

PAUL SABATIER

**Partage d'une base entre deux acides, cas particulier  
des chromates alcalins**

*Annales de la faculté des sciences de Toulouse 1<sup>re</sup> série*, tome 1, n° 3 (1887), p. G1-G40

[http://www.numdam.org/item?id=AFST\\_1887\\_1\\_1\\_3\\_G1\\_0](http://www.numdam.org/item?id=AFST_1887_1_1_3_G1_0)

© Université Paul Sabatier, 1887, tous droits réservés.

L'accès aux archives de la revue « Annales de la faculté des sciences de Toulouse » (<http://picard.ups-tlse.fr/~annales/>) 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/>

---

PARTAGE  
D'UNE  
BASE ENTRE DEUX ACIDES,

CAS PARTICULIER DES CHROMATES ALCALINS,

PAR M. PAUL SABATIER,

Professeur de Chimie à la Faculté des Sciences de Toulouse.

---

I. — INTRODUCTION.

La distribution des acides et des bases dans les dissolutions salines est un des problèmes les plus importants de la statique chimique. Au siècle dernier, Bergmann, résumant un grand nombre d'observations et précisant les idées de ses devanciers, attribuait à chaque substance, particulièrement à chaque acide et à chaque base, une puissance chimique spéciale, caractéristique, qui n'était autre que l'*affinité*. Toute matière se trouvait ainsi définie par son affinité, et toute réaction chimique entre plusieurs corps mis en présence pouvait être prévue par la connaissance relative de leurs affinités.

*Théorie de Berthollet.* — Malheureusement l'expérience fut le plus souvent en désaccord avec ces principes; Berthollet en fut si vivement frappé, qu'il rejeta comme vaines toutes les idées de Bergmann, et, refusant d'admettre n'importe quelle affinité élective, il chercha la cause unique des réactions dans les phénomènes physiques, c'est-à-dire dans la *cohésion* intervenant pour éliminer, sous forme volatile ou insoluble, une matière déterminée.

Lorsque, dans une dissolution,  $1^{\text{eq}}$  de base B se trouve en présence de deux acides A et A', Berthollet pense que ces derniers interviennent avec une énergie toute semblable et se partagent la base proportionnellement au nombre d'équivalents. Si l'on a  $n$  équivalents de A,  $n'$  de A', il se for-

mera

$\frac{n}{n+n'}$  équivalents du sel AB,

$\frac{n'}{n+n'}$  équivalents du sel A'B;

le reste des acides, savoir  $\frac{n^2+nn'-n}{n+n'}$  de A, et  $\frac{n'^2+nn'-n'}{n+n'}$  de B, demeure libre.

Ce partage a toujours lieu *dans l'état dissous*, quelle que soit la nature des acides, qu'ils soient de l'acide chlorhydrique, nitrique, borique ou cyanhydrique. Mais il n'en sera plus ainsi quand l'un des sels formés, par exemple AB, est insoluble ou volatil : alors il s'élimine du système; un nouveau partage a lieu, jusqu'à ce que l'élimination de la base B soit devenue totale sous forme de sel AB. C'est l'expression de ce mécanisme qui constitue les lois classiques, dites *lois de Berthollet*.

*Théorie actuelle.* — Un grand nombre de faits observés sont incompatibles avec les idées de Berthollet sur l'indifférence chimique des acides et des bases. Lorsque deux acides se trouvent dans une dissolution en présence d'une base, avec laquelle ils peuvent donner des sels solubles, il se produit bien un partage, mais la valeur de ce partage n'est pas, comme le pensait Berthollet, indépendante de la nature des acides et de la base. Il y a lieu de rétablir en quelque manière la notion d'affinité élective repoussée par Berthollet : il faut distinguer les acides *forts* des acides *faibles*, les bases *fortes* des bases *faibles*; et cette caractéristique se traduit dans le partage par une prédominance de combinaison au profit des acides forts et des bases fortes.

L'étude thermique des réactions, instituée principalement par M. Berthelot, ne peut laisser aucun doute à ce sujet : les nombreuses mesures qu'il a effectuées, les résultats analogues obtenus par M. Thomsen, permettent d'apprécier la nature des partages que fournissent les dissolutions en l'absence de toute intervention de la cohésion. Néanmoins les phénomènes ont reçu des interprétations fort différentes.

*Interprétation de M. Berthelot.* — D'après M. Berthelot, le mécanisme des réactions salines est uniquement réglé par le principe du travail maximum. L'action a toujours lieu dans le sens thermique positif, à condition toutefois que les corps soient rapportés à des états physiques comparables, et aussi conformes que possible à leur constitution au sein de la dissolution.

On réalise ce double but en ramenant tous les éléments à l'état d'hydrates solides.

Pourtant des modifications profondes peuvent se produire, dans un sens qu'on peut d'ailleurs prévoir à l'avance, en vertu des actions décomposantes que la chaleur ou plutôt l'eau du dissolvant exerce sur quelques composants du système.

Dans l'état anhydre, l'accord est fort net, quoique parfois dissimulé par l'intervention des sels basiques ou acides.

Dans les dissolutions, la vérification est très satisfaisante, lorsque les éléments du système sont indécomposables par l'eau. Alors le *déplacement doit être total* en faveur de l'acide ou de la base qui dégage le plus de chaleur; aucun partage ne saurait se produire, et cela sans intervention d'aucun phénomène physique de volatilisation ou précipitation. C'est ainsi que la soude déplace totalement l'ammoniaque de ses sels, celle-ci agissant de même, tout demeurant dissous, sur l'oxyammoniaque ou sur l'aniline (<sup>1</sup>). De même les acétates alcalins, dissous dans beaucoup d'eau, sont sensiblement décomposés en entier par l'acide chlorhydrique ou l'acide nitrique (<sup>2</sup>).

Ce cas est un peu exceptionnel, et souvent l'existence de sels acides ou basiques, plus ou moins dissociés par l'eau, détermine l'établissement d'un véritable partage, qui provient de l'équilibre entre les affinités et la force destructive antagoniste issue du dissolvant. C'est alors que le mécanisme de Berthollet interviendra puissamment pour rendre l'action totale, si l'un des éléments qui figurent dans le partage en est éliminé sous forme insoluble ou volatile (<sup>3</sup>).

*Interprétation de M. Thomsen.* — M. Thomsen a donné une théorie bien différente qui n'est guère qu'une réédition corrigée des affinités électives de Bergmann. Conduit par l'expérience à constater fréquemment un partage quand deux acides agissent simultanément sur une même base, il a cru pouvoir y définir le rôle de chaque acide par une constante caractéristique qu'il a nommée *avidité* (<sup>4</sup>).

Ce coefficient change avec les bases et se trouve *absolument indépendant de la basicité et des chaleurs de neutralisation*. M. Thomsen publie

(<sup>1</sup>) BERTHELOT, *Mécan. chimique*, t. II, p. 689 et suivantes.

(<sup>2</sup>) *Ibid.*, t. II, p. 593.

(<sup>3</sup>) *Ibid.*, t. II, Chap. IV, VI, *passim*.

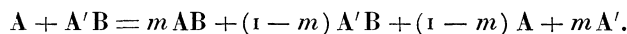
(<sup>4</sup>) THOMSEN, *Thermochem. Untersuchungen*, t. I, p. 114, 307.

(p. 308) un Tableau des avidités des principaux acides relativement à la soude. Lorsque 1<sup>er</sup> de soude est mis en présence de plusieurs acides, le partage aurait lieu proportionnellement au produit de l'avidité par le nombre d'équivalents.

Cette théorie serait sans doute très commode si elle était vraie, bien qu'elle ne soit guère qu'une règle empirique généralisée et élargie : mais il est facile de la trouver en défaut, comme l'a fait remarquer M. Berthelot (<sup>1</sup>), et comme nous le montrerons aussi dans la suite de ce travail.

*Méthodes d'étude.* — Quoi qu'il en soit, les équilibres salins fournissent le plus souvent des partages, dont il importe de connaître la valeur. Des recherches ont été à plusieurs reprises instituées dans ce but par diverses méthodes.

La plus générale est sans contredit la *méthode calorimétrique*. Soit, par exemple, un acide A agissant sur un sel A'B : le partage qui s'établit donne une certaine proportion du sel AB (<sup>2</sup>)



La réaction effectuée dans le calorimètre produit une quantité de chaleur Q, positive ou négative. On doit avoir

$$Q = m(N - N'),$$

N et N' étant les chaleurs de neutralisation de la base B par les acides A et A'. On pourra en déduire

$$m = \frac{Q}{N - N'}$$

Malheureusement, il arrive fréquemment que Q et N - N' sont petits, et de faibles erreurs commises dans l'évaluation de ces grandeurs entraîneront pour m une incertitude considérable. Aussi la méthode calorimétrique, qui convient parfaitement pour l'étude qualitative des réactions de partage, ne peut guère servir à en évaluer la grandeur.

Ce défaut, qui provient du caractère différentiel du procédé suivi, doit se retrouver dans l'élégante *méthode de congélation*, instituée par M. Raoult (*Ann. de Chimie et de Phys.*, 6<sup>e</sup> série; t. II, p. 93, 99). Dans le cas con-

(<sup>1</sup>) BERTHELOT, *Mécan. chimique*, t. II, p. 640.

(<sup>2</sup>) On suppose ici qu'il n'y a formation d'aucun sel acide ou basique.

sidéré plus haut, on mesurera directement l'abaissement de congélation de la solution (A + A'B), soit  $\varphi$ . En appelant

$\alpha$  l'abaissement pour la solution A;  
 $\alpha'$  » » A';  
 $\beta$  » » AB;  
 $\beta'$  » » A'B;

on aura la relation

$$\varphi = m(\beta + \alpha') + (1 - m)(\alpha + \beta'),$$

d'où l'on tire

$$m = \frac{\varphi - (\alpha + \beta')}{\alpha' + \beta - (\alpha + \beta')}.$$

Lorsque les deux termes du rapport sont petits, toute précision disparaît.

La méthode si ingénieuse basée sur les *coefficients de partage* entre deux dissolvants a permis à M. Berthelot de définir la nature de quelques équilibres : mais le plus souvent ceux-ci peuvent être un peu modifiés par l'introduction d'un second dissolvant autre que l'eau.

Quant au procédé d'études que Malaguti avait basé sur l'*insolubilité dans l'alcool* de deux éléments des systèmes, il est nécessairement imparfait, comme l'insolubilité elle-même.

Une *méthode optique*, fondée sur l'absorption sélective de la lumière transmise, m'a paru devoir offrir de grands avantages, lorsqu'elle pourrait être appliquée, c'est-à-dire toutes les fois que, parmi les composants du système, plusieurs se distinguent par une coloration spéciale.

Une tentative dans ce sens fut faite en 1855 par Gladstone (*Philosophical Transact.*, p. 179), qui étudiait l'action du sulfocyanure de potassium sur les sels ferriques dissous, grâce à la belle coloration rouge du sulfocyanure ferrique qui prend naissance. Malheureusement le phénomène paraît assez complexe, étant donnée surtout la faiblesse relative des sels de fer au maximum.

