

TRAVAIL DU LABORATOIRE DE CHIMIE-PHYSIQUE  
DE L'UNIVERSITÉ DE LAUSANNE

---

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES DISSOCIANTS AUTRES QUE L'EAU

---

# CONDUCTIBILITÉS LIMITES

DANS

QUELQUES DISSOLVANTS INORGANQUES

PAR

**ERNST GYR**

de Zurich

—*1712*—

THÈSE

PRÉSENTÉE A LA FACULTÉ DES SCIENCES  
DE L'UNIVERSITÉ DE LAUSANNE POUR OBTENIR LE GRADE  
DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES

---

LAUSANNE

IMPRIMERIE G. VANEY-BURNIER

Place St-François 16

1907

*Le Doyen de la Faculté des Sciences, vu le rapport de MM. les professeurs P. Dutoit et L. Pelet, autorise l'impression de la dissertation de M. Ernst Gyr, intitulée :*

***Conductibilités limites dans quelques  
dissolvants inorganiques.***

*Lausanne, le 20 juillet 1907.*

*Prof. Dr H. BLANC*  
*Doyen*

*A mes chers parents*  
*dédié en témoignage de profonde gratitude*



*A Monsieur Paul Dutoit*

*Professeur de chimie-physique à l'Université de Lausanne*

*Hommage respectueux d'estime  
et témoignage de reconnaissance.*

*Les recherches qui font l'objet de ce mémoire ont été effectuées au laboratoire de chimie-physique de l'Université de Lausanne, sous la direction de M. le professeur P. Dutoit.*

*Qu'il me soit permis d'exprimer ici à M. le professeur P. Dutoit ma sincère reconnaissance pour les précieux conseils qu'il n'a cessé de me donner et pour l'intérêt bienveillant qu'il m'a témoigné pendant le cours de ce travail.*

## INTRODUCTION

---

Lorsque j'ai commencé ces recherches en octobre 1905, on savait que la conductibilité moléculaire des bons électrolytes binaires devient constante aux grandes dilutions dans tous les dissolvants organiques. Le fait était connu pour les alcools éthylique et méthylique par les expériences de Völlmer<sup>1</sup>, Carrara<sup>2</sup>, Zélinisky et Krapiw<sup>3</sup> et autres ; pour l'acétone par les expériences de MM. Dutoit et Levier<sup>4</sup>.

En outre, des travaux entrepris dans le laboratoire de chimie-physique de l'Université de Lausanne par MM. Ottiker<sup>5</sup>, Rappeport<sup>6</sup>, Nicollier<sup>7</sup> et Gagnaux<sup>8</sup>, non publiés à cette époque, avaient montré que des valeurs limites sont aussi atteintes aux grandes dilutions dans la pyridine, l'acétonitrile, la benzonitrile, les alcools propylique,

<sup>1</sup> Völlmer, Wied. Ann., t. 52 (1894) p. 328.

<sup>2</sup> Carrara, Gazzetta chim., t. 26, I, p. 119 (1896).

<sup>3</sup> Zélinisky et Krapiw, Zt. f. physik. Ch., 21 p. 35 (1896).

<sup>4</sup> Dutoit et Levier, J. de chimie physique t. 3, p. 435 (1905).

<sup>5</sup> Ottiker, thèse, Lausanne 1907.

<sup>6</sup> Rappeport, thèse, Lausanne 1907.

<sup>7</sup> Nicollier, thèse, Lausanne 1907.

<sup>8</sup> Gagnaux, thèse, Lausanne 1907.

iso-butylique et iso-amylque, l'acétyl-acétate d'éthyle, la méthyl-éthylcétone, l'acétophénone, le nitrobenzène, etc.

