerce aucune action sur les solutions sursaturées étendues et, sur les solutions convenablement concentrées, il ne produit que très-lentement des cristaux de l'hydrate à 7HO.

On peut expliquer cet effet en admettant qu'il reste dans les cristaux effleuris une quantité de l'hydrate primitif suffisante, quoique infiniment petite, pour provoquer la formation de cristaux semblables. En vue d'éclaircir ce point, j'ai laissé pendant plusieurs années (depuis le 16 avril 1873 jusqu'au 16 novembre 1876) dans l'air parfaitement sec des quantités très-petites de sel effleuri et elles ont conservé leur action primitive. Les mêmes parcelles de sulfate de soude effleuri, exposées pendant deux mois dans le vide sec d'une pompe à mercure, n'ont pas perdu leur propriété. Enfin j'ai essayé d'enlever les dernières traces d'eau supposées retenues par cette poussière effleurie en la laissant au contact d'une grande quantité d'alcool et d'éther anhydres et faisant ensuite un vide aussi complet que possible; mais le sel effleuri continua à produire dans les solutions sursaturées des cristaux identiques.

Si la combinaison de l'eau avec l'alcool ou l'éther anhydre dégagent plus de chaleur que l'hydratation du sel effleuri, on pourrait conclure des expériences précédentes que la déshydratation du sel effleuri est absolue, et l'on serait conduit à admettre que, dans le phénomène de l'efflorescence, la molécule cristalline perd de l'eau sans changer de forme générale, et qu'ainsi, la place de l'eau dans la molécule étant disponible, elle se trouve occupée de nouveau au moment où l'on met au contact de la solution le sel effleuri, qui agit alors comme un cristal de l'hydrate d'où il provient. Mais la chaleur d'hydratation du sulfate de soude anhydre doit être supérieure à celle de l'alcool ou de l'éther, et, s'il en est ainsi, il est infiniment probable que l'emploi de ces substances n'enlève pas au sel les dernières traces d'eau, de sorte que je ne crois pas qu'on puisse tirer de ces expériences une conséquence inattaquable.

J'ai observé des phénomènes tout à fait identiques aux précédents en

étudiant l'effet des chromates de soude à 10HO et à 4HO, effleuris dans l'air sec ou dans le vide sec, sur les solutions sursaturées de cette substance; les hydrates effleuris de l'hyposulfite de soude à 5HO et à 2HO, ceux de l'azotate de chaux à 4HO et à 3HO, ceux de l'acétate de soude à 6HO et à 3HO, du chlorure de calcium à 6HO et à 4HO se comportent de la même manière: les divers hydrates effleuris ne donnent dans des solutions sursaturées, d'une concentration convenable, que des cristaux identiques à ceux dont ils proviennent, quelle que soit la durée de leur séjour dans l'air sec ou dans le vide poussé aussi loin qu'il est possible.

VIII. — Action de l'eau sur les sels anhydres.

Les corps qui, à l'état anhydre, ne font pas cristalliser leurs solutions sursaturées peuvent, quand on les met au contact de l'eau pure, donner des solutions sursaturées sans qu'il soit nécessaire de chauffer le mélange. Cette particularité, signalée pour la première fois par M. Reischauer dans le cas de l'acétate de soude fondu⁽¹⁾, puis par M. de Coppet dans le cas du sulfate de soude⁽²⁾, me paraît être, lorsqu'on emploie peu d'eau, une conséquence toute naturelle de deux faits: la nullité d'action du sel anhydre sur la solution sursaturée et le dégagement de chaleur qui résulte de la combinaison du sel anhydre avec l'eau. Ce dégagement de chaleur est en effet très-considérable; il en résulte que, si l'on met le sel en contact avec la quantité d'eau convenable pour qu'il en résulte une solution sursaturée, le mélange est porté à une température telle que la quantité de sel qui peut se dissoudre est très-grande; et, comme la présence du sel anhydre ne gêne pas la sursaturation, lorsque le mélange revient à la température ambiante, il forme une solution sursaturée. Pour constater cette élévation de température, on met dans un tube fermé à un bout et ne contenant aucune trace de sel hydraté le sel anhydre pulvérisé; on y introduit le réservoir d'un thermomètre de petite dimension, puis on ajoute dans le tube une quantité d'eau calculée pour qu'il y ait sursaturation à la température

(¹) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. 113, p. 116; 1860.