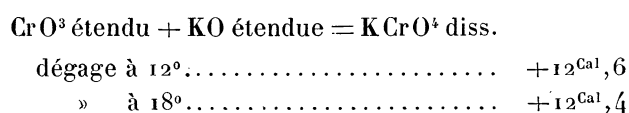
La méthode m'a semblé au contraire se présenter dans des conditions avantageuses de simplicité pour les chromates alcalins, les chromates neutres possédant une coloration jaune très intense, tandis que les bichromates, et aussi l'acide chromique, se distinguent par une coloration rouge orangé fort nette. J'ai pensé que ces différences de coloration seraient suffisantes pour servir de base à une étude approfondie des équilibres que fournissent

dans les dissolutions les chromates alcalins. C'est le principal objet du présent travail.

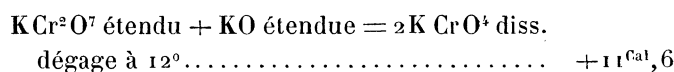
## II. — DONNÉES THERMIQUES SUR LA STATIQUE DES CHROMATES ALCALINS.

Dans un Mémoire très important publié dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 6<sup>e</sup> série, t. I, p. 92 ; 1884), M. Berthelot a étudié la chaleur de formation des chromates alcalins.

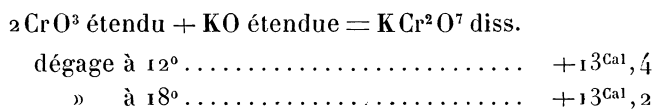
Prenant comme point de départ une détermination de M. Thomsen :



il a trouvé que

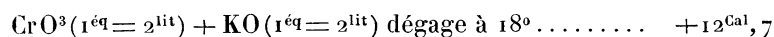


Il en déduit

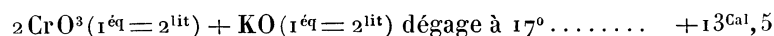


J'ai repris moi-même ces déterminations à l'aide de solutions d'acide chromique pur. J'ai obtenu ainsi directement comme moyennes de plusieurs expériences :

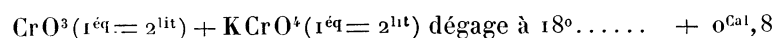
1<sup>o</sup> *Formation du chromate neutre de potasse*, à partir de la potasse et de l'acide chromique



2<sup>o</sup> *Formation du bichromate de potasse*, à partir de la potasse et de l'acide chromique



3<sup>o</sup> *Formation du bichromate à partir du chromate neutre* : J'ai trouvé directement que

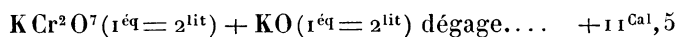


Des deux valeurs précédentes, on déduit pour cette dernière vers 18°

$$.13^{\text{Cal}},5 - 12,7 = 0,8,$$

c'est-à-dire rigoureusement le même nombre.

4° *Formation du chromate neutre à partir du bichromate* : La mesure directe donne à 16°, 5 :



Les valeurs inscrites plus haut donnent

$$2 \times 12,7 - 13,5 = 11^{\text{Cal}},9.$$

Nous adopterons la moyenne de ces deux nombres, soit

$$+ 11^{\text{Cal}},7,$$

voisin du nombre 11,6, trouvé par M. Berthelot.

Ainsi, lorsqu'on ajoute à 2<sup>éq</sup> d'acide chromique, soit  $\text{Cr}^2\text{O}^6 = 100^{\text{gr}},4$ , deux équivalents successifs de potasse :

Le premier équivalent dégage .....	+13 <sup>Cal</sup> ,5
Le second » .....	+11 <sup>Cal</sup> ,7

Le premier de ces nombres est comparable aux chaleurs de neutralisation de la potasse par l'acide azotique, l'acide chlorhydrique, l'acide acétique.

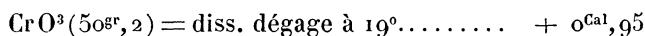
Le second est inférieur à la chaleur dégagée par l'union de 1<sup>éq</sup> d'alcali avec l'acide citrique, voisin des valeurs qu'on obtient avec les acides borique et carbonique.

De cette comparaison on peut déduire des prévisions sur la stabilité des chromates en présence des acides. Mais on arrive à un résultat bien meilleur, si, au lieu de considérer les données thermiques des dissolutions, on les rapporte à l'état solide des corps réagissants, comme M. Berthelot l'a recommandé (voir ci-dessus, p. G.3), surtout si nous ramenons aux hydrates stables solides les plus riches de ceux pour lesquels nous possédons des données thermiques précises.

L'acide chromique, pas plus que l'acide sulfureux ou carbonique, ne paraît former d'hydrate stable : on n'en a jamais isolé de défini, et d'ailleurs sa *chaleur de dissolution* dans l'eau est assez petite. J'ai mesuré sa



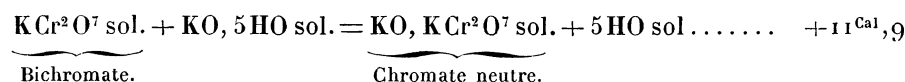
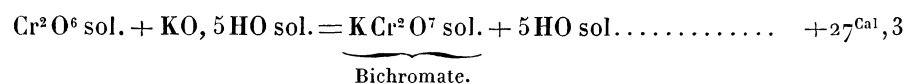
valeur avec de l'acide chromique pur, bien privé d'acide sulfurique,



Graham avait indiqué  $1^{\text{Cal}}, 1$ .

Nous pouvons donc sans erreur notable prendre l'acide chromique anhydre solide au lieu de son hydrate.

Nous trouvons ainsi



Nous aurons de même pour l'action des principaux acides hydratés solides sur l'hydrate solide KO, 5HO, avec formation d'hydrates solides et d'eau solide :

$\text{S}^2\text{O}^6, 4\text{HO}$ donnant bisulfate.....	+30,9 <sup>Cal</sup>
$\text{S}^2\text{O}^6, \text{KO}, \text{HO}$ donnant sulfate neutre.....	+24
<u>Bisulfate.</u>	
HCl, 4HO sol.....	+28,3
$\text{C}^3\text{H}^3\text{O}^4$ sol.....	+22,3
$\text{C}^2\text{O}^3$ sol. donnant bicarbonate.....	+18,8
$\text{KO}, \text{HO}, \text{C}^2\text{O}^4$ , donnant carbonate neutre.....	+ 6,2
<u>Bicarbonate.</u>	
$\text{PhO}^8\text{H}^3, \text{HO}$ , donnant phosphate monopotassique.....	+24,4
$\text{PhO}^8\text{KH}^2$ , donnant phosphate bipotassique.....	+ 5,5 (1)
$\text{PhO}^8\text{K}^2\text{H}$ , donnant phosphate neutre.....	0,0

*Première fonction acide de l'acide chromique.*

L'acide chromique  $\text{Cr}^2\text{O}^6$  nous apparaît donc comme un acide bibasique à deux fonctions très inégales. La première, qui donne lieu à la formation du bichromate de potasse, n'est, d'après le Tableau ci-dessus, surpassée nettement que par l'acide sulfurique (première fonction donnant le bisulfate) : elle est peu différente de l'acide chlorhydrique, nettement supérieure

---

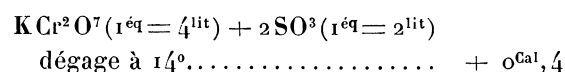
(1) Voir plus loin page G.26.

aux acides acétique, carbonique, même à la première fonction de l'acide phosphorique. Le bichromate de potasse sera donc un sel très stable qui ne subira sans doute aucune action décomposante des acides acétique, carbonique et même phosphorique, non plus que du bisulfate de potasse.

Il sera au contraire détruit par l'acide sulfurique avec formation de bisulfate et d'acide chromique libre.

En effet, M. Berthelot a trouvé, en faisant agir dans le calorimètre un grand excès d'acide sulfurique sur le chromate neutre de potasse dilué, que l'acide chromique était en majeure partie devenu libre : les chaleurs dégagées indiquent environ un déplacement des  $\frac{2}{3}$  (*loco citato*, p. 98).

J'ai trouvé que la réaction



L'action totale avec formation de bisulfate devrait donner

$$14^{\text{Cal}}, 6 - 13^{\text{Cal}}, 5 = 1^{\text{Cal}}, 1.$$

Le déplacement serait d'au moins  $\frac{1}{3}$  de l'acide chromique.

L'acide sulfurique donne donc avec le bichromate de potasse un partage d'autant plus voisin du déplacement total qu'il agit en plus grand excès.

Pour l'acide chlorhydrique, les valeurs thermiques étant très voisines aussi bien dans l'état solide que dans les dissolutions, on ne peut guère prévoir le résultat. L'expérience directe, réalisée dans le calorimètre, ne pourra non plus nous apprendre grand'chose.

J'ai cependant essayé de faire agir sur  $1^{\text{éq}}$  de bichromate de potasse ( $1^{\text{éq}} = 4^{\text{lit}}$ ) de petites doses successives d'acide chlorhydrique ( $1^{\text{éq}} = 2^{\text{lit}}$ ). Le déplacement d'acide chromique, s'il doit se produire, tend à être total au début. J'ai trouvé ainsi que le phénomène calorifique est sensiblement proportionnel à l'acide ajouté, soit à  $15^{\circ}$  par équivalent  $- 0^{\text{Cal}}, 2$ , valeur fort petite. La proportionnalité indique ou le déplacement total, ou l'absence de réaction. Cette dernière hypothèse me paraît plus vraisemblable.

La première fonction de l'acide chromique est donc celle d'un acide *fort*.

*Deuxième fonction de l'acide chromique, ou fonction acide  
du bichromate de potasse.*

Le bichromate de potasse, qui provient de l'exercice de la première fonction acide de l'acide chromique, conserve la deuxième fonction, très différente de la première. Le Tableau que nous avons donné plus haut montre de suite que la fonction acide du bichromate est nettement inférieure à celles des acides chlorhydrique, acétique, aux deux fonctions de l'acide sulfurique, à la première fonction de l'acide phosphorique et même de l'acide carbonique. Mais elle l'emporte certainement sur celle du bicarbonate de potasse, et sur la dernière de l'acide phosphorique.

Nous devons donc considérer le bichromate de potasse comme un acide de force moyenne, capable de s'unir avec la potasse, l'ammoniaque, pour donner des sels moins stables que des acétates, plus stables que des phénates.

Le sel formé avec la potasse est le chromate neutre de potasse



que l'on écrit d'ordinaire



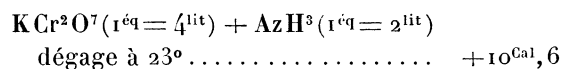
Les conditions thermiques de sa formation ont été précisées par M. Berthelot.

Le sel formé avec l'ammoniaque est



c'est un sel connu, qui se présente en beaux cristaux brillants analogues au chromate neutre : on l'appelle d'ordinaire *chromate double de potasse et d'ammoniaque*. J'ai précisé les conditions de sa formation.

*Chromate double de potasse et d'ammoniaque.* — On obtient une dissolution de ce sel en ajoutant de l'ammoniaque à du bichromate de potasse. La réaction effectuée dans le calorimètre m'a donné



La potasse donnait environ  $+ 11^{\text{Cal}}, 7$ .