Par contre toutes les déterminations que l'on possède dans les dissolvants inorganiques, à l'exception de l'eau et de l'ammoniaque<sup>1</sup> liquide, tendaient à faire supposer que la dissociation y est différente et que les conductibilités moléculaires au lieu de tendre vers une limite croissent indéfiniment. Walden<sup>2</sup>, qui le premier a fait une étude approfondie de ces dissolvants et qui, en collaboration avec M. Centnerszwer<sup>3</sup>, a déterminé les conductibilités moléculaires d'un grand nombre de sels dans l'anhydride sulfureux liquide jusqu'à une dilution de  $V=2048$  (une gramme-molécule d'un sel dans 2048 litres d'anhydride sulfureux liquide); dit : « Die für wässrige Salzlösungen in Bezug auf das Leitvermögen gültigen einfachen Gesetze lassen sich zum grössten Teil *nicht* auf die Lösungen im flüssigen Schwefeldioxyd übertragen und zwar : weder das Gesetz von der unabhängigen Wanderung der Ionen (wenigstens im Gebiete der in Betracht gezogenen stärkeren Konzentrationen  $V=64$ ), noch das Gesetz, nach welchem die molekulare Leitfähigkeit bei fortschreitender Verdünnung einer Grenze nachweisbar zustrebt, noch die Regel, nach welcher die Zunahme der Leitfähigkeit mit der Verdünnung für alle gelösten

<sup>1</sup> Franklin et Kraus, Amer. chem. J., 23 p. 277 (1900).

<sup>2</sup> Walden, Zt. f. anorg. Chemie t. 25 p. 209 (1900) et t. 29, p. 371 (1902).

<sup>3</sup> Walden et Centnerszwer, Zt. f. anorg. Chemie 30, p. 145 (1902) et Bull. Acad. St-Petersbourg 1901.



(binären) Salze gleich sein soll, noch schliesslich das Ostwald'sche Verdünnungsgesetz — die einfache und notwendige Konsequenz des allgemeinen Massenwirkungsgesetzes ».

Sur le conseil de M. le professeur P. Dutoit, je me suis proposé de répéter les déterminations de Walden sur quelques dissolvants inorganiques et tout spécialement celles sur l'anhydride sulfureux liquide, en les étendant jusqu'à des solutions extrêmement diluées, afin de voir si, dans ces conditions, la conductibilité moléculaire ne tend pas vers une limite<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Les autres auteurs qui se sont occupés des conductibilités électriques dans l'anhydride sulfureux liquide, mais dont les travaux ne sont pas dans le même ordre d'idées que les miens sont : De la Rive (Bibliothèque universelle Genève, Sciences et Arts, tome 40 [1829] et Schweigger's Journ. t. 55 [1829] p. 235), qui le premier en 1829 essaya de déterminer la conductibilité de l'anhydride sulfureux liquide pur, ne constata, au moyen d'une batterie de 40 éléments, ni la moindre déviation du galvanomètre, ni la moindre décomposition. En 1878 Bleekrode (Philos. Mag. [5] 1878 p. 382) montra que 80 éléments de Bunsen donnaient à peine une déviation du galvanomètre. Bartoli (Gazz. chim. 25 (1895) I p. 205) et Linde (Wied. Ann. 56 [1895] p. 557) en 1895, trouvaient contrairement aux savants précédents que l'anhydride sulfureux liquide pur était si bon conducteur qu'il ne leur avait pas été possible de déterminer la constante diélectrique de celui-ci. Hagenbach (Annalen der Physik 4<sup>te</sup> Folge t. 5 [1901] p. 276) et Eversheim (Ann. der Physik 4<sup>te</sup> Folge t. 8 [1902] p. 539) ont étudié les coefficients de température de quelques sels dans l'anhydride sulfureux jusqu'au dessus du point critique et ont trouvé contrairement à MM. Walden et Centnerszwer que la conductibilité au point critique et au-dessus n'était pas nulle mais très faible.

La constante diélectrique de l'anhydride sulfureux liquide a été déterminée par Coolidge (Zt. f. phys. Chemie t. 32 p. 630), Goodwin et Thompson (Zt. f. Electrochemie t. 6, p. 338), Linde (Wied. Ann. 56 [1895] p. 563) et Grumach (Sitzber. d. preuss. Akad. d. Wissensch. 38 [1900] p. 829).



## PARTIE EXPÉRIMENTALE

---

### A. CONDUCTIBILITÉS MOLÉCULAIRES LIMITES

DANS

### L'ANHYDRIDE SULFUREUX LIQUIDE

---

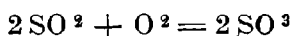
#### I. Méthode.

