

SUR LA DÉTERMINATION RIGOUREUSE
DE L'EAU DE CRISTALLISATION
APPLIQUÉE AUX RECHERCHES
SUR LES POIDS ATOMIQUES

PAR MM. PH.-A. GUYE ET D.-E. TSAKALOTOS

Journal de Chimie Physique 1909.

Le nombre des poids atomiques susceptibles d'être déterminés facilement par rapport direct à l'oxygène n'est pas très considérable. Aussi y a-t-il un grand intérêt à perfectionner les méthodes de dosage permettant d'établir avec exactitude des rapports atomiques rapportés à des radicaux ou groupements oxygénés tels que H_2O , CO_2 , NO_3 , N_2O_5 etc., ainsi que l'un de nous l'a indiqué⁽¹⁾. Dans le système des poids atomiques avec base $O = 16$, les poids de ces groupes ou radicaux oxygénés sont connus avec d'autant plus de précision que l'oxygène entre dans une proportion plus grande dans leur composition. Tel est en particulier le cas du groupement H_2O , qui serait encore connu avec une exactitude de $\pm \frac{1}{50000}$, même si l'erreur sur le poids atomique de l'hydrogène était de $\pm \frac{1}{5000}$, ce qui représente l'écart entre les deux séries de déterminations faites par M. Morley et par M. Noyes.

On conçoit dès lors l'utilité considérable que pourrait présenter une méthode rigoureuse pour la détermination de l'eau de cristallisation des sels cristallisés. C'est ce qui nous a engagés à entreprendre les recherches consignées dans la présente note.

A vrai dire, les mémoires sur les poids atomiques pu-

⁽¹⁾ *Ph. A. Guye, J. Ch. phys., t. 4, p. 180 (1906).*

bliés dans le cours du siècle dernier, contiennent un assez grand nombre de déterminations de rapports atomiques entre un sel anhydre et son eau de cristallisation; mais ces expériences ont été effectuées de façon purement empirique⁽¹⁾. Les sels cristallisés ont été desséchés tantôt dans une atmosphère privée d'humidité par l'acide sulfurique ou telle autre matière desséchante, tantôt entre feuilles de papier filtre, tantôt à l'air libre, conditions éminemment variables qui ne permettent pas de se faire un idée précise sur le degré de pureté des sels employés. Il nous a donc semblé que la question devait être reprise en s'inspirant des résultats modernes de la chimie physique qui ont jeté une vive clarté sur la question de la stabilité et de la dissociation des sels hydratés.

I. — PRINCIPES

I. Un sel contenant de l'eau de cristallisation, parfaitement stable à la température ordinaire, au sens usuel du mot, a toujours une certaine tension de dissociation de vapeur d'eau. En le desséchant⁽²⁾ à l'air libre, sur l'acide sulfurique ou entre papier buvard, il contiendra toujours un peu plus ou un peu moins d'eau que ne le comporte sa formule chimique, suivant que la tension de vapeur d'eau dans le milieu extérieur (air libre, atmosphère desséchée par l'acide sulfurique, le papier buvard, etc.) sera supérieure ou inférieure à sa propre tension de dissocia-

(¹) Par exemple, lors de la détermination de l'eau de cristallisation du sel $\text{BaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, Marignac (Oeuvres I, p. 563) s'exprime ainsi : « On sait que le chlorure de baryum cristallisé ne s'altère point à l'air... Une certaine quantité de ce sel réduit en poudre fine, placée dans une capsule de platine très évasée, conservée pendant plusieurs jours dans mon laboratoire et pesée, à diverses reprises, n'a pas offert de variations de poids dépassant sensiblement les erreurs de pesée ».