L'addition d'un excès d'ammoniaque dégage environ  $+ 0^{\text{Cal}}, 3$ .

Pour en déduire les conditions de formation dans l'état solide, il faut

connaître la chaleur de dissolution du sel cristallisé : ce dernier se prépare aisément en évaporant dans le vide, en présence de potasse caustique solide, une solution de bichromate de potasse additionnée d'un excès d'ammoniac. Les cristaux sont d'un beau jaune et possèdent un vif éclat. Exposés à l'air, ils dégagent peu à peu du gaz ammoniac et de la vapeur d'eau, et prennent la couleur rouge du bichromate.

J'ai mesuré la chaleur de dissolution de ce sel dissous dans quarante fois son poids d'eau; on trouve à 17°

$$\text{Pour AzH}^3\text{O, KCr}^2\text{O}^7 = 173^{\text{sr}}, 4 \dots \dots \dots - 5^{\text{Cal}}, 3$$

A l'aide des données thermiques déjà acquises, nous en déduisons la chaleur de formation du composé solide :

*Premier cycle.*

KCr <sup>2</sup> O <sup>7</sup> sol. = diss. ....	— 8,5
AzH <sup>3</sup> gaz = diss. ....	+ 8,8
HO sol. = liq. ....	— 0,7
KCr <sup>2</sup> O <sup>7</sup> diss. + AzH <sup>3</sup> diss. = diss. ....	+ 10,6
<b>Total</b> .....	<b>+ 10,2</b>

*Deuxième cycle.*

KCr <sup>2</sup> O <sup>7</sup> sol. + HO sol. + AzH <sup>3</sup> gaz = sel sol.	<i>x</i>
AzH <sup>3</sup> O, KCr <sup>2</sup> O <sup>7</sup> sol. = diss. ....	— 5,3
<b>Total</b> .....	<b><i>x</i> — 5,3</b>

d'où

$$x = + 15^{\text{Cal}}, 5$$

Nous pouvons aussi considérer ce composé comme produit par la combinaison des deux chromates neutres

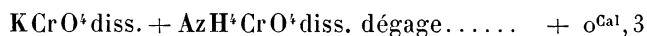


J'ai mesuré la chaleur de dissolution du chromate neutre d'ammoniac. Ce dernier, bien cristallisé, étant dissous dans cinquante fois son poids d'eau à 18°, donne

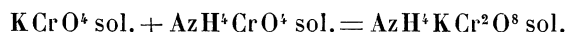
$$\text{Pour AzH}^3\text{CrO}^3 = 76^{\text{sr}}, 2 \dots \dots \dots - 2^{\text{Cal}}, 9$$

En nous reportant aux valeurs calorimétriques indiquées par M. Ber-

thelot, nous trouvons que



On en déduit que



ne donne lieu qu'à un phénomène thermique négligeable.

Ceci nous amène donc à penser que ce composé n'est pas un vrai sel double produit par l'union des deux chromates neutres, mais plutôt un véritable sel ammoniacal provenant de la fonction acide du bichromate de potasse.

### III. — ACTION DES ACIDES SUR LE CHROMATE NEUTRE DE POTASSE.

Nous avons été conduit à considérer le chromate neutre de potasse comme le sel alcalin d'un acide monobasique de force moyenne, qui est le bichromate de potasse. Le caractère fonctionnel de ce dernier, défini par les données thermiques de l'état solide, lui assigne une place certainement intermédiaire entre l'acide acétique et le bicarbonate de potasse.

Il est dès lors facile de prévoir quelle sera l'action des divers acides sur le chromate de potasse, ou, ce qui revient au même, quels seront les déplacements réciproques du bichromate de potasse et des divers acides relativement à la potasse.

Les acides forts mis en présence du sel neutre tendront à produire le déplacement complet du bichromate, au profit du nouvel acide : c'est un fait bien connu et depuis longtemps utilisé dans l'industrie des chromates (1). La mise en liberté du bichromate de potasse rouge se traduit dans la liqueur jaune-citron par un changement de teinte qui est très facile à saisir, et qui permettrait d'utiliser en quelque manière les chromates comme réactif colorant pour les dosages acidimétriques (voir à ce sujet M. BERTHELOT, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6<sup>e</sup> série, t. VI, p. 506).

Le bichromate de potasse pourra lui-même, dans certains cas, être décomposé par l'acide antagoniste, avec production d'acide chromique libre.

---

(1) SCHWEITZER, *Jahresber.*, p. 351, 1854, et *Journ. für prakt. Chem.*, t. LXV, p. 173. — MARGUERITE, *Journ. de Pharm. et de Chim.*, 3<sup>e</sup> série, t. XXVII, p. 21. — MOHR, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CLXXXV, p. 289.

Ce phénomène ne serait d'ailleurs accusé dans la liqueur par aucun changement de teinte, puisque nous savons que les coefficients de transmission de la lumière sont sensiblement identiques pour l'acide chromique  $\text{Cr}^2\text{O}^6$  ou le bichromate de potasse  $\text{KCr}^2\text{O}^7$  (1).

D'après ce qui a été dit antérieurement, ce dernier effet ne se produit guère qu'avec les acides les plus forts, tels que l'acide sulfurique, la première fonction de l'acide chromique étant celle d'un acide nettement *fort*.

En réalité, pour les causes indiquées plus haut (p. G. 3), on obtiendra le plus souvent, non pas la destruction totale du chromate neutre, mais un partage variable de la potasse entre le bichromate et l'acide qui lui est opposé. En opérant avec  $p$  équivalents de chromate neutre ( $\text{KO}, \text{KCr}^2\text{O}^7$ ) et  $q$  équivalents d'acide, nous aurons

$$p(\text{KO}, \text{KCr}^2\text{O}^7) + q \text{Ac} \\ = m(\text{KO}, \text{Ac}) + m \text{KCr}^2\text{O}^7 + (p - m)(\text{KO}, \text{KCr}^2\text{O}^7) + (q - m) \text{Ac}.$$

Si la réaction est totale, on n'aura plus d'acide libre ou de chromate neutre non transformé

$$m = q$$

ou

$$m = p,$$

selon que  $p$  est plus grand ou plus petit que  $q$ .

La nuance d'un tel mélange, effectué sous une concentration déterminée, dépend de la proportion relative de chromate neutre et de bichromate existant dans la liqueur. Il suffirait d'évaluer ce rapport pour connaître les conditions du partage.

J'avais espéré, au début de ce travail, pouvoir aisément déduire cette valeur de la mesure du coefficient d'absorption pour une radiation connue. Mais pratiquement la méthode manque de sensibilité à cause de l'énergique absorption exercée par le bichromate dans la région qui est au contraire moyenne pour le chromate neutre : les coefficients de transmission ne peuvent, pour la région sensible du chromate neutre, être évalués que très grossièrement pour le bichromate, à cause de leur extrême exigüité (2).

L'examen des courbes de transmission au travers des mélanges montre d'ailleurs que ce défaut de sensibilité s'accroît notablement pour les mélanges

(1) Voir mon Mémoire *Sur les spectres d'absorption des chromates alcalins et de l'acide chromique*, même Recueil, t. I, p. D. 8.

(2) Même Mémoire, p. D. 10.

riches en bichromate. Les courbes relatives à des proportions graduelles des deux sels se rapprochent de telle manière que le bichromate additionné d'un peu de chromate neutre ne se distingue guère du bichromate pur, tandis qu'on ne peut confondre le chromate neutre pur avec celui qui contient  $\frac{1}{100}$  de bichromate (1).

La comparaison avec des déterminations faites à l'avance sur des mélanges connus pourrait cependant fournir d'assez bons résultats. Mais la nécessité de multiplier les expériences, pour éliminer les imperfections de réglage des deux lumières, rendrait la méthode très lente et très pénible et exigerait un nombre immense de mesures.

Après avoir poursuivi dans ce sens quelques essais sur les partages fournis par l'acide borique, j'ai adopté une méthode colorimétrique beaucoup plus rapide et même plus sensible.

*Méthode suivie.* — La méthode consiste à comparer le mélange inconnu avec une gamme faite à l'avance de mélanges connus de chromate neutre et de bichromate : de l'identité de teinte on conclut à l'identité de composition.

Dans des tubes à essais d'un diamètre sensiblement uniforme, j'introduis un volume constant (10<sup>cc</sup>) des mélanges gradués de bichromate et chromate neutre de même concentration (2) : ces liquides occupent dans les tubes des hauteurs à peu près constantes.

Les tubes bouchés au liège fin, puis soigneusement mastiqués, sont disposés verticalement par ordre en séries parallèles.

On forme ainsi une échelle colorimétrique de tubes étalons, où, la quantité de bichromate de potasse demeurant constante, la dose de potasse qui lui est combinée diminue progressivement depuis 1<sup>er</sup> jusqu'à zéro : le premier tube contient du chromate neutre  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ , le dernier renfermant seulement du bichromate  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

La teinte varie progressivement depuis le jaune verdâtre du sel neutre pur jusqu'au rouge orangé du bichromate. L'œil apprécie aisément la différence entre deux nuances consécutives, surtout pour les tubes voisins du

---

(1) De telles mesures ont été effectuées avec le spectrophotomètre de Vierordt par M. H. Settegast (*Ann. von Wied.*, N. F., VII, 1879, 242-260) : mais ces recherches, qui paraissent avoir été exécutées avec soin, n'ont en réalité fourni aucune indication quantitative sur le partage.

(2) C'est-à-dire contenant sous le même volume la même dose d'acide chromique.

chromate neutre; la sensibilité est beaucoup plus faible pour les tubes riches en bichromate : nous en avons donné plus haut la raison.

Pour ce motif, j'ai formé, comme il suit, les séries colorimétriques.

La première série de tubes contient par litre  $0^{\text{eq}}$ , 5 d'acide chromique, soit pour  $4^{\text{lit}}$



ce dernier pouvant se trouver à l'état de bichromate  $\text{K Cr}^2\text{O}^7$  ou de chromate neutre  $\text{KO}, \text{K Cr}^2\text{O}^7$ . Les mélanges ont été réalisés à l'aide de volumes connus de liqueurs titrées de ces deux sels, savoir :

Bichromate $\text{K Cr}^2\text{O}^7$ .....	147 <sup>gr</sup> , 4	dans $4^{\text{lit}}$ d'eau
Chromate ( $\text{KO}, \text{K Cr}^2\text{O}^7$ ).....	194 <sup>gr</sup> , 4	»
Tube 0.....	10 <sup>cc</sup>	chromate neutre
Tube 1.....	{ 9,9	»
	{ 0,1	bichromate

On poursuit ensuite en diminuant pour chaque tube de  $0^{\text{cc}}, 1$  le volume du sel neutre et le remplaçant par  $0^{\text{cc}}, 1$  de bichromate. Ainsi le tube 17 contient

Chromate neutre.....	8 <sup>cc</sup> , 3
Bichromate.....	1 <sup>cc</sup> , 7

le tube 30,

Chromate neutre.....	7 <sup>cc</sup>
Bichromate.....	3 <sup>cc</sup>

Donc, pour les trente et un premiers tubes (n° 0 à n° 30), la quantité de bichromate non combinée à la potasse croît de l'un à l'autre de  $\frac{1}{100}$  de la dose totale.