Le problème consistait à obtenir un anhydride sulfureux liquide dont la conductibilité spécifique fût aussi faible que possible et restât constante pendant la durée d'une expérience. Walden<sup>1</sup> a constaté que l'on peut obtenir de l'anhydride sulfureux liquide pur d'une conductibilité spécifique de  $0,9 \times 10^{-7}$  unités Siemens récip. à 0°. Mais au cours de l'expérience, et par suite du contact de l'anhydride sulfureux liquide avec l'air, la conductibilité spécifique augmentait jusqu'à  $0,1 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-5}$  c'est-à-dire devenait si considérable qu'elle ne permettait pas de détermi-

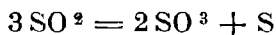
<sup>1</sup> Loc. cit. .

ner exactement la conductibilité de solutions plus diluées que  $V = 3000$ . Déjà à cette dilution la correction que l'on est obligé de faire en soustrayant la conductibilité spécifique du dissolvant pur de celle de la solution atteint 2 — 20 % et devient par conséquent très incertaine. Si l'on pouvait conserver, pendant la durée de l'expérience, de l'anhydride sulfureux liquide dont la conductibilité spécifique soit de  $1 \times 10^{-7}$ , l'incertitude n'atteindrait que les dilutions de  $V > 100000$  (une gramme-molécule d'un sel dans plus de 100000 litres  $\text{SO}_2$  liquide).

Les impuretés qui augmentent la conductibilité spécifique de l'anhydride sulfureux pur peuvent être : des traces d'eau, d'anhydride sulfurique et des sels minéraux provenant du verre en dissolution. Il fallait donc en tout cas opérer de telle manière que ni l'anhydride sulfureux pur, ni ses solutions ne vinsent en contact avec l'humidité. Il fallait évidemment éviter aussi le contact de l'oxygène afin que la réaction :



possible à cause du platine des électrodes, ne s'effectuât pas, même en proportions infimes. Enfin on sait que l'anhydride sulfureux peut se décomposer en soufre et anhydride sulfurique suivant l'équation :



Morren<sup>4</sup> qui a étudié cette réaction a constaté

<sup>4</sup> Morren, Ann. chim. phys. (4) 21, 323 (1870).

qu'elle est catalysée par la lumière; il fallait donc distiller et conserver l'anhydride sulfureux à l'obscurité ou dans une lumière très réduite et *surtout en l'absence absolue d'humidité.*

Pour réaliser ces différentes conditions, j'ai construit divers types d'appareils dont celui qui a donné les meilleurs résultats sera seul décrit en détail.

L'anhydride sulfureux arrive par 2 flacons lèyeurs contenant de l'acide sulfurique concentré puis, à travers le robinet *F*, pénètre dans 3 tubes d'anhydride phosphorique (40 cm. de longueur et 3 cm. de largeur chacun); de là il est condensé dans le réfrigérant *Q* par un mélange d'éther et d'anhydride carbonique et s'accumule dans le réservoir *R* (voir figure 1). Tout l'appareil était préalablement rempli d'azote également séché par l'acide sulfurique concentré et l'anhydride phosphorique anhydre. Le robinet *D*, en contact avec l'azote sous pression par le robinet *G*, permet de transmettre cette pression soit au réservoir *R* soit, par le robinet *E*, à la cuve contenant les électrodes.

Le fonctionnement de l'appareil est le suivant: le robinet à trois voies *D* met l'azote en communication avec le réservoir *R* dans lequel il communique une certaine pression (environ 10 cm. Hg). Le robinet à trois voies *E* met en communication la partie supérieure de la cuve à résistance avec la pression atmosphérique, en empêchant cependant l'introduction dans l'appareil d'humidité au moyen du flacon à mercure. Lorsqu'on manœuvre le robinet à trois voies *B* de façon à mettre le réservoir *R* en communication avec la cuve à

résistance, l'anhydride sulfureux liquide, par suite de la différence de pression, pénètre dans celle-ci. On le laisse monter jusqu'à ce que le ménisque liquide affleure l'index *c*. On peut ensuite vider la cuve, soit entièrement, soit jusqu'en *b*, en manoeuvrant les robinets *G*, *D* et *E* qui transmettent la pression à la cuve, et les robinets *B* et *C*, ou *A*, qui permettent au liquide de la cuve de s'échapper.