(²) Nous spécifions bien, une fois pour toutes, que par les mots de *dessiccation d'un sel hydraté*, il faut entendre l'opération ayant pour but de lui enlever toute trace d'eau non combinée chimiquement.

tion. Par conséquent, pour obtenir ce sel sans excès ou manque d'eau de cristallisation, il faut le dessécher dans une atmosphère déshydratante où la tension de vapeur d'eau soit rigoureusement égale à la tension de dissociation du sel considéré. La seule manière de satisfaire à cette condition, consiste à opérer sur un sel contenant un peu d'eau en excès et à le dessécher dans une enceinte fermée, en présence d'un excès de sel anhydre, contenant une petite quantité de sel hydraté. S'il s'agit par exemple de préparer le sel $\text{BaCl}_2 + 2\text{aq.}$, on ne l'obtiendra, répondant exactement à la composition de sa formule chimique, qu'en le desséchant dans une enceinte fermée contenant un excès de chlorure de baryum préalablement calciné, et auquel on aura ajouté une petite quantité d'eau pour qu'il contienne un peu de sel $\text{BaCl}_2 + 2\text{aq.}$ Si la température de l'enceinte est absolument uniforme,—et c'est là une condition indispensable,—l'excès d'eau contenu au début dans le sel hydraté à dessécher, viendra se condenser sur le sel anhydre, et cela, jusqu'à ce que le sel à dessécher ne contienne plus que l'eau répondant exactement à la formule $\text{BaCl}_2 + 2\text{aq.}$

Donc, il faut employer, comme matière desséchante du sel hydraté, un excès du sel anhydre même, contenant une petite quantité du sel hydraté.

II. La dessiccation ne peut être parfaite dans les conditions qui précèdent qu'à la condition que le sel à dessécher et le sel anhydre servant de matière desséchante soient rigoureusement à la même température. Supposons en effet, que le dernier soit à une température un peu supérieure; dans ce cas, pour reprendre l'exemple du chlorure de baryum, l'équilibre s'établira à un moment où le sel hydraté contiendra un peu plus d'eau que ne le veut la formule $\text{BaCl}_2 + \text{aq.}$; il en contiendra un peu moins, si c'était le sel à dessécher qui se trouvait à une température supérieure.

Donc, la température de l'enceinte à dessiccation doit être tout à fait uniforme.

Elle peut varier avec le temps, dans des limites très étendues, à la condition de rester, à chaque instant, uniforme.

III. Les considérations qui précèdent s'appliquent à l'eau de cristallisation proprement dite, mais pas à l'eau physiquement interposée (eau d'inclusion), laquelle peut être considérée comme formant avec le sels cristallisés de véritables solutions solides ou mélanges isomorphes. M. Richards ⁽¹⁾ a insisté encore récemment sur les difficultés que présente, avec un grand nombre de sels, l'élimination de cette eau; elle n'est souvent possible qu'en chauffant à des températures voisines du rouge.

Afin de diminuer autant que possible cette cause d'erreur, on opérera d'abord sur des sels réduits en poudre et dont les surfaces d'exposition à l'air seront fréquemment renouvelées. On pourra aussi procéder en suivant une marche inverse à la précédente en partant du sel anhydre, calciné à haute température, et sur lequel on fixera l'eau de cristallisation en le laissant d'abord en présence d'un léger excès d'eau (contenue dans un récipient différent), dans une enceinte à température constante, puis en le desséchant comme précédemment en présence d'un excès de sel anhydre contenant une trace de sel hydraté. Si cette expérience concorde avec celle faite dans le sens direct (c'est-à-dire préparation d'un sel hydraté, à partir d'un sel avec excès d'eau, et déshydratation subséquente) on pourra, semble-t-il, en conclure à l'absence de quantités dosables d'eau d'inclusion.

Enfin, dans certains cas on devra considérer cette eau d'inclusion comme une impureté à doser pour faire les corrections nécessaires, au même titre que l'on a reconnu aujourd'hui la nécessité fréquente de faire des corrections ana-

⁽¹⁾ Th. W. Richards, Ber. Dtsch. chem. Ges., t. 40, p. 2770 (1907).

logues telle, par exemple: la présence de KCl dans le sel KClO_3 ⁽¹⁾, du PtCl_4 dans le sel NaCl cristallisé ⁽²⁾, etc.

Donc, *il faudra s'assurer qu'il ne reste pas d'eau incluse et faire au besoin les corrections nécessaires.*

IV. La déshydratation ultérieure du sel cristallisé, devra, en général, se faire à des températures déterminées, au moyen d'un courant d'air ou de gaz indifférents parfaitement secs. La tension de vapeur des hydrates étant en général doublée par une élévation de température de 10° à 15° , il en résulte que si la deshydratation est répétée une seconde fois à une température de 50° à 100° supérieure à la première, sans qu'il en résulte une nouvelle variation de poids du sel à deshydrater, on pourra considérer ce dernier comme entièrement deshydraté.