(²) *Comptes rendus*, t. LXXIII, p. 1324; 1872.

ambiante. La température s'élève rapidement et l'on constate, par exemple dans le cas du sulfate de soude, que le thermomètre monte de 18 à 28 degrés, et dans le cas du chromate de soude, de 18 à 42 degrés. Dans le cas où l'on empêche l'élévation de la température en maintenant l'eau, que l'on additionne de sel anhydre, dans un bain réfrigérant, la production de chaleur par le fait de l'hydratation n'en existe pas moins, seulement elle est employée à la fois à produire la fusion et la dilution du sulfate de soude et à échauffer le bain ambiant.

On peut manifester dans un grand nombre de sels des propriétés analogues à celles dont nous venons de parler. Le chromate de soude déshydraté par la chaleur et introduit dans un tube maintenu à la température ordinaire, puis additionné d'eau versée goutte à goutte, donne, comme nous l'avons vu, une solution sursaturée que l'on peut faire prendre en une masse cristalline par le contact d'un cristal de chromate de soude ordinaire.

De même, l'hyposulfite de soude déshydraté à 160 degrés, puis additionné peu à peu d'eau distillée froide, donne une solution sursaturée qui ne cristallise qu'au contact d'un cristal.

L'acétate de soude, l'azotate de chaux se comportent absolument de la même manière.

Il en est de même du chlorure de calcium que l'on a déshydraté en le chauffant au rouge et qu'on additionne peu à peu d'eau après le refroidissement ou que l'on introduit dans l'eau par petites quantités, à la température ambiante de 20 degrés, par exemple : on obtient ainsi une solution sursaturée, susceptible de donner les cristaux à GHO dans les mêmes conditions que la solution faite à chaud.

Indépendamment des propriétés générales dont il a été question dans ce Mémoire, il y aurait lieu, pour donner une étude complète de la sursaturation, de passer en revue d'autres particularités intéressantes, telles que les variations de tension des vapeurs émises par les solutions sursaturées, la mesure des changements de volume qui se produisent au moment de la cristallisation et celle des quantités de chaleur correspondantes : je laisserai de côté ces questions pour le moment et je me contenterai de généraliser les résultats que je viens d'indiquer, en faisant voir qu'ils s'appliquent aux solutions dans divers liquides.

Solutions sursaturées dans d'autres liquides que l'eau.

Le rôle de l'eau dans la production des solutions sursaturées peut être envisagé de la manière suivante : dans le cas de la sursaturation de sels anhydres, l'eau intervient uniquement comme dissolvant capable de retenir à l'état liquide le corps qui, dans les mêmes conditions de température, prendrait l'état solide ; dans le cas de la sursaturation de sels hydratés, l'eau peut intervenir aussi d'une autre manière, comme susceptible de former avec le sel anhydre un ou plusieurs hydrates. Il est des liquides qui peuvent, comme l'eau, jouer à la fois le rôle de dissolvant et de corps qui se combine avec un composé anhydre ; il est naturel de supposer qu'ils donneront aussi des solutions sursaturées : tel est, par exemple, l'alcool ordinaire, dissolvant d'une multitude de corps et qui se combine avec un certain nombre de sels, tels que le chlorure de calcium, l'azotate de magnésie, etc., pour donner des composés $\text{CaCl}_2 \cdot 2(\text{C}^4\text{H}^6\text{O}^2)$; $\text{MgO} \cdot \text{AzO}^3 \cdot 3(\text{C}^4\text{H}^6\text{O}^2)$ J'ai constaté que l'alcool donne facilement des solutions sursaturées avec un grand nombre de substances ; je citerai les suivantes, qui se prêtent très-bien aux expériences :

Acétates de cadmium, de magnésie, de plomb, de soude, de zinc.

Biacétate de potasse.

Azotates de cadmium, de chaux, de cobalt, de cuivre, de fer, de lithine, de magnésie, de manganèse, de nickel.

Chlorure de calcium, de cobalt.

Les solutions sursaturées de ces diverses substances dans l'alcool présentent les mêmes particularités que celles qu'on observe en employant l'eau comme dissolvant. Du reste, les autres alcools se comportent comme l'alcool du vin, et l'alcool méthylique, en particulier, donne très-facilement des solutions sursaturées avec les substances indiquées ci-dessus.

Parmi les alcools polyatomiques, la glycérine donne lieu à des solutions sursaturées intéressantes avec un grand nombre de composés ; je citerai les suivants, qui se prêtent le mieux aux expériences :

Acétates de cadmium, de magnésie, de plomb, de soude.

Biacétate de potasse.

Arséniate de soude.

Azotates de chaux, de fer, de magnésie, de zinc.

Carbonate de soude.

Chlorures de calcium, de cobalt, de manganèse.

Chromate de soude.

Hyposulfite de soude.

Mannite.