Pour les tubes suivants, l'accroissement a été de  $\frac{2}{100}$ ; les numéros des tubes indiquant toujours le nombre de centièmes de bichromate libre, les tubes de rang impair vont manquer.

Ainsi le tube 56 renferme

Chromate neutre.....	3 <sup>cc</sup> , 4
Bichromate.....	5 <sup>cc</sup> , 6

Au delà du tube 60, la sensibilité de teinte devenant moindre, j'ai augmenté les valeurs de l'accroissement, et j'ai seulement formé les tubes

63, 65, 68, 70, 73, 75, 78, 80, 83, 85, 88, 90, 95;



la série est terminée par le tube 100 qui, comme l'indique son rang, contient seulement du bichromate.

La gamme totale comprend donc soixante tubes.

Une deuxième série analogue, mais comprenant seulement quarante-cinq tubes, se rapporte à une concentration double, c'est-à-dire à des liqueurs contenant pour 2<sup>lit</sup>



à l'état de chromate ou de bichromate.

Les tubes se trouvant disposés parallèlement devant une glace dépolie, éclairée bien uniformément, l'œil, même peu exercé, perçoit assez facilement la différence de teinte de deux tubes consécutifs. Cette comparaison est rendue plus facile si l'œil est armé de verres colorés convenablement choisis, en particulier de verres d'un vert intense, qui absorbent fortement la région du spectre transmise par le bichromate et laissent passer les rayons verts transmissibles au chromate neutre. J'ai pu aussi me servir avec avantage d'une solution concentrée de chlorure de nickel contenue dans une cuve à faces parallèles.

*Mode opératoire.* — Les échelles colorimétriques étant ainsi formées, on dispose, dans des tubes identiques et en même volume (10<sup>cc</sup>), les mélanges de chromate neutre et d'acide dont on veut étudier le partage. Ces mélanges doivent être formés de telle manière que la richesse en acide chromique (sous forme de bichromate ou de chromate) y soit toujours la même et identique à celle des séries étalons. Leur teinte sera donc identique à l'un des tubes de l'échelle correspondante, ou comprise entre deux tubes consécutifs. Dans le premier cas, la proportion de bichromate libre contenu dans le mélange est indiquée par le numéro du tube; dans le second cas, nous saurons qu'elle est comprise entre deux valeurs très voisines, et, en prenant la moyenne, nous commettrons une erreur toujours petite.

Dans la série ( $\text{Cr}^2\text{O}^6 = 4^{\text{lit}}$ ), l'erreur sera visiblement inférieure à  $\frac{1}{200}$  pour les tubes 0 à 30, inférieure à  $\frac{2}{200}$  pour les tubes 30 à 60, plus petite que  $\frac{3}{200}$  de 60 à 90, inférieure à  $\frac{5}{200}$  pour les deux derniers tubes.

Le tube à comparer est tout d'abord, par un examen rapide, classé dans une région déterminée de l'échelle : on procède ensuite à une comparaison plus attentive devant la glace dépolie, en s'aidant au besoin des verres colorés, comme il a été dit plus haut.

Toutes les déterminations, d'abord exécutées par moi-même, ont été contrôlées par plusieurs personnes, absolument étrangères aux recherches, qui ont eu seulement à se prononcer sur l'identité de deux nuances.

*Représentation des résultats.* — Les expériences ont toutes été rapportées à  $10^{\text{éq}}$  de bichromate  $\text{KCr}_2\text{O}_7$ , mis en présence de  $10^{\text{éq}}$  de potasse, et de  $x^{\text{éq}}$  d'acide;  $x$  est un nombre connu à l'avance qui varie d'une expérience à l'autre. La dilution de cet acide est choisie de telle manière que le volume occupé par le mélange soit toujours le même, savoir, pour la première série,  $40^{\text{lit}}$ ; pour la seconde,  $20^{\text{lit}}$ . Nous aurons le partage suivant :



donnent

$$y(\text{KO, Ac}) + y \text{ KCr}_2\text{O}_7 + (10 - y)(\text{KO, KCr}_2\text{O}_7) + (x - y) \text{ Ac.}$$

Le coefficient  $y$ , proportion de bichromate libre dans le mélange, est mesuré par la méthode colorimétrique.

Si l'acide opposé au bichromate donne lieu à une combinaison totale, on aura

$$x - y = 0,$$

d'où

$$y = x,$$

pourvu toutefois que  $x$  ne soit pas supérieur à 10.

Les résultats seront, avec avantage, figurés graphiquement par des courbes obtenues en prenant pour abscisses le nombre  $x$  d'équivalents d'acide, pour ordonnées les valeurs trouvées pour  $y$ . L'emploi de ces courbes permet d'éliminer les erreurs accidentelles et de resserrer encore les limites d'incertitude que comporte la méthode suivie. Nous indiquerons, dans nos Tableaux de résultats, les moyennes trouvées à l'échelle colorimétrique et aussi les nombres calculés par interpolation ou par l'intermédiaire des courbes.

J'ai étudié de cette manière un certain nombre d'acides. Les acides insolubles ou donnant avec la potasse des sels insolubles ne pouvaient évidemment faire l'objet de telles recherches, par exemple les acides silicique, hydrofluosilicique et même perchlorique. J'ai dû également laisser de côté les acides qui réduisent le bichromate de potasse en s'oxydant à ses dépens : tels sont l'acide sulfureux, l'acide sulfhydrique, les acides phosphoreux ou arsénieux. Les acides organiques, acides tartrique, oxalique, citrique, pro-

duisent un effet analogue, mais la réaction est le plus souvent assez lente pour permettre de faire utilement des déterminations immédiates.

Toutes les expériences ont été faites au voisinage de 20°.

Les résultats obtenus seront exposés dans l'ordre suivant :

- 1° Acide chlorhydrique;
- 2° Acide acétique;
- 3° Acide trichloracétique;
- 4° Acide oxalique;
- 5° Acide sulfurique;
- 6° Acide citrique;
- 7° Acide orthophosphorique;
- 8° Phosphate diacide de potasse;
- 9° Acide carbonique;
- 10° Bicarbonate de potasse;
- 11° Acide borique.

1° *Acide chlorhydrique.*

Les prévisions thermiques rapportées aux hydrates solides assignent à l'acide chlorhydrique une fonction nettement prépondérante sur le bichromate. La différence des chaleurs dégagées est

$$28^{\text{Cal}},3 - 11^{\text{Cal}},9,$$

soit + 14<sup>Cal</sup>,4. La grandeur de cette valeur positive nous autorise à prévoir que l'action de l'acide chlorhydrique sera totale, ou du moins que le partage, s'il existe, sera fort peu avancé.

*Première série :* 10(KO, KCr<sup>2</sup>O<sup>7</sup>) = 40<sup>lit</sup>. — On forme les tubes successifs en ajoutant à 5<sup>cc</sup> de chromate neutre (KO, KCr<sup>2</sup>O<sup>7</sup> = 2<sup>lit</sup>) 5<sup>cc</sup> d'un mélange d'eau et d'acide chlorhydrique, savoir :

	Eau.
5 <sup>cc</sup> (HCl = 2 <sup>lit</sup> ).....	+ 0 <sup>cc</sup>
4,5 » .....	+ 0,5
4 » .....	+ 1,0
... » .....	. . . . .
1 » .....	+ 4
5,0 » .....	+ 4,5
0,2 » .....	+ 4,8

Voici les résultats obtenus, rapportés aux notations indiquées plus haut :

$x$ .	$y$ trouvé.	Limite supérieure de l'erreur.	$y$ calculé.
10.....	9,75	0,25	9,75
9.....	8,7	0,15	8,78
8.....	8	Id.	7,80
7.....	7	Id.	6,83
6.....	5,9	0,1	5,85
5.....	4,9	Id.	4,88
4.....	3,6	Id.	3,90
3.....	2,9	0,05	2,92
2.....	2,1	Id.	1,95
1.....	1,05	Id.	0,98
0,4.....	0,4	Id.	0,39

Les valeurs de  $y$  diffèrent peu de celles qui sont fournies par l'équation

$$y = 0,98x,$$

ligne droite très rapprochée de la droite  $y = x$  qui correspond à un déplacement total.

*Seconde série* :  $10(\text{KO}, \text{KCr}^2\text{O}^7) = 20^{\text{lit}}$ .

$x$ .	$y$ trouvé.	Limite d'erreur.	$y$ calculé.
10.....	»	»	»
8.....	»	»	»
5.....	5	0,25	4,8
4.....	3,75	Id.	3,9
3.....	2,85	0,05	2,9
2.....	1,95	Id.	1,95
1.....	1	Id.	0,98

} Le bichromate a cristallisé.

Les résultats sont sensiblement identiques à ceux de la première série : ils nous montrent que le déplacement du bichromate par l'acide chlorhydrique est sensiblement total, ainsi que M. Berthelot l'a vérifié par voie calorimétrique. La dilution ne produit guère d'effet sensible, du moins dans les conditions étudiées. Ici le phénomène est pleinement conforme aux prévisions thermiques : l'absence de sel acide de l'acide chlorhydrique, du moins en liqueurs étendues, est ici une condition favorable au déplacement total. La légère différence que fournissent les expériences doit être attribuée à une faible décomposition exercée par l'acide chlorhydrique sur le bichromate lui-même avec mise en liberté d'acide chromique.

2° *Acide acétique.*

Les valeurs thermiques indiquent, pour la mise en liberté du bichromate, dans l'état solide,

$$22^{\text{Cal}},3 - 11^{\text{Cal}},9,$$

valeur nettement positive et assez grande.

*Première série (40<sup>lit</sup>) :*

<i>x.</i>	<i>y</i> trouvé.	Limite d'erreur	<i>y</i> rectifié.
0,8....	0,8	0,05	0,8
1.....	1,0	Id.	1
2.....	2,05	Id.	1,95
4.....	4	0,1	3,9
6.....	5,9	Id.	5,8
8.....	7,4	0,15	7,35
10.....	8,4	Id.	8,35
12.....	8,9	Id.	8,8
14.....	»	»	9,1
16.....	9,25	0,25	9,2
18.....	»	»	9,25
20.....	9,25	0,25	9,3

Les valeurs de *y* reportées graphiquement forment une courbe hyperbolique tangente à l'origine à la droite d'action totale  $y = x$ , et ayant pour asymptote la droite  $y = 10$ , valeur qui serait évidemment fournie par l'emploi d'une quantité indéfinie d'acide acétique (*fig. 1*).

Nous voyons que, lorsqu'on oppose à 1<sup>éq</sup> de potasse équivalents égaux de bichromate et d'acide acétique, le partage a lieu dans le rapport de 0,165 à 0,835.