Donc, *la deshydratation doit se faire avec un courant de gaz inerte parfaitement sec, et au moins à deux températures différent entre elles de 50° à 100° , sans qu'il y ait une variation de poids appréciable entre la première et la seconde dessiccation.*

V. La détermination de l'eau de cristallisation dans les conditions qui précèdent, suppose, pour être rigoureuse, que le sel hydraté, sur lequel on opère, n'est pas lui-même en voie de dissociation partielle à la température à laquelle on le prépare à l'état pur. Si à cette température, un sel de la formule $\text{S} + n\text{H}_2\text{O}$ est en voie de se transformer successivement en sels $\text{S} + (n-1)\text{H}_2\text{O}$, $\text{S} + (n-2)\text{H}_2\text{O}$, etc., la dessiccation en présence d'un sel anhydre, telle que nous l'avons définie aux paragraphes précédents, sera illusoire.

On s'assurera qu'il n'en est pas ainsi en abaissant ou élevant, après une première opération, de 30° à 50° la température de l'enceinte dans laquelle on amène le sel à sa teneur constante en eau; s'il n'y a pas de variation de

⁽¹⁾ *Guye et Gazarian*, Comptes-Rendus, t. 143, p. 141 (1906).

⁽²⁾ *Richards et Wells*, J. Ann. Chem. Soc., t. 27, p. 527 (1905).

poids entre ces deux températures, on sera à peu près certain que le sel hydraté se trouve, entre ces limites de température, dans une région de parfaite stabilité⁽¹⁾.

Pour plus de sûreté, et dès qu'il s'agira de mesures précises, il conviendra de déterminer préalablement la courbe de tension de dissociation, à diverses températures, du sel hydraté ou des différents hydrates que peut former le sel anhydre.

VI. L'application des principes qui viennent d'être exposés suppose naturellement que les sels sur lesquels on opère sont purs et constituent bien des individus chimiques uniques; s'ils ne le sont pas tout à fait, il faudra déterminer les impuretés avec soin, s'assurer qu'elle ne peuvent pas exercer une influence appréciable sur les résultats des méthodes dérivant des considérations précédentes (tel serait le cas, par exemple si ces impuretés forment elles-mêmes des hydrates plus ou moins stables) et que l'on est fondé à faire les corrections que comporte la présence de ces impuretés. Enfin, des expériences rigoureuses supposent aussi la réduction de pesées au vide et toutes les précautions usitées dans la détermination des poids atomiques.

II. — VÉRIFICATION EXPÉRIMENTALE

Avant de procéder à des déterminations de rapports atomiques, d'après les principes qui viennent d'être expo-

(¹) Il faut reconnaître qu'il reste néanmoins là un petit doute. Si le sel hydraté que l'on veut obtenir pur et le sel anhydre servant de matière desséchante étaient employés à peu près dans les mêmes proportions, le même équilibre s'établirait dans les deux masses de sels aux deux températures et l'on n'aurait pas de variation de poids entre les deux températures. Mais en employant, comme nous l'avons dit, un excès de sel anhydre, il n'en sera généralement pas ainsi, les équilibres superposés tendant à s'établir, en ce qui concerne la masse employée comme matière desséchante, dans le sens de la formation du sel le moins hydraté.

sés, nous avons jugé nécessaire de vérifier d'abord jusqu'à quel point leur application permet d'obtenir des résultats comparables et constants.

Dans ce but nous avons opéré sur du chlorure de baryum (de Kahlbaum), cristallisé plusieurs fois dans des vases en verre de Iéna; d'après Richards⁽¹⁾ le sel ainsi purifié contient encore une petite quantité de silice. Nos résultats n'ont donc pas une valeur absolue. Ils démontrent néanmoins que la méthode de travail adoptée permet d'obtenir des résultats très précis, que la pratique permettra sans doute d'améliorer encore et révèlent d'autre part une cause d'erreur inattendue. Nous croyons cependant bien faire de les publier avec quelques détails, avec l'idée qu'ils pourront aussi être utiles à d'autres chercheurs. Nous décrirons le matériel que nous avons employé et les déterminations de contrôle auquel nous l'avons soumis.