Sulfates de cuivre, de fer, de magnésie, de manganèse, de nickel, de soude, de zinc ; aluns d'ammoniaque, de chrome, de potasse, de thallium.

J'ai rencontré, chez un certain nombre de ces solutions, une particularité qu'il importe de signaler, c'est que l'indice de réfraction de l'eau mère au sein de laquelle se produisent les cristaux est très-peu différent de celui des cristaux eux-mêmes, de sorte qu'il faut souvent beaucoup d'attention pour en constater la formation.

Plusieurs de ces dissolutions se comportent, du reste, comme les solutions aqueuses lorsqu'elles sont suffisamment concentrées; elles abandonnent spontanément des cristaux moins hydratés que le sel ordinaire : telles sont, par exemple, les solutions d'arséniate de soude, de chlorure de manganèse et des aluns d'ammoniaque et de potasse.

Outre les alcools, les liquidés les plus divers peuvent servir à la préparation de solutions sursaturées avec des substances convenablement choisies : tels sont les carbures d'hydrogène, les phénols. Le sulfure de carbone est aussi un dissolvant qui se prête bien, malgré sa volatilité, à la préparation de solutions sursaturées de plusieurs substances.

Pour ce qui est des corps capables de donner des solutions sursaturées dans des dissolvants convenables, ils sont de natures très-diverses : nous avons vu qu'il en est un grand nombre qui sont des hydrates, quelques-uns sont anhydres; on peut même facilement obtenir des solutions sursaturées de corps simples.

Ainsi le soufre donne très-facilement des solutions sursaturées dans le sulfure de carbone, la benzine, le toluène, etc., que nous étudierons ultérieurement; mais il importe, pour les conserver, que la solution ne présente pas à l'air une grande surface, sinon les courants d'air qui s'y produisent peuvent déterminer une évaporation rapide du dissolvant avec une absorption de chaleur qui, dans le cas du sulfure de carbone, peut amener brusquement la couche superficielle de la solution à une température où cesse la sursaturation: de là une production abondante

de petits cristaux qui, après avoir déterminé à la surface du liquide des effets de capillarité intéressants, se multiplient ensuite en descendant dans la solution.

Avec le phosphore on obtient facilement aussi des solutions sursaturées dans le sulfure de carbone: il suffit pour cela d'ajouter dans un tube à un poids déterminé de phosphore un poids très-faible de sulfure de carbone qui n'atteigne pas $\frac{1}{20}$ de celui du phosphore employé; on chauffe sous une couche d'eau distillée et on laisse refroidir. On obtient ainsi des solutions sursaturées qui restent liquides à des températures voisines du point de fusion de la glace. Comme le phosphore surfondu, elles sont insensibles à l'action du phosphore rouge; mais, au contact d'une parcelle de phosphore blanc, elles donnent immédiatement des cristaux de phosphore et non une masse d'apparence vitreuse et continue comme le phosphore surfondu. Ces solutions se conservent bien sous l'eau, mais il faut les préserver de l'action de la lumière qui transforme le phosphore dissous en phosphore rouge, en même temps que le sulfure de carbone se décompose lui-même lentement; le reste du liquide n'en constitue pas moins une solution sursaturée de phosphore ordinaire, le phosphore rouge séparé de la solution à l'état solide n'ayant pas la propriété de faire cristalliser le phosphore blanc resté en solution.

Il résulte de ce qui précède que les substances les plus diverses, mises en contact avec les dissolvants les plus variés, peuvent donner des solutions sursaturées; on est conduit à se demander si une substance soluble dans un liquide, mais n'y produisant pas de solution sursaturée, serait susceptible d'en donner dans un autre dissolvant. S'il en était ainsi, on pourrait espérer amener presque tous les corps à l'état de solution sursaturée et l'on se trouverait en état d'élucider un certain nombre de questions intéressantes relatives à la structure moléculaire des corps.

Les nombreuses tentatives que j'ai faites jusqu'ici m'ont conduit à reconnaître que lorsqu'un corps, soluble dans un liquide et traité avec les précautions que j'ai recommandées dans le cours de ce Mémoire, ne donne pas de solutions sursaturées, on ne réussit généralement pas à en obtenir avec d'autres dissolvants, quelle que soit d'ailleurs leur consistance. On ne réussit pas davantage lorsqu'on essaye d'empêcher la

cristallisation spontanée, par l'addition de matières qui ont pour effet d'augmenter la viscosité du liquide, telles que la gomme, la dextrine, la colle de poisson. La propriété de donner des solutions sursaturées paraît donc dépendre de la nature même de la substance et ne semble pas pouvoir être déterminée par l'intervention de corps étrangers analogues à ceux que je viens d'indiquer.

24 novembre 1876.