*Seconde série (20<sup>lit</sup>) :*

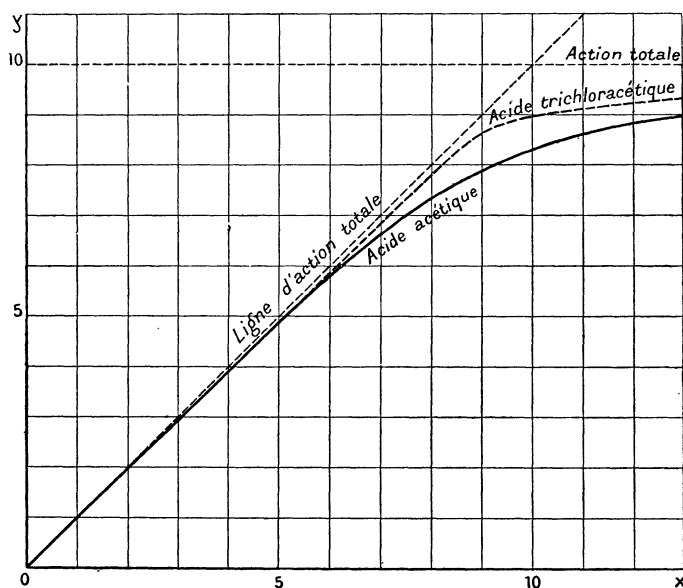
<i>x.</i>	<i>y</i> trouvé.	Limite d'erreur.	<i>y</i> rectifié.
1.....	0,95	0,05	0,95
2.....	1,95	Id.	1,95
4.....	3,75	0,25	3,8
6.....	5,25	0,25	5,5
8.....	»	»	»
10.....	»	»	»

} Le bichromate a cristallisé.

Les résultats diffèrent peu de ceux de la première série : néanmoins, les valeurs de *y* paraissent être un peu plus faibles. Le déplacement du bichromate paraît donc moins avancé pour des liqueurs moins diluées : cette cir-

constance est très conforme à l'idée que nous pouvons nous faire de la cause même du partage, qui est vraisemblablement la production d'une certaine

Fig. 1.



dose d'acétate acide de potasse, destructible par la dilution et devant par cela même exister plus abondamment dans les dissolutions plus concentrées.

### 3° Acide trichloracétique.

Série unique :  $10(\text{KO}, \text{KCr}^2\text{O}^7) = 40^{\text{lit}}$ . — Les prévisions thermiques paraissent voisines de celles de l'acide acétique.

$x$ .	$y$ trouvé.	Limite d'erreur.	$y$ rectifié.
1.....	1	0,05	1
2.....	2	Id.	1,95
4.....	4	0,1	3,9
6.....	5,9	Id.	5,85
8.....	7,9	0,15	7,8
8,8....	8,6	Id.	8,55
10.....	8,9	Id.	8,95
12.....	9,25	0,25	9,2
16.....	9,25	Id.	9,4
20.....	9,5	Id.	9,55

La marche du partage est analogue à celle que nous a fournie l'acide acé-

tique. Les valeurs de  $y$  forment de même une courbe hyperbolique asymptote à  $y = 10$ , tangente à l'origine à la droite  $y = x$  (courbe pointillée de la *fig. 1*).

La comparaison des deux courbes accuse nettement une prédominance d'action pour l'acide trichloracétique. M. Thomsen avait déjà constaté cette activité plus grande de ce dernier acide dans les partages salins, et les avidités relatives qu'il assigne à ces deux acides sont

Pour l'acide trichloracétique.....	0,36
Pour l'acide acétique.....	0,03

Celle-ci serait douze fois plus petite que la première. Ce résultat ne peut être conciliable avec les valeurs trouvées en opposant ces deux acides au bichromate.

L'action plus avancée qu'exerce l'acide trichloracétique provient de ce que le sel acide, cause principale du partage, est beaucoup moins stable et plus facilement dissociable par l'eau que l'acétate.

#### 4° Acide oxalique.

*Seconde série* :  $10(\text{KO}, \text{KCr}^2\text{O}^7) = 20^{\text{lit}}$ . — Je prends pour  $x$  le nombre d'équivalents de fonction acide, soit 2 pour  $\text{C}^4\text{O}^8\text{H}^2$ .

$x$ .	$y$ trouvé.	Limite d'erreur.	$y$ rectifié.
1.....	1	0,05	1
2.....	1,95	Id.	1,95
4.....	3,75	0,25	3,8
6.....	5,5	Id.	5,7
8.....	7,75	Id.	7,6
10.....	»	»	».... Le bichromate a cristallisé.

Dans les limites considérées,  $y$  est voisin de

$$y = 0,98x,$$

ligne droite très rapprochée de la ligne d'action totale.

Les deux fonctions de l'acide oxalique agissent donc l'une et l'autre pour réaliser un déplacement à peu près total.

*Première série* ( $40^{\text{lit}}$ ). — J'ai tenté d'effectuer un nombre plus considérable de mesures : pour des quantités d'acide inférieures à 8, nous retrou-

vons la même ligne droite. Pour des doses supérieures allant de 10 à 20, j'ai trouvé que l'acide oxalique est promptement oxydé avec dégagement lent de bulles de gaz acide carbonique, tandis que la liqueur brunit de plus en plus : cet effet, qui est instantané pour  $x = 20$ , rend impossible toute détermination. Nous retrouverons une cause analogue de perturbation, plus lente, il est vrai, en étudiant l'acide citrique.

### 5° Acide sulfurique.

*Première série* :  $10(\text{KO}, \text{KCr}_2\text{O}_7) = 40^{\text{lit}}$ . —  $x$  désigne le nombre d'équivalents de  $\text{SO}_3 = 40^{\text{gr}}$  opposés au bichromate.

$x$ .	$y$ trouvé.	Limite d'erreur.	$y$ rectifié.
0,4....	0,4	0,05	0,4
1.....	1	Id.	1
2.....	1,9	Id.	1,95
4.....	3,9	0,1	3,9
6.....	5,6	Id.	5,85
8.....	7,9	0,15	7,8
8,8....	8,8	Id.	8,6
10.....	9,75	0,25	9,75
11,2....	9,8	Id.	9,8
12.....	9,8	Id.	9,85
16.....	9,9	Id.	9,9
20.....	10	Id.	10

On peut représenter les valeurs de  $y$  par deux droites : la première, relative aux  $x < 10$ , serait

$$y = 0,975x,$$

très peu écartée de la droite d'action totale; l'autre, pour les valeurs de  $x > 10$ , presque confondue avec  $y = 10$ .

Les deux fonctions acides de  $\text{S}^2\text{O}_6$  produisent donc en liqueur étendue le déplacement à peu près total du bichromate.

### 6° Acide citrique.

L'acide citrique ( $\text{C}^{12}\text{H}^8\text{O}^{14} = 192^{\text{gr}}$ ) se comporte, dans les dissolutions, comme un acide tribasique à trois fonctions égales. Chaque équivalent de potasse dégage environ  $12^{\text{Cal}}$ , 6, valeur inférieure aux chaleurs de saturation des acides minéraux forts, mais supérieure à  $11^{\text{Cal}}$ , 7 que dégage le bichro-



mate avec la potasse. N'ayant pas les données thermiques pour l'état solide des citrates, nous ne pouvons appliquer rigoureusement à l'acide citrique le calcul relatif aux hydrates solides. Nous pouvons néanmoins prévoir qu'il indiquerait la prédominance de chaque fonction de cet acide sur le bichromate.

*Première série* :  $10(\text{KO}, \text{KCr}^2\text{O}^7) = 40^{\text{lit}}$ . —  $m$  représentant le nombre des molécules d'acide citrique  $\text{C}^{12}\text{H}^8\text{O}^{14}$ ,  $x$  désigne le nombre d'équivalents fonctionnels  $\frac{1}{3}(\text{C}^{12}\text{H}^8\text{O}^{14})$  (groupe monobasique); il est clair que

$$x = 3m.$$

$m$ .	$x$ .	$\gamma$ trouvé.	Limite d'erreur.	$\gamma$ rectifié.
0,2.....	0,6	0,6	0,05	0,6
0,4.....	1,2	1,3	Id.	1,2
».....	2	»	»	1,95
1.....	3	2,95	Id.	2,9
».....	4	»	»	3,85
2.....	6	5,4	0,1	5,55
».....	8	»	»	7,2
3.....	9	7,9	0,15	7,85
».....	10	»	»	8,45
4.....	12	9,25	0,25	9,25
».....	14	»	»	9,5
5.....	15	9,75	Id.	9,75

Pour des doses plus grandes d'acide citrique ( $x$  compris entre 15 et 30), je n'ai pu poursuivre utilement les comparaisons : la liqueur brunit plus ou moins vite par l'oxydation de l'acide citrique, réalisée aux dépens du chromate; l'effet est d'autant plus rapide que la proportion d'acide est plus grande.

Les valeurs de  $\gamma$  sont figurées par une courbe hyperbolique, de même forme que pour l'acide acétique, tangente à l'origine à la ligne d'action totale (*fig. 2*).

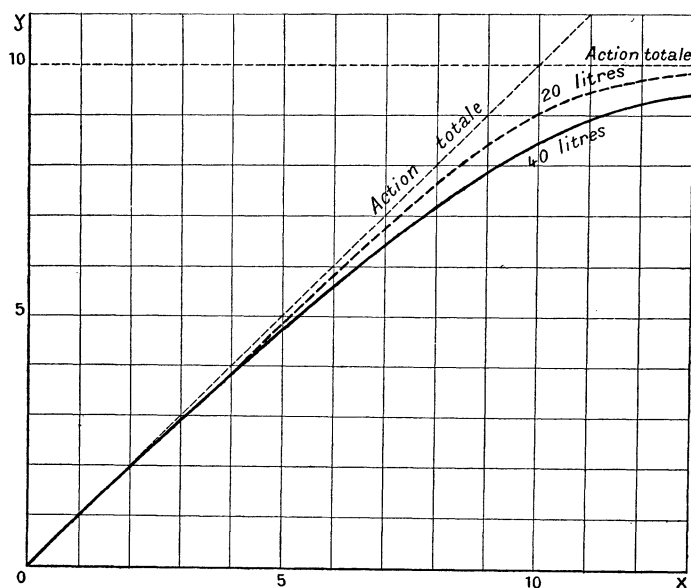
On voit que l'acide citrique se comporte comme un acide réellement tribasique et pourrait être comparé à un faisceau de trois acides analogues à l'acide acétique.

Seconde série (20<sup>lit</sup>) :

<i>m.</i>	<i>x.</i>	<i>v</i> trouvé.	Limite d'erreur.	<i>y</i> rectifié.
0,1.....	0,3	0,3	0,05	0,3
0,2.....	0,6	0,55	Id.	0,58
0,3.....	0,9	0,75	Id.	0,86
0,5.....	1,5	1,4	Id.	1,45
1.....	3	2,95	Id.	2,9
1,5.....	4,5	»	»	4,35
2.....	6	5,5	0,25	5,75
2,5.....	7,5	7,5	Id.	7,2
3.....	9	»*	»	8,4
».....	10	»*	»	9
3,5.....	10,5	9,25*	0,25	9,25
4.....	12	9,5*	Id.	9,6
4,5.....	13,5	9,75*	Id.	9,75
5.....	15	10*	Id.	9,8

Pour tous les cas désignés par un astérisque, il s'est déposé dans la liqueur des cristaux de bichromate : on a pu, cependant, effectuer des déter-

Fig. 2.



minations en opérant immédiatement après la formation du mélange, grâce à l'élévation de température qui en résultait (une légère cause d'erreur pouvait provenir de cette dernière circonstance).