É t u v e s .

Deux étuves ont été employées, l'une à température constante dans laquelle nous pouvions établir l'équilibre entre le sel hydraté contenant un excès d'eau et le sel anhydre, et l'autre où nous pouvions complètement déshydrater le sel.

Étuve à température constante (fig. 1). — Elle se compose de trois parties principales: 1° un cylindre horizontal en laiton A, à double paroi; et 2° et 3°, deux pièces de fermeture ou obturateurs B et C, aussi à double paroi, et du même métal. Chaque obturateur est muni d'un orifice interne O', O', qui est généralement fermé par un bouchon de liège, à travers lequel peut passer un thermomètre *t*. Pour assurer une fermeture à peu près hermétique, les deux obturateurs sont serrés contre les deux faces du cylindre par des plaques de bois *a* et *b*, dont on règle la

(¹) *Th. W. Richards*, *Berichte*, t. 40, p. 2772 (1907).

pression au moyen de 4 tiges de fer *ff* munies d'écrous de serrage. Une plaque en laiton *L* perforée, et disposée horizontalement à l'intérieur de l'étuve, sert de support pour les ustensiles en verre (contenant les sels) à placer à l'intérieur. Chacune de trois parties à double paroi est entourée extérieurement d'une feuille d'amiante très mince, et sur cette feuille est enroulé en hélice un fil de nickel de $\frac{1}{10}$ de mm. de diamètre qui peut être chauffé par un cou-

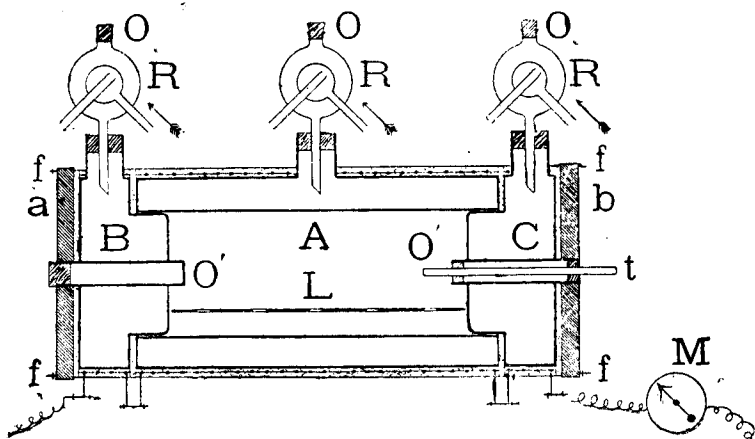


Fig. 1

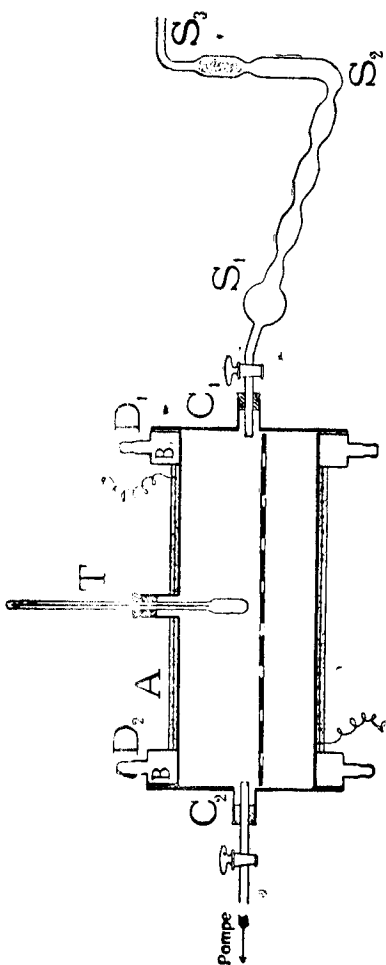
rant électrique à 110 volts. Pour éviter les pertes de chaleur, on enroule extérieurement, autour de chacune des trois parties, des feuilles d'amiante très épaisses; entre les pièces de fermeture et le corps principal se placent des bagnes d'amiante. Les capacités vides constituées par les doubles parois des trois parties de l'étuve sont remplies au $\frac{1}{3}$ ou au $\frac{1}{4}$ d'un liquide bouillant à température constante,—dans nos expériences avec le chlorure de baryum nous avons choisi, l'éther éthylique,—et son munies de réfrigérants sphériques *R, R, R*, en métal, refroidis par un courant d'eau les traversant en série. A l'aide d'une résistance placée dans le circuit électrique, et d'un ampèremètre *M*, on règle le débit électrique de façon à porter le