La dilution des solutions s'effectuera toujours automatiquement en expulsant par le robinet *A* successivement le volume (*b-c*) de solution et en le remplaçant par de l'anhydride sulfureux pur qu'on introduit toujours en amenant l'affleurement à l'index *c*. Le réservoir et la cuve à résistance plongent dans un vase rectangulaire en verre, qui lui-même est placé dans une caisse contenant un mélange de glace et de sel. Dans les premières expériences le vase contenait le cryohydrate de  $\text{NH}_4 \text{Cl}$  qui congèle à  $-15.08$  et qui assurait la constance de la température. Par la suite j'ai simplement mis de l'huile de paraffine qui facilitait l'isolement de la cuve. Un agitateur permettait d'éviter les différences de température entre la partie supérieure et inférieure du liquide. On maintenait cette température à  $-15^0 \pm 0.2^0$ , ce qui est une constance suffisante, car le coefficient de température de la conductibilité du  $\text{SO}_2$  n'est pas très grand. En solution concentrée le coefficient de température est suivant la concentration et la nature du sel en expérience positif ou négatif mais de valeur absolue faible. En solution très diluée  $V > 50000$  le coefficient de température est toujours positif et très faible.

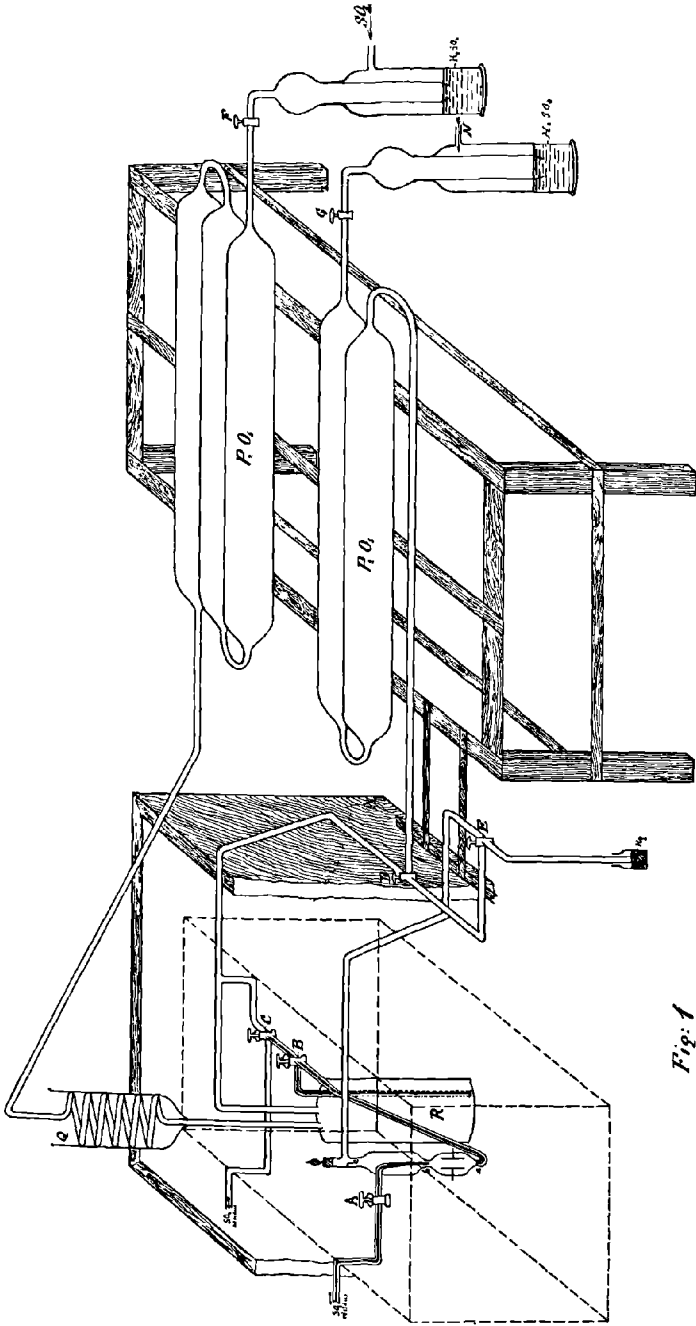


Fig. 1





On voit que, dans cet appareil, l'anhydride sulfureux, soit gazeux, soit liquide, n'était jamais en contact qu'avec du verre, de l'anhydride phosphorique et de l'azote sec. Pour éviter qu'il ne se souille lors de son passage à travers les robinets *A*, *B* et *C* qui plongent dans l'huile de paraffine, ceux-ci étaient munis du dispositif de Travers<sup>1</sup>. Le volume du capillaire *Ba* et le volume des deux portions de la cuve *ab* et *bc* ainsi que le volume du capillaire *bA* ont été calibrés avec soin.