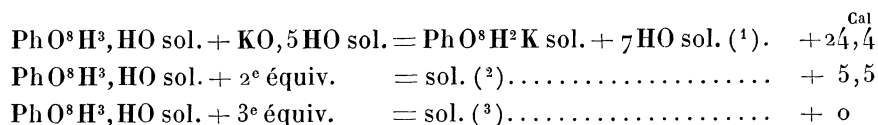
Les valeurs de *y* fournies par cette seconde série donnent une courbe hyperbolique analogue, mais indiquant un déplacement plus avancé (*fig. 2*).

Pour équivalents égaux de potasse, de bichromate et d'acide citrique ( $\frac{1}{3}\text{C}^{12}\text{H}^8\text{O}^{14}$ ), il subsiste dans la première série 0,155, dans la seconde 0,1 environ de potasse unie au bichromate.

La dilution tend donc, dans le cas actuel, à diminuer l'étendue du déplacement.

### 7° Acide orthophosphorique.

Les trois fonctions de l'acide orthophosphorique  $\text{PhO}^8\text{H}^3$  s'exercent d'une manière très inégale. Ces différences, fort notables dans les dissolutions, deviennent encore plus visibles quand on considère les réactions dans l'état solide hydraté. On trouve ainsi que



Nous sommes donc conduits à penser que la première des fonctions de l'acide orthophosphorique (mesurée par  $24^{\text{Cal}}, 4$ ) est supérieure, vis-à-vis de la potasse, à la fonction acide du bichromate mesurée par  $11^{\text{Cal}}, 9$ . La différence  $24^{\text{Cal}}, 4 - 11^{\text{Cal}}, 9$ , soit  $12^{\text{Cal}}, 5$ , est positive et fort grande.

La seconde fonction est mesurée par un nombre un peu supérieur à  $5^{\text{Cal}}, 5$ , et visiblement du même ordre que le bichromate, quoique paraissant plus faible.

Quant à la troisième, mesurée par un effet thermique voisin de zéro, elle est, à coup sûr, très inférieure à la fonction acide du bichromate de potasse.

S'il en est ainsi, l'acide orthophosphorique mis en présence du chromate neutre de potasse devra sans doute manifester seulement deux fonctions acides, l'une forte, comparable à celle de l'acide chlorhydrique, l'autre faible, analogue au bichromate lui-même.

*Première série* :  $10(\text{KO}, \text{KCr}^2\text{O}^7) = 40^{\text{lit}}$ . —  $m$  représente le nombre

(1) La chaleur de dissolution du phosphate acide de potasse est, d'après mes mesures, à  $21^{\circ}$  de  $-4^{\text{Cal}}, 6$  pour  $1^{\text{éq}} \text{KH}^2\text{PhO}^8 = 136^{\text{gr}}$ . Graham avait indiqué  $-4, 8$ .

(2) En admettant pour la chaleur de dissolution du phosphate dipotassique  $\text{KH}^2\text{PhO}^8$  le même nombre  $+5, 6$  que pour le sel de soude, valeur qui est sans doute trop forte : la quantité de chaleur  $5, 5$  doit donc probablement être trop petite.

(3) En admettant pour la chaleur de dissolution du phosphate tribasique le même nombre  $+17, 4$  que pour la soude.

d'équivalents de  $\text{PhO}^8\text{H}^3 = 98^{\text{gr}}$ , opposés à  $10(\text{K Cr}^2\text{O}^7)$  :

$m$ .	$x$ .	$\gamma$ trouvé.	Limite d'erreur.	$\gamma$ rectifié.
0,2.....	0,4	0,4	0,05	0,4
0,4.....	0,8	0,75	Id.	0,78
1.....	2	1,95	Id.	1,95
2.....	4	3,5	0,1	3,5
3.....	6	4,6	Id.	4,8
4.....	8	5,95	Id.	5,95
5.....	10	7,15	0,15	7,1
6.....	12	8,15	Id.	8,1
7.....	14	8,85	Id.	8,9
8.....	16	9,75	0,25	9,75
9.....	18	9,75	Id.	9,85
10.....	20	10	Id.	10

Si nous considérons les valeurs de  $\gamma$  fournies par de petites quantités d'acide, nous remarquons que l'on a

$$\gamma = 2m :$$

$m^{\text{eq}}$  de  $\text{PhO}^8\text{H}^3$  déplacent donc  $2m^{\text{eq}}$  de bichromate. Si nous désignons par  $x$  le nombre réel d'équivalents de fonction acide monobasique qui interviennent dans la réaction, nous aurons

$$\gamma = x ;$$

donc

$$x = 2m.$$

L'acide phosphorique se comporte comme un faisceau de deux acides monobasiques.

Rapportée aux  $x$  ainsi définis, la courbe des  $\gamma$  est voisine d'un arc d'hyperbole qui est tangent à l'origine à la ligne droite d'action totale  $\gamma = x$  et admet pour asymptote la droite  $\gamma = 10$  (*fig. 3*).

En opposant équivalents égaux de potasse, de bichromate et d'acide orthophosphorique  $\text{PhO}^8\text{H}^3$ , ce dernier s'empare sensiblement de toute la base ( $m = 10$  ou  $x = 20$ ).

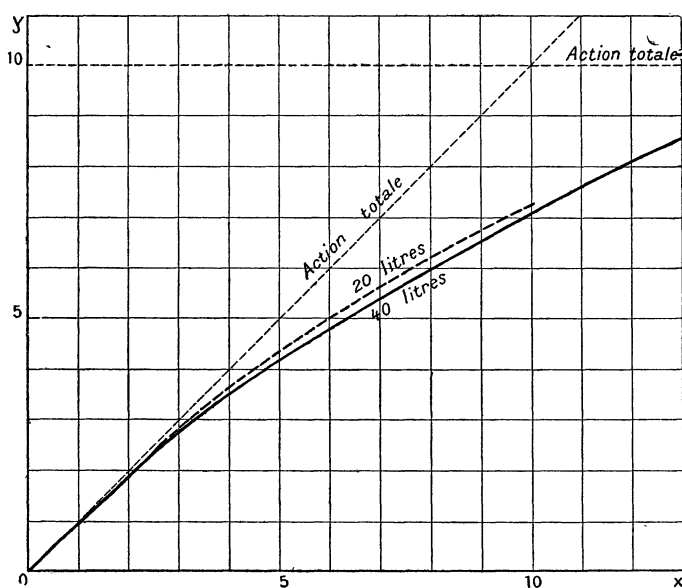
*Seconde série* :  $10(\text{K O}, \text{K Cr}^2\text{O}^7) = 20^{\text{lit}}$ . —  $m$  et  $x$  désignent, comme ci-dessus, le nombre d'équivalents d'acide orthophosphorique, et le nombre d'équivalents de fonctions acides opposables au bichromate

$$x = 2m.$$

$m.$	$x.$	$y$ trouvé.	Limite d'erreur.	$y$ rectifié.
0,1.....	0,2	0,2	0,05	0,2
0,2.....	0,4	0,4	Id.	0,4
0,5.....	1	0,95	Id.	0,95
1.....	2	1,95	Id.	1,9
1,5.....	3	2,95	Id.	2,8
2.....	4	3,5	0,25	3,6
2,5.....	5	4,25	Id.	4,35
3.....	6	5	Id.	5
3,5.....	7	5,75	Id.	5,6
4.....	8	6,5	Id.	6,2
4,5.....	9	6,75	Id.	6,7
5.....	10	7	Id.	7,2

Ces résultats donnent une courbe analogue à celle de la première série (courbe ponctuée de la *fig. 3*), mais paraissant indiquer un déplacement un

Fig. 3.



peu plus avancé; ici, comme dans le cas de l'acide citrique, la dilution tend à diminuer la valeur du déplacement.

L'effet produit par l'acide orthophosphorique provient, comme on l'a vu, des deux premières fonctions de cet acide. Tout nous conduit à les considérer comme très inégales : il importe donc autant que possible de définir leur action particulière dans l'effet total. C'est ce que nous allons faire dans ce qui suit.

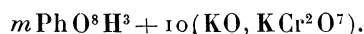
8° *Phosphate diacide de potasse, ou deuxième fonction de l'acide phosphorique.*

Les prévisions thermiques nous ont amenés à croire que la première fonction de l'acide orthophosphorique est comparable à celle de l'acide chlorhydrique : opposée au chromate neutre de potasse, elle donnerait donc une action voisine du déplacement total. En désignant par  $x$  le nombre d'équivalents de cette première fonction, on aurait sensiblement (pour  $x < 10$ )

$$y' = 0,98x.$$

Ceci posé, nous pourrions déduire l'effet de la deuxième fonction.

Considérons le mélange



La première fonction acide, supposée s'exerçant seule et la première, éliminera une dose de bichromate représentée par

$$y'_m = 0,98m.$$

Il reste dans la liqueur  $(10 - y'_m)^{\text{éq}}$  de chromate neutre non détruit, sur lesquels vont agir les  $m^{\text{éq}}$  de la deuxième fonction acide; il en résulte le déplacement d'une quantité nouvelle de bichromate

$$y_m - y'_m,$$

$y_m$  quantité totale évaluée par les mesures du § 7.

C'est comme si nous faisons agir sur  $10(\text{KO}, \text{KCr}^2 \text{ O}^7)$

$$\frac{m \times 10}{10 - y'_m}$$

équivalents de la deuxième fonction acide, qui vont déplacer

$$y''_m = \frac{10(y_m - y'_m)}{10 - y'_m}$$

de bichromate.

Donc, en rapportant toujours à  $10(\text{KO}, \text{KCr}^2 \text{ O}^7)$ , nous trouvons que

$$x'' = \frac{10m}{10 - 0,98m}$$

équivalents de la deuxième fonction déplacent une dose de bichromate représentée par

$$y'' = \frac{(y_m - 0,98m)10}{10 - 0,98m}.$$

En donnant successivement à  $m$  et  $y_m$  les diverses valeurs du Tableau, nous aurons pour  $x''$  et  $y''$  les Tableaux qui suivent :

*Première série (40<sup>lit</sup>) :*

$x''$ .	$y''$ calculé.	$y''$ rectifié (par courbes).
22.....	6,5	6,5
20.....	»	6,2
14,5.....	5,3	5,3
10.....	»	4,35
9,8.....	4,3	4,3
6,6.....	3,5	3,5
4,25.....	2,7	2,75
3,95.....	»	2,62
2,48.....	1,93	1,93
1,97.....	»	1,65
1,10.....	1,08	1,05
0,42.....	0,4	0,4
0,20.....	0,2	0,2

Les valeurs de  $y''$  forment une courbe (*fig. 4*) tangente à l'origine à la ligne d'action totale  $y'' = x''$ ; pour des valeurs un peu grandes de  $x''$  (supérieures à 10), elle est peu éloignée de la droite

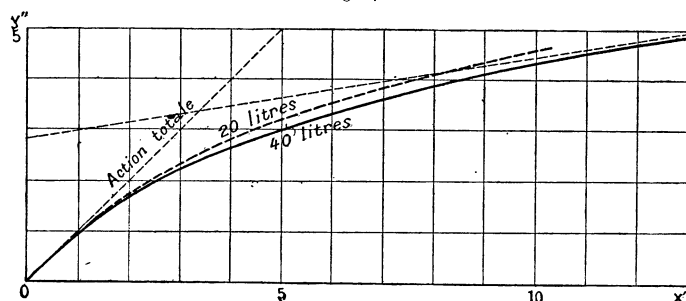
$$y'' = 0,17x'' + 2,8.$$

*Seconde série (20<sup>lit</sup>) :*

$x''$ .	$y''$ calculé.	$y''$ rectifié.
10.....	»	4,6
9,8.....	4,5	4,5
8.....	4,11	4,1
6,56.....	3,75	3,75
5,3.....	3,3	3,3
4,24.....	2,9	2,9
3,32.....	2,5	2,5
2,48.....	2,05	2,05
1,76.....	1,5	1,55
1,10.....	1	1
0,52.....	0,47	0,50
0,2.....	0,2	0,2
0,1.....	0,1	0,1

La courbe des  $y''$  est voisine de la précédente (courbe pointillée de la *fig. 4*). Cependant, ainsi que nous pouvions le prévoir, d'après les résultats

Fig. 4.



d'ensemble de l'acide orthophosphorique, les valeurs de la seconde série (liqueurs moins diluées) correspondent à un déplacement plus avancé du bichromate.