liquide de chauffe à l'ébullition. Dès que la température est devenue constante (35° environ), les réfrigérants sont

fermés avec des bouchons de liège placés sur les orifices O des ces réfrigérants; on supprime ainsi l'influence que peuvent exercer des changements de pression atmosphérique sur la température d'ébullition de l'éther. Dans ces conditions, les variations de température à l'intérieur de l'étuve, ne dépassent pas $\frac{1}{10}$ de degré. Le chauffage électrique permet en outre de continuer le chauffage nuit et jour, sans aucun danger⁽¹⁾.

Étuve à déshydrater. —

Pour déshydrater le sel, nous avons construit au début une simple étuve électrique en laiton, dans laquelle on faisait passer un courant d'air desséché sur du chlorure de calcium. Ensuite, pour assurer une déshydratation plus parfaite, nous avons monté l'étuve



électrique représentée par la figure 2, qui se compose d'un tube cylindrique en laiton A, chauffé électriquement, ter-

(¹) Des expériences plus récentes ont montré qu'il est préférable de disposer le chauffage électrique (ou le chauffage à gaz), sous la partie inférieure de l'étuve; on réalise ainsi à l'intérieur une constance de température de l'ordre de $\pm 0^{\circ},01$ (P.G.).

miné à ses extrémités pas deux bagues cylindriques creuses B_1 et B_2 de même métal, à double paroi, munies d'orifices D_1 et D_2 par lesquels on peut faire circuler de l'eau; les plaques de fermeture C_1 et C_2 en laiton sont fixées contre les bagues B_1 et B_2 au moyen de cire à cacheter; elles portent des ouvertures pour l'entrée et la sortie de l'air sec. Pour éviter la fusion ou le ramollissement de la cire à cacheter, les bords de l'étuve sont arrosés extérieurement par un courant d'eau froide. Le courant d'air qui traverse l'étuve est desséché par un barborateur S_1, S_2, S_3 , à acide sulfurique à 96 %. Ce barborateur se compose d'un tube en verre recourbé portant de petits aplatissements alternés, ayant pour effet de forcer les bulles d'air à se déformer constamment et d'assurer ainsi une dessiccation complète de ce gaz.

Pesée du sel.

Les pesées du sel sont faites dans des flacons à peser très bas (fig. 3), commandés spécialement pour ces expériences, ayant environ 4 cm. de diamètre et 3 $\frac{1}{2}$ cm. de hauteur; ils peuvent contenir quelques grammes de sel; le bouchon rodé qui les ferme est muni d'un robinet de verre permettant de mettre l'intérieur en équilibre de pression avec l'extérieur. Les pesées sont faites sur une balance sensible au $\frac{1}{10}$ mg. Dans le flacon à peser on dispose un petit morceau de fil de platine logé en partie dans la tubulure lorsque le flacon est fermé. En ouvrant le flacon avec précaution ce fil est repris avec une pince et sert à remuer le sel de façon à renouveler les surfaces supérieures. Il est essentiel de se servir, comme contrepoids, d'un flacon à peser du même verre, et, approximativement, du même poids et

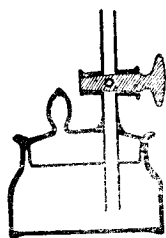


Fig. 3.

du même volume extérieur. Sur le plateau de la balance destiné à recevoir le contrepoids, on place une tare fixe, de façon à opérer toujours à charge constante. Avant les pesées, le flacon à peser et son contrepoids sont essuyés extérieurement avec un linge de soie humide, de façon à remettre les surfaces extérieures dans un état toujours identique, puis abandonnés pendant 12 heures dans la cage de la balance. Avant de procéder aux pesées, on ouvre un instant les petits robinets surmontant les bouchons, de façon à mettre l'intérieur des flacons en équilibre de pression avec l'extérieur

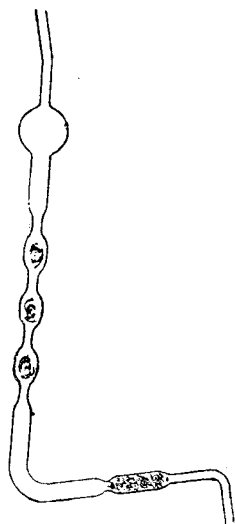


Fig. 4.