Un autre appareil, qui m'a servi au commencement de ce travail mais qui m'a donné des résultats moins exacts, sera décrit dans la seconde partie du mémoire.

## **II. Détermination de la conductibilité spécifique de l'anhydride sulfureux liquide pur.**

L'anhydride sulfureux qui a été condensé dans l'appareil m'a été livré par M. de Stoutz, à Genève, et provenait de la maison Raoult Pictet & C<sup>o</sup>, à Berlin. J'ai utilisé généralement la dernière partie de la bonbonne qui est toujours la plus pure. Dans quelques expériences j'ai préparé moi-même le gaz au moyen du bisulfite de sodium et de l'acide sulfurique concentré, les résultats ont été les mêmes.

<sup>1</sup> Travers, The experimental study of gases; London 1901 Macmillan & Co, page 25, fig. 25.

L'anhydride sulfureux introduit dans la cuve avait une conductibilité spécifique assez variable d'une expérience à l'autre, mais en tout cas comprise entre la valeur minima de  $0,8 \times 10^{-7}$  et celle maxima de  $8 \times 10^{-7}$  (unités Siemens réciproques). Les valeurs les plus faibles étaient celles obtenues lorsque l'appareil était absolument sec, tandis que j'attribue les valeurs les plus fortes à des traces d'humidité.

J'ai recherché ensuite si la conductibilité spécifique d'un même distillat restait constante ou variait avec le temps, ce qui a une grande importance pour la fixation de la correction. Dans quelques expériences je n'ai pas constaté de variations de la conductibilité spécifique avec le temps, c'était en particulier le cas lorsque les valeurs absolues de la conductibilité spécifique étaient très faibles, c'est-à-dire quand l'anhydride sulfureux était complètement sec. Dans d'autres cas, au contraire, la conductibilité spécifique  $\lambda$  augmentait rapidement avec le temps. En voici un exemple caractéristique :

Temps en minutes	$\lambda$
0	$2,98 \times 10^{-7}$
5	$3,28 \times 10^{-7}$
7	$3,44 \times 10^{-7}$
12	$3,85 \times 10^{-7}$
14	$3,93 \times 10^{-7}$
105	$8,28 \times 10^{-7}$
165	$17,47 \times 10^{-7}$

Ces variations sont dues à la formation d'anhydride sulfurique. Chaque fois que je les cons-

tatais, je me bornais à utiliser l'anhydride sulfureux pour des solutions concentrées ou je le rejetais.

Ces observations se rapportent à mon premier appareil moins précis. Avec le second appareil la conductibilité de l'anhydride sulfureux ne variait pratiquement pas avec le temps, que l'on y fit barboter de l'azote ou même de l'air bien sec, ou non. Les variations les plus considérables qui aient été observées avec ce nouvel appareil ont été une augmentation de conductibilité de  $0,09 \times 10^{-7}$  par heure, et cette faible augmentation ne peut fausser les résultats.

### III. Préparation et dilution des solutions.

Mes expériences ont porté sur huit sels binaires : Rb J, K J, N (C H<sub>3</sub>)<sub>4</sub> J, N H<sub>4</sub> J, Rb Br, K Br, N (C H<sub>3</sub>)<sub>4</sub> Br et N H<sub>4</sub> Br. Ces sels provenaient de la maison Merck à Darmstadt. Ils ont été analysés et trouvés suffisamment purs. Une quantité très exactement pesée du sel en expérience, préalablement séché, était introduit dans la cuve. Puis, par le jeu des robinets, on introduit l'anhydride sulfureux liquide jusqu'à affleurement du ménisque liquide avec l'index *c*. Ensuite, par le jeu des robinets à trois voies *D*, *C*, *B* et *E* (voir figure 1), on fait passer bulle à bulle de l'azote par le capillaire *CBa*. Ces bulles, et le mouvement du liquide qu'elles en-