*Étude directe du phosphate diacide.* — Il importait de vérifier les déductions précédentes par une étude directe du phosphate diacide de potasse. Ce dernier peut être obtenu en beaux cristaux quadratiques, dont j'ai mesuré la chaleur de dissolution (voir ci-dessus, note). On peut, à partir du sel cristallisé, obtenir des liqueurs titrées très bien définies, auxquelles on appliquera la méthode de recherches, en les opposant au chromate neutre de potasse.

Si nous désignons encore par  $x''$  le nombre d'équivalents de  $\text{PhO}^8\text{KH}^2$ , opposés à  $10\text{KCr}^2\text{O}^7$  et  $10\text{KO}$ , nous avons obtenu les résultats qui suivent.

*Série unique* [ $10(\text{KO}, \text{KCr}^2\text{O}^7) = 40^{\text{lit}}$ ] :

$x''$ .	$y''$ trouvé.	Limite d'erreur.	$y''$ rectifié.
5.....	3,1	0,1	3,0
4.....	2,7	0,05	2,65
3,95...	2,65	Id.	2,65
3.....	2,3	Id.	2,2
2.....	1,7	Id.	1,66
1,97...	1,65	Id.	1,65
1.....	0,95	Id.	0,95
0,5....	0,5	Id.	0,5

Le phosphate acide n'utilise qu'une seule fonction acide. Les nombres trouvés sont d'ailleurs sensiblement identiques avec ceux déduits plus haut par le calcul des résultats de l'acide orthophosphorique.

Cette coïncidence confirme l'hypothèse que nous avons faite relativement

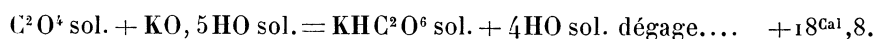


à la nature de la première fonction de cet acide, qui est bien réellement comparable à celle de l'acide chlorhydrique. La deuxième fonction est visiblement de l'ordre de celle du bichromate et donne, avec ce dernier, un partage qui serait plutôt favorable au bichromate.

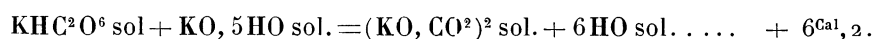
Quant à la troisième fonction, elle est sans aucun effet sensible sur la potasse, vis-à-vis du bichromate.

### 9° Acide carbonique.

M. Berthelot a établi la prépondérance de la première fonction de l'acide carbonique qui fournit le bicarbonate. Dans l'état solide, nous avons

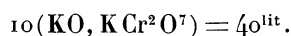


L'action consécutive de la potasse sur le bicarbonate (deuxième fonction de  $\text{C}^2\text{O}^4$ ) donne seulement



La fonction du bichromate vient se placer, d'après les indications thermiques, entre les deux fonctions de l'acide carbonique. L'étude des réactions qu'on obtient en opposant ces deux acides vis-à-vis de la potasse présente donc un grand intérêt.

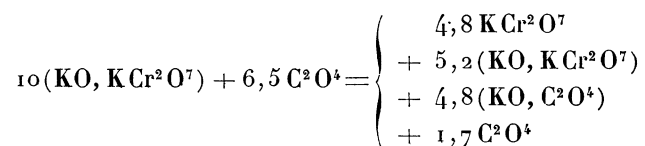
La faible solubilité de l'acide carbonique dans l'eau ne permet pas de préparer à l'avance des solutions connues de ce corps, qu'on ferait ensuite réagir sur le chromate neutre. J'ai dû opérer en faisant arriver à saturation le gaz carbonique pur dans une liqueur titrée de chromate neutre



*Premier essai.* — 20<sup>cc</sup> de chromate neutre, à une température voisine de 20°, ont fixé 0<sup>gr</sup>, 144 d'acide carbonique, soit, pour 10(KO, KCr<sup>2</sup>O<sup>7</sup>), sensiblement 6<sup>eq</sup>, 5 de C<sup>2</sup>O<sup>4</sup>, (C<sup>2</sup>O<sup>4</sup> = 44<sup>gr</sup>).

L'examen colorimétrique a montré que 4<sup>eq</sup>, 8 de bichromate étaient devenus libres.

Si la transformation a fourni du bicarbonate, la réaction sera



1,7 C<sup>2</sup>O<sup>4</sup> dans 40<sup>lit</sup> correspondent à 1<sup>gr</sup>,88 par litre. Or la liqueur saturée d'acide carbonique à 20° contiendrait par litre 1<sup>gr</sup>,77, valeur fort peu différente (1).

*Deuxième essai.* — 40<sup>cc</sup> de chromate neutre, au voisinage de 20°, ont fixé 0<sup>gr</sup>,264 d'acide carbonique, soit, pour 10(KO, KCr<sup>2</sup>O<sup>7</sup>), environ 6C<sup>2</sup>O<sup>4</sup>.

L'essai colorimétrique indique 4<sup>ég</sup>,6 de bichromate libre. Il doit donc rester 1<sup>ég</sup>,4 de C<sup>2</sup>O<sup>4</sup> libre, soit par litre 1<sup>gr</sup>,5, valeur peu éloignée de la teneur de saturation.

Nous voyons donc que la réaction semble bien réellement donner du bicarbonate de potasse, peu dissocié en présence d'un excès d'acide carbonique. L'acide carbonique ne paraît donc intervenir que par sa première fonction.

En mélangeant la liqueur obtenue plus haut avec des volumes connus de chromate neutre, on réalise des systèmes contenant des proportions connues d'acide carbonique.

Le Tableau suivant résume les résultats obtenus, ainsi que ceux qui précèdent :

<i>x</i> .	<i>y</i> trouvé.	Limite d'erreur.	<i>y</i> rectifié.
6,5....	4,8	0,1	4,8
6.....	4,6	Id.	4,5
4,5....	3,65	Id.	3,6
3.....	2,5	0,05	2,5
1,5....	1,35	Id.	1,35

Ces valeurs donnent à la représentation graphique une courbe qui est visiblement tangente à l'origine à la ligne d'action totale  $y = x$ , bien que s'écartant assez promptement de cette droite (*fig. 5*).

Cet effet peut être regardé comme dû en presque totalité à la première fonction de l'acide carbonique, qui donne le bicarbonate, car on verra plus loin que la deuxième fonction (celle du bicarbonate) n'exerce sur le chromate neutre qu'une action fort petite.

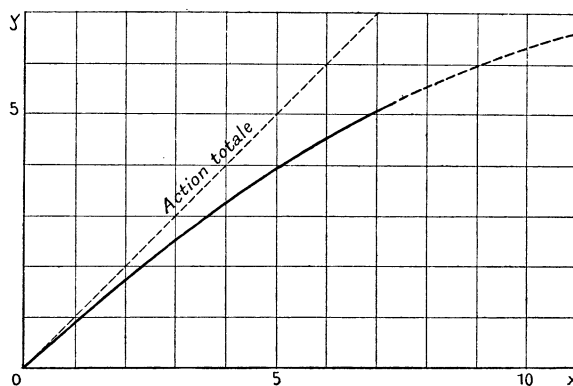
L'action est ici plus avancée qu'avec la deuxième fonction de l'acide phosphorique, conformément aux analogies thermiques.

---

(1) Nous admettons que la solubilité du gaz est la même que pour l'eau, ce qui n'est pas tout à fait vrai.

M. Berthelot, par la méthode calorimétrique, a trouvé que  $10\text{C}^2\text{O}^4$  agissant sur  $10(\text{KO}, \text{KCr}^2\text{O}^7)$  déplacent environ la moitié du bichromate; en

Fig. 5.



prolongeant la courbe, nous arrivons pour ce cas, à peu près, à 6<sup>éq</sup> de bichromate mis en liberté. La concordance est aussi complète que possible.

10° *Bicarbonate de potasse, ou deuxième fonction de l'acide carbonique.*

La deuxième fonction de l'acide carbonique est désignée par les indications thermiques de l'état solide comme inférieure à celle du bichromate.

L'expérience vérifie ces prévisions; l'action du bicarbonate de potasse sur le chromate neutre est extrêmement petite, ainsi que l'établissent les résultats ci-après :

$x$  désignant le nombre d'équivalents de bicarbonate  $\text{HKC}^2\text{O}^6$ , opposés à  $10(\text{KO}, \text{KCr}^2\text{O}^7)$ , le tout dissous dans 40<sup>lit</sup> d'eau, nous avons trouvé pour  $y$  (dose de bichromate devenu libre) :

$x$ .	$y$ trouvé.	Limite d'erreur.
20.....	0,15	0,05
16.....	0,1	Id.
12.....	0,05	Id.
8.....	0,05	Id.
4.....	0,0	Id.
1.....	0,0	Id.

La réaction est à peu près insensible, et doit être rapportée aux dissociations que subissent dans les dissolutions étendues le bicarbonate et le chromate neutre.

On pourra donc aisément ramener le bichromate à l'état de chromate neutre, en l'additionnant de carbonate de potasse, qui se transforme ainsi en bicarbonate.

11° *Acide borique.*

M. Berthelot a été conduit à considérer l'acide borique comme un acide faible : cette nature se manifeste principalement par la forte décomposition que la dilution exerce sur les solutions des borates alcalins et surtout ammoniacaux. Les données thermiques, relatives à la formation des borates de potasse, sont trop incomplètes pour servir de base à une prévision rigoureuse des phénomènes. Si l'on pouvait appliquer à la potasse les nombres déterminés pour la soude, on trouverait pour la production du biborate dans l'état solide un dégagement de chaleur d'environ 15<sup>Cal</sup>. Cette valeur paraît beaucoup trop considérable, et l'expérience seule pourra nous indiquer quelle est l'action exercée par l'acide borique sur le chromate neutre.