Préparation du sel ⁽¹⁾

Le sel $\text{BaCl}_2 + 2\text{aq.}$ présentait des conditions favorables pour nos expériences de vérification. La tension de dissociation, à la température ordinaire, est pratiquement nulle; la purification, par précipitation avec l'alcool, est aussi très simple. Le sel du commerce a été cristallisé trois fois, ensuite dissous dans l'eau, précipité par l'alcool très pur, filtré et lavé plusieurs fois à l'alcool. Le précipité était ensuite chauffé dans une étuve à 120° , pour chasser entièrement les dernières traces d'alcool, puis dissous de nouveau dans l'eau chaude, et cristallisé. Ce dernier produit

(¹) *Marignac*, Œuvres, I, p. 564.

Beckmann, J. pr. Ch., 27, p. 129 et 143.

Lesœur, Comptes rendus, 104, 1511.

Müller-Errbach, Berichte, 19, 127.

Th. W. Richards, Proc. Am. Acad., XXVI, 258.

a été encore cristallisé deux fois par refroidissement brusque, en même temps qu'un petit agitateur mécanique brassait énergiquement la solution. Toutes ces opérations étaient faites dans de la verrerie d'Iéna; nous avons néanmoins toujours constaté que tous les vases étaient assez nettement attaqués. Le sel employé n'était donc pas exempt de silice et ne présente pas les garanties de pureté requises pour une détermination précise.

Expériences.

I. Avant chaque expérience nous avons laissé pendant deux ou trois jours une petite quantité de sel purifié sous une cloche en présence d'eau, contenue dans une capsule à part. De cette manière, le sel contenait 10—15 % d'eau en plus de son eau de cristallisation normale.

2 gr. environ de ce sel humide étaient alors placés dans un flacon à peser; ce flacon était ensuite mis à l'étuve à 34°5 (fig. 1), en présence de deux cristallisoirs, contenant chacun 20 gr. environ de chlorure de baryum anhydre, auxquels on avait ajouté quelques gouttes d'eau distillée. Dans la même étuve se trouvait aussi le flacon à peser vide, servant de contrepoids. Après 30 heures de chauffe, nous avons pesé le sel; nous l'avons ensuite replacé à l'étuve pendant 24 heures encore, et pesé à nouveau. Nous n'avons pas constaté le moindre changement de poids entre ces deux pesées; nous en avons conclu que l'équilibre était déjà établi au but de 30 heures.

Pour déshydrater ensuite le sel, nous l'avons chauffé jusqu'à poids constant (28 heures) entre 120° — 200°, dans l'étuve à dessécher (fig. 2), parcourue intérieurement par un courant d'air desséché sur le chlorure de calcium.

II. La seconde expérience a été faite dans les mêmes conditions que la première, sur une autre portion du sel cristallisé.

III. Dans la troisième expérience nous avons suivi une voie inverse. Nous avons chauffé d'abord pendant 8 heures, à feu nu, une certaine quantité de chlorure de baryum placé dans un creuset de platine. Nous avons ensuite placé le creuset dans un dessiccateur à pentoxyde de phosphore, et après refroidissement complet, nous avons pesé une certaine quantité de ce sel anhydre dans un de nos flacons à peser. Ce sel anhydre a été alors placé pendant 40 heures, sous une cloche, en présence d'eau contenue dans une capsule à part, puis, porté à l'étuve à $34^{\circ},5$ dans les conditions ci-dessus (Exp. I), jusqu'à ce que l'équilibre soit établi, c'est-à-dire jusqu'à poids constant.

IV. Dans la quatrième expérience, l'équilibre du sel hydraté a été établi comme dans les deux premières, mais la déshydratation dans l'étuve à air chaud (fig. 2) a été effectuée au moyen d'un courant d'air chaud préalablement desséché, à froid, par l'acide sulfurique, ainsi qu'on l'a indiqué plus haut.

