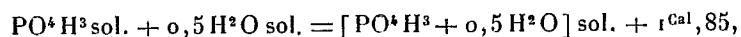


soit + 5^{Cal}, 10 pour la fixation d'une molécule d'eau liquide, et



soit + 3^{Cal}, 70 pour une molécule d'eau solide.

L'hydrate pyrophosphorique est donc moins stable que l'hydrate orthophosphorique.

Acide métaphosphorique. — Je n'ai pu déterminer, dans ce cas, qu'une très faible portion de la courbe, correspondant à des mélanges contenant plus de 63 pour 100 d'eau. Les liqueurs plus riches en acide se prennent, par le refroidissement, en une masse vitreuse, incristallisable, et, en outre, les dissolutions un peu concentrées s'altèrent très rapidement, d'autant plus que leur préparation exige toujours un certain temps, à cause de la grande lenteur avec laquelle se dissout l'acide métaphosphorique.

Il est donc impossible de reconnaître, par cette méthode, quels sont ses hydrates ainsi que les eutectiques qu'il forme avec l'eau.

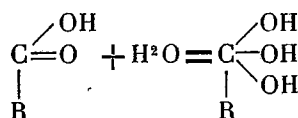
CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur les hydrates des acides gras.*

Note de M. D.-E. TSAKALOTOS, présentée par M. G. Lemoine.

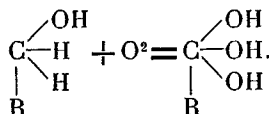
Il a été démontré dans une Note précédente (1) que les acides acétique, propionique et butyrique forment des combinaisons moléculaires avec l'eau.

I. La constitution de ces combinaisons peut s'expliquer de deux manières :

1^o La réaction se passe d'après l'équation

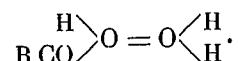


(où R représente les radicaux CH³, C²H⁵ ou C³H⁷) et le composé formé possède une formule analogue au composé hypothétique qui précéderait l'oxydation des alcools primaires en acides :



(1) TSAKALOTOS, *Comptes rendus*, 1^{er} juin 1908, p. 1146.

2° Dans l'hydrate formé, l'oxygène serait quadrivalent :



L'association que d'une part l'eau et de l'autre les acides présentent à l'état isolé et en phase liquide rend plus probable l'admission de la seconde formule.

II. L'acide formique a une constante de dissociation $\left[K = \frac{\alpha^2}{v(1-\alpha)} \right]$ bien supérieure à celle de ses homologues :

Acide formique	100K = 0,0214
Acide acétique.....	100K = 0,0018
Acide propionique.....	100K = 0,0013
Acide butyrique.....	100K = 0,0015

La grande ionisation que l'acide formique présente en solution aqueuse doit être attribuée, en partie, à la non-formation d'une combinaison moléculaire entre cet acide et l'eau.

Sous l'influence catalytique du rhodium, l'acide formique se décompose en CO et H²O. On pourrait, en conséquence, admettre que l'acide formique est déjà un hydrate de l'anhydride CO, ce qui empêcherait la formation d'un second hydrate.

III. L'acide formique possède en général une aptitude à former des produits d'addition qui est bien inférieure à celle de ses homologues. Tandis que les autres acides de la série CⁿH²ⁿO² réagissent avec les phénols, l'acide formique ne forme même pas un produit d'addition, comme le démontrent les mesures ci-dessous :

Coefficients de viscosité à 20° du système (acide formique + métracrésol).

Métracrésol.	Acide formique.	Durée d'écoulement <i>t</i> .	Densité <i>d</i> .	Coefficient de viscosité η .
100	0	690	1,034	0,1513
62,7	37,3	186	1,085	0,04280
45,1	54,9	131,5	1,117	0,03129
29,2	70,8	100	1,147	0,02432
14,5	85,5	80	1,178	0,01999
0	100	69	1,216	0,01780

D'après ces mesures, les coefficients de viscosité du système sont inférieurs à ceux calculés par la règle des mélanges, ce qui démontre nettement

la non-existence d'un produit d'addition entre les deux constituants du système.

IV. Le diagramme de fusion du système (acide formique + eau) démontre qu'il n'existe pas d'hydrate de l'acide formique ; ce résultat est d'accord avec l'étude des coefficients de viscosité. De même pour le système (acide acétique + eau), le diagramme de fusion n'indique pas l'existence d'une combinaison moléculaire, tandis que le diagramme des coefficients de viscosité démontre l'existence d'une combinaison moléculaire



Nous devons admettre que cette combinaison ne peut pas exister à l'état solide.

Cette comparaison des diagrammes de fusion avec ceux de la viscosité démontre, en outre, que l'étude des courbes de fusion n'est pas capable dans tous les cas de montrer les forces mutuelles qui s'exercent entre les constituants d'un mélange binaire.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le sulfate de baryum colloïdal.* Note de M. A. RECOURA, présentée par M. A. Haller.

Le sulfate de baryum n'a pas encore été obtenu, à ma connaissance, à l'état colloïdal, si ce n'est dans une circonstance très particulière et sous une forme extrêmement instable (BUCHNER, *Chem. Zeit.*, 1893). J'ai réussi à obtenir des solutions colloïdales de sulfate de baryum relativement très stables. Le procédé que j'ai employé consiste à provoquer la formation du sulfate de baryum, par double décomposition, au sein de la glycérine pure. On peut ensuite étendre la liqueur glycérique d'une grande quantité d'eau sans provoquer la précipitation du sulfate. Comme la glycérine peut dissoudre beaucoup de composés inorganiques, on a le choix entre de nombreuses réactions pour préparer la solution colloïdale.

Je vais d'abord décrire un procédé qui donne une solution colloïdale de sulfate de baryum *exempte de tout électrolyte* et qui permet par conséquent d'en étudier les propriétés dans les meilleures conditions.

Ce procédé consiste à neutraliser une solution d'acide sulfurique dans la glycérine pure par l'éthylate de baryum. J'employais une solution renfermant 1^{mo}l d'acide sulfurique dans 6^l de glycérine. Dans cette solution, colorée avec du tournesol, je versais goutte à goutte, à l'aide d'une burette, une solution titrée d'éthylate de baryum dans l'alcool absolu. Le virage du tournesol concordait bien avec le titre des solutions. On