La faible solubilité de l'acide borique ne permettant pas d'obtenir de liqueur plus riche que ( $1^{\text{éq}} = 4^{\text{lit}}$ ), j'ai effectué un certain nombre de déterminations en dissolvant directement dans le chromate neutre ( $\text{KO, KCr}^2\text{O}^7 = 4^{\text{lit}}$ ) des poids connus et convenablement choisis d'acide borique pur. J'ai pu ainsi dissoudre jusqu'à  $1^{\text{éq}}$  de  $\text{Bo}^2\text{O}^6 = 70^{\text{gr}}$ , pour  $1^{\text{éq}}$  de chromate neutre ( $194^{\text{gr}}, 4$ ).

Voici les résultats obtenus pour

$$10 (\text{KO, KCr}^2\text{O}^7) = 40^{\text{lit}},$$

$x$  représentant le nombre d'équivalents de  $\text{Bo}^2\text{O}^6$  opposés à  $10^{\text{éq}}$  de bichromate :

$x$ .	$y$ trouvé.	Limite d'erreur.	$y$ rectifié.
0,25....	0,05	0,05	0,05
0,5.....	0,1	Id.	0,075
0,75....	0,15	Id.	0,11
1.....	0,15	Id.	0,15
1,25....	0,15	Id.	0,20
1,5.....	0,2	Id.	0,25
1,75....	0,25	Id.	0,27
2.....	0,3	Id.	0,3
2,25....	0,35	Id.	0,35
2,50....	0,4	Id.	0,4
5.....	0,75	Id.	0,75
6.....	0,95	Id.	0,95
8.....	1,35	Id.	1,3
10.....	1,7	Id.	1,6

Les valeurs de  $\gamma$  sont fort petites : elles peuvent être sensiblement figurées par une droite très voisine de  $Ox$

$$\gamma = 0,15x.$$

Nous voyons que la quantité de bichromate déplacé est sensiblement proportionnelle à la dose d'acide borique.

La réaction examinée de plus près paraît avoir un caractère assez complexe. Quand on dissout dans 10<sup>éq</sup> de chromate ( $K_2O, K_2Cr_2O_7$ ), 10<sup>éq</sup> d'acide borique cristallisé  $Bo^2O^6, 3H^2O^2$ , on voit les cristaux de ce dernier disparaître peu à peu, puis tout à coup se transformer en une poussière cristalline blanche, qui ne se redissout que par l'agitation prolongée, grâce au réchauffement du liquide. Ce précipité temporaire est un borate potassique très acide, fort peu soluble; il se redissout avec accroissement de la dose de bichromate libre.

Sa formation est prédominante et ne peut être compensée par une redissolution totale lorsque la quantité d'acide borique est plus grande que celle indiquée plus haut.

Quand on agite la solution du chromate neutre avec un grand excès de cristaux d'acide borique, on obtient un déplacement très avancé du bichromate, en même temps qu'il se forme beaucoup de borate acide à peu près insoluble. Dans un essai, la réaction a donné 8<sup>éq</sup>, 5 (sur 10) de bichromate libre.

Il n'est pas difficile de concevoir le mécanisme du phénomène, qui est ici déterminé par la précipitation du borate acide de potasse. Au début, l'acide borique dissous produit une légère décomposition du chromate neutre en bichromate et biborate soluble : ce dernier se transforme en borate acide et se précipite. Un nouveau partage a lieu qui aboutit de même à une précipitation de borate, et ainsi de suite. La réaction serait ainsi totale, si le borate était tout à fait insoluble : en réalité, elle est limitée par la légère solubilité du borate acide, sur lequel le bichromate exerce une action inverse.

#### IV. — CONCLUSIONS.

I. Nous avons été amenés dans ce qui précède à considérer le bichromate de potasse comme un corps doué d'une véritable fonction acide, intermédiaire entre les acides forts et l'acide borique.

Les actions réciproques exercées sur la potasse par le bichromate et les

divers acides ont réellement lieu dans le sens indiqué par les prévisions thermiques, surtout si ces dernières sont rapportées à l'état solide et hydraté des corps mis en présence.

Les acides forts, caractérisés par un grand dégagement de chaleur dans leur union avec la potasse, donnent en général un déplacement très avancé : tel est le cas de l'acide chlorhydrique, à côté duquel il faut certainement ranger l'acide azotique. L'acide sulfurique donne des résultats analogues, mais d'une interprétation plus délicate, à cause de la destruction partielle qu'il exerce sur le bichromate avec mise en liberté d'acide chromique.

La première fonction de l'acide orthophosphorique doit être rapprochée des acides les plus forts.

La chaleur de combinaison avec la potasse est un peu plus faible pour l'acide acétique, et cette circonstance se traduit visiblement par un déplacement moins avancé, qui donne lieu à un partage caractérisé. L'acide trichloracétique agit un peu plus fortement. Quant aux trois fonctions égales de l'acide citrique, elles diffèrent peu de l'acide acétique.

La première fonction de l'acide carbonique, la seconde fonction de l'acide orthophosphorique sont du même ordre de grandeur que celle du bichromate, et donnent lieu à des partages fort nets.

La deuxième fonction de l'acide carbonique, la troisième de l'acide phosphorique sont à coup sûr inférieures au bichromate, et demeurent à peu près sans effet vis-à-vis du chromate neutre. Quant à l'acide borique, sa fonction paraît être nettement au-dessous du bichromate : la légère action qu'on observe sur le chromate provient sans doute de la légère dissociation de ce sel en liqueur étendue, et surtout de la formation de borates très acides faciles à dissocier.

La *fig. 6*, qui reproduit les plus caractéristiques des courbes de partage (<sup>1</sup>), permet de se rendre un compte exact de la diversité d'allure des divers acides opposés au bichromate et à la potasse.

En se bornant à considérer le cas d'équivalents égaux de bichromate, d'acide antagoniste et de potasse ( $x = 10$  sur la figure), nous voyons que l'équivalent unique de base se distribue de la manière suivante :

Acide chlorhydrique.....	0,98
Acide trichloracétique .....	0,895

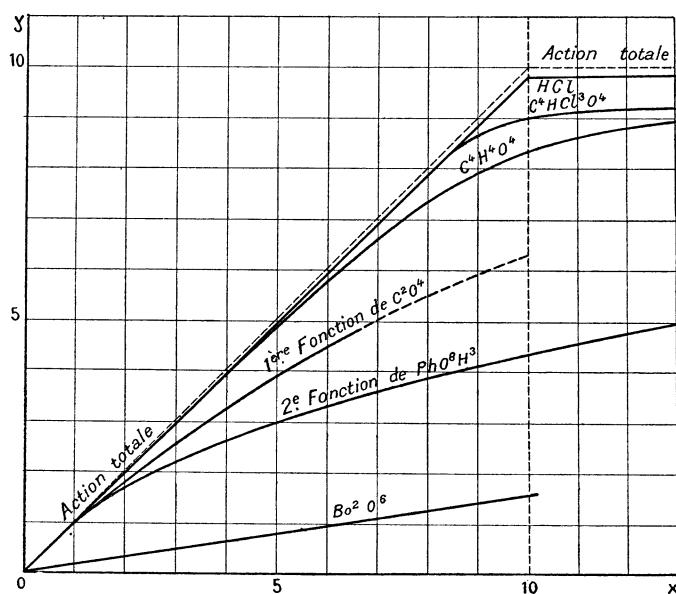
---

(<sup>1</sup>) Pour la série :  $10(\text{KO}, \text{KCr}^2\text{O}^7) = 40^{\text{lit}}$ .

Acide acétique.....	0,835
Acide citrique $\frac{1}{3}$ ( $C^{12}H^8O^{14}$ ).....	0,845
Acide carbonique.....	0,63 (1)
Deuxième fonction d'acide orthophosphorique..	0,435
Acide borique $Bo^2O^6$ .....	0,16

le reste de la potasse demeurant combiné au bichromate.

Fig. 6.



La dilution intervient le plus généralement pour diminuer la valeur du déplacement du bichromate. Elle favorise ainsi la combinaison de la potasse avec l'acide le plus faible : c'est le cas de l'acide citrique, et aussi de la deuxième fonction de l'acide phosphorique.

## II. Un résultat général et très important se dégage des expériences.

Toutes les fois que la fonction de l'acide, mesurée par les données thermiques de l'état solide, l'emporte sur le bichromate, *cette prédominance se traduit par l'action totale qu'une petite quantité d'acide exerce sur le chromate neutre.*

Les actions secondaires qui substituent au déplacement total théorique

(1) Courbe prolongée.

un partage plus ou moins avancé sont alors sans influence notable. Cette circonstance se révèle visiblement dans la représentation graphique du partage : toutes les courbes fournies par de tels acides sont tangentes à l'origine à la ligne d'action totale  $y = x$ .

On a ainsi le moyen de connaître immédiatement *combien chaque acide employé possède de fonctions supérieures à la fonction acide du bichromate*, ou, en d'autres termes, quelle est vis-à-vis du bichromate la basicité effective de cet acide.

Il suffit pratiquement de faire agir sur 10<sup>éq</sup> de (KO, KCr<sup>2</sup>O<sup>7</sup>) une petite quantité de l'acide à étudier,  $xM$ ,  $M$  étant la molécule d'acide (par exemple PhO<sup>8</sup>H<sup>3</sup> ou C<sup>12</sup>H<sup>8</sup>O<sup>14</sup>),  $x$  étant un nombre inférieur à 2. La méthode colorimétrique indique l'étendue  $y$  du déplacement, qui correspond à l'utilisation totale de  $xn$  équivalents d'acide,  $n$  étant le nombre cherché de fonctions supérieures au bichromate; on aura donc

$$y = nx,$$

d'où l'on déduit  $n$ .

On trouve ainsi 3 pour l'acide citrique, 2 pour l'acide orthophosphorique, 1 seulement pour l'acide carbonique C<sup>2</sup>O<sup>4</sup>, zéro pour l'acide borique Bo<sup>2</sup>O<sup>6</sup>. En réalité, pour ce dernier, on serait conduit à  $n = 0,16$ , ce qui, pour ramener à  $n = 1$ , obligerait à sextupler la formule de l'acide borique et à prendre Bo<sup>12</sup>O<sup>36</sup>: mais il vaut mieux admettre que l'acide borique est inférieur au bichromate et que dès lors la règle ne peut être appliquée.

Nous retrouvons ici la vérification du principe général des petites masses, énoncé par M. Berthelot (*Mécan. chim.*, II, 80, 254, 613): *Si, dans un système, l'un des composants se trouve en dose très petite et seule variable, il agit proportionnellement à sa masse et tend vers une action totale.*

L'action de petites quantités d'acide est donc rigoureusement conforme aux prévisions thermiques déduites de l'état solide : *c'est une vérification éclatante de ce mode de prévision.*

III. Quant à la notion d'*avidité* que M. Thomsen a voulu instituer, elle est certainement incompatible avec les résultats qui précèdent. Il n'est pas admissible que le partage soit uniquement réglé par ces coefficients, qui seraient indépendants des phénomènes thermiques, alors que nous trouvons



une concordance absolue entre les phénomènes et les prévisions fondées sur les principes thermochimiques. Ceux-ci, nous l'avons vu, indiquent parfaitement dans tous les cas possibles le sens dominant du déplacement, qui est fréquemment transformé par des actions secondaires en partage plus ou moins avancé, mais qui demeure total pour de petites quantités d'acide.