V. & VI. Une partie du sel anhydre obtenu dans la seconde expérience a été hydratée à nouveau sous la cloche, comme dans l'expérience III, et traitée pour la déshydratation, de la même façon que le sel de l'expérience IV. De même, pour la sixième expérience, nous avons utilisé le sel qui avait été hydraté à nouveau, déjà dans l'expérience III.

Voici les résultats qui ont été ainsi obtenus (poids apparents dans l'air) :

Tableau

Expérience	$BaCl_2 + 2H_2O$	$BaCl_2$	Rapport
			$\frac{BaCl_2 + 2H_2O}{BaCl_2}$
I	2.1262	1.8142	1.17198
II	1.5508	1.3233	1.17192
III	1.3363	1.1403	1.17188
IV	1.6219	1.3841	1.17181
V	1.5508	1.3233	1.17192
VI	1.3363	1.1402	1.17199

De l'examen de ces nombres on déduit les conclusions suivantes :

1° La plus grande variation observée sur la valeur du rapport final (4^e colonne) est de $\frac{18}{117000}$, soit de $\frac{1,5}{10000}$; on atteint ainsi la précision moyenne requise pour de bonnes déterminations de poids atomiques.

2° La comparaison des expériences III et IV est surtout intéressante; elles ont été exécutées dans les conditions présentant le maximum de garantie d'exactitude, en ce sens que l'une des expériences (III) est faite à partir du sel BaCl_2 calciné au rouge, et l'autre (IV), à partir du sel hydraté à 34^o,5, mais desséché ensuite avec l'air sec ayant traversé l'acide sulfurique (et non pas le chlorure de calcium, dont la tension de vapeur d'eau à la température ordinaire n'est pas tout à fait négligeable). Les deux nombres ne diffèrent que de $\frac{7}{117184}$ soit de $\frac{0,6}{10000}$, ce qui correspond à la précision de bonnes déterminations de rapports atomiques.

Nous croyons donc pouvoir conclure de ces expériences que la méthode que nous proposons pour déterminer l'eau de cristallisation présente toute la rigueur désirable pour être appliquée utilement à la détermination de rapports atomiques.

III. — ERREURS SYSTÉMATIQUES

Le rapport direct ($\text{BaCl}_2 + 2\text{aq}$): BaCl_2 tel qu'il est donné par l'expérience, ne peut être utilisé pour le calcul du poids moléculaire du chlorure de baryum. Dans nos expériences, il y a au moins deux causes d'erreur: la première provient de la teneur du sel en silice, qui ne peut être évitée qu'en purifiant le sel dans des appareils en platine; la seconde des causes de décomposition que subit le chlorure de baryum lorsqu'on le calcine; d'après Richards, il se forme toujours ainsi une trace de baryte. Pour

ces motifs, on ne peut utiliser les nombres consignés plus haut pour le contrôle du poids atomique du baryum.

• Il convient néanmoins de comparer nos résultats avec ceux précédemment établis.

Richards, opérant sur le chlorure de baryum préparé de la même manière que celui utilisé pour déterminer le rapport $\text{BaCl}_2 : 2\text{Ag}$, a trouvé, toutes corrections faites, que la teneur en eau du sel cristallisé est de;

$$\begin{array}{r} 14,7717 : \% \\ \text{et } 14,7720 : \% \\ \text{soit en moyenne } \underline{14,7719 : \%} \end{array}$$

Marignac avait précédemment obtenu (moyenne de 6 expériences) (1) :

$$14,799 : 100$$

La moyenne de nos déterminations donne pour le rapport $(\text{BaCl}_2 + 2\text{aq}) : \text{BaCl}_2$, le nombre 1,17192, ou après réduction au vide, 1,17201, d'où l'on déduit la teneur en eau de 14,6765 (2).

Elle conduirait à une valeur trop élevée (139,5 environ) du poids atomique du baryum sans grande signification en raison des causes d'erreurs déjà signalées.

Par contre, il nous a semblé utile de contrôler le poids atomique du baryum au moyen des résultats de Richards. En prenant $\text{H} = 1,0077$ (moyenne des déterminations de Morley et Noyes), $\text{H}_2\text{O} = 18,0154$, on a :

$$\text{BaCl} = \frac{85,2281}{14,7719} 2 \times 18,0154 = 207,89$$

(1) Marignac ne faisait pas de correction pour la baryte produite par calcination.

(2) Fait assez curieux, cette teneur en eau correspond très approximativement à la formule $\text{BaCl}_2 \cdot 1,99\text{H}_2\text{O}$, indiquée par M. Frowein (Z. f. phys. Chem., t. I, p. 11) lors de ses recherches sur la tension de dissociation de divers sels.

d'où, après soustraction de $2\text{Cl} = 2 \times 35,46$, on déduit $\text{Ba} = 136,97$, tandis que la valeur internationale de 1909 est $\text{Ba} = 137,37$ pour $\text{Ag} = 107,88$.

Le nombre déduit des expériences de Richards n'est donc pas exact.

En admettant que le chlorure de baryum de Richards fût pur, ce qui paraît probable puisque ce sel était le même que celui utilisé pour déterminer le rapport $\text{BaCl}_2 : 2\text{Ag}$, cet écart ne peut s'expliquer que de deux manières :

1° Ou bien, le sel cristallisé préparé dans les conditions usuelles, à l'époque de ces travaux, ne contenait pas l'eau dans les proportions répondant à la formule $\text{BaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$; il devait être déjà partiellement déshydraté.

2° Ou bien, le sel cristallisé forme avec le sel anhydre une solution solide, ou mélange isomorphe, contenant toujours une petite quantité de ce sel anhydre. En d'autres termes, le sel $\text{BaCl}_2 + 2\text{aq}$, ne serait stable à l'état solide qu'en présence d'un léger excès de BaCl_2 anhydre, ou peut être d'un hydrate inférieur, dont l'existence a d'ailleurs été plus d'une fois affirmée.

En raison de la remarque faite par Marignac sur la stabilité du chlorure de baryum cristallisé (voir p. 216, en note), la seconde hypothèse nous paraît beaucoup plus vraisemblable que la première; d'ailleurs, lorsqu'on examine l'allure de la courbe de congélation des solutions aqueuses du chlorure de baryum, et surtout celle, mieux étudiée des solutions de chlorure de calcium⁽¹⁾, il est indubitable, à en juger par les changements de courbure, que le divers hydrates des chlorures alcalino-terreux et le sel anhydre sont constamment en équilibre les uns avec les autres.

Cela revient à dire que pour faire utilement une dé-

(¹) Les éléments de ces courbes sont reproduits dans les *Physik chem. Tabellen* de Landolt et Börnstein, 1905.

termination de rapport atomique en dosant exactement l'eau de cristallisation d'un sel donné, il faut préalablement *s'assurer par les méthodes de la mécanique chimique, que ce sel est vraiment stable et constitue bien un individu chimique unique*, et non pas un système de plusieurs sels ou corps en équilibre entre eux, ce qui est certainement le cas d'un grand nombre de sels cristallisés.

Ces considérations limitent donc considérablement les emplois de la méthode expérimentale que nous avons développée. Nous avons néanmoins jugé utile d'en fixer les détails; ceux-ci pourront être utilisés avec des composés hydratés satisfaisant aux conditions de stabilité qui viennent d'être précisées ou pourront même servir à la détermination d'autres éléments que l'eau, par exemple à celle de l'ammoniac dans les sels du type $S + nNH_3$.

Résumé et Conclusions.

1. Après avoir rappelé les principes théoriques sur lesquels on doit s'appuyer pour déterminer avec précision l'eau de cristallisation, nous avons indiqué un dispositif expérimental avec lequel on peut réaliser ce genre de détermination avec un concordance voisine de $\pm 1/10\,000$ à $\pm 1/20\,000$, dans le cas d'un sel tel que le chlorure de baryum cristallisé.

2. L'étude plus minutieuse de ce cas particulier a montré que la détermination exacte du poids atomique du baryum par le rapport $(BaCl_2 + 2H_2O) : BaCl_2$ ne peut vraisemblablement pas conduire à des résultats précis, le chlorure de baryum cristallisé ne constituant probablement pas un individu chimique unique.