traînent, favorisent la dissolution du sel lorsque celui-ci est peu soluble et rendent homogène la solution contenue dans la cuve. On s'assure de l'homogénéité de la solution par la conductibilité, qui doit rester constante. Lorsque c'est le cas, on effectue la détermination définitive de la conductibilité. Pour faire la solution suivante on chasse, comme cela a été dit, une partie de la solution à travers le robinet *A* dans le flacon contenant les résidus. Il reste dans la cuve le volume *a b* de solution. Par le jeu des robinets on introduit alors de l'anhydride sulfureux liquide pur jusqu'au trait *c*. On brasse la solution avec un courant d'azote pour la rendre homogène et ainsi de suite. Si par suite d'évaporation la surface du liquide descend de un ou deux millimètres en-dessous de l'index *c*, on apprécie cette distance et on introduit de ce fait une petite correction dans les calculs du volume. Un millimètre d'erreur dans la lecture de l'affleurement correspond à une erreur de 0.13 % sur le volume.

#### **IV. Détermination des conductibilités et causes d'erreurs.**

Les conductibilités ont été déterminées par la méthode bien connue de Kohlrausch. Le pont formé d'un fil de platine de 0,12 mm. de diamètre a été calibré avec soin au cours du travail. Les résistances de comparaison allaient jusqu'à 50000 Ohms, elles étaient de faible capacité (enroulement

Chaperon). Les électrodes qui sont figurées en coupe dans le dessin avaient chacune une surface de 5 cm<sup>2</sup> et étaient en platine massif, *non platiné*.

La capacité de la cuve a été déterminée au moyen d'une solution  $\frac{1}{50}$  normale de K Cl, en admettant pour celle-ci la valeur  $\mu = 112.2$  à 18° (d'après Ostwald) elle est égale à :

$K = 0.1218$  pour le premier appareil.

$K = 0.08214$  pour le second appareil.

Les erreurs provenant de la détermination même de la conductibilité sont très faibles, par contre celles qui proviennent du titre des solutions sont plus importantes. Il n'est pas excessif de les estimer à  $\pm 1\%$ . Les erreurs provenant de la dilution s'ajoutent à chaque dilution et, dans le cas de longues séries, peuvent aussi atteindre 1%. Enfin la méthode qui consiste à retrancher de la conductibilité de la solution la conductibilité du dissolvant pur ne conduit à des résultats rigoureux que lorsque la correction ne dépasse pas 5%.

En effectuant plusieurs séries de déterminations sur un même sel, je me suis convaincu que, jusqu'au volume 10000 (une molécule-gramme dans 10000 litres d'anhydride sulfureux liquide) environ, l'erreur totale atteint rarement 1%; entre  $V = 10000$  et  $V = 100000$  les erreurs sont quelquefois plus considérables et peuvent atteindre  $1\frac{1}{2}\%$ . Pour  $V > 100000$  les résultats deviennent incertains parce que la conductibilité du dissolvant pur dépasse 5%.

Dans les séries effectuées avec mon premier modèle d'appareil (voir figure 2), on ne pouvait pas

assurer le mélange parfait de l'anhydride sulfureux pur avec la solution, et les valeurs aux grandes dilutions ont la tendance à devenir irrégulières. Jusqu'au volume 10000 environ la concordance des résultats fournis par les deux appareils est très bonne et c'est une garantie en faveur de l'exactitude de mes mesures, puisque toutes les conditions d'expériences ont été différentes (calibrage des cuves, capacités de celles-ci, mode de dilution, etc.).

### V. Explication des tables.

Dans les tableaux qui résument mes expériences, les lettres ont les significations suivantes:

PM = poids moléculaire.

V = volume (en litres) de la solution contenant une molécule-gramme de l'électrolyte.

$\lambda$  = conductibilité spécifique du dissolvant pur en unités Siemens réciproques.<sup>1</sup>

$\lambda'$  = conductibilité spécifique de la solution.

$\mu$  = conductibilité moléculaire,  
soit  $\mu = (\lambda' - \lambda) \times V \times 10^3$ .

$\mu \infty$  (Ostwald) =  $\mu \infty$  calculé par la formule d'Ostwald, voir chap. VII discussion des résultats.

Pour abrégé, je n'ai transcrit que les valeurs

<sup>1</sup> Mes résultats sont exprimés en unités Siemens parce que la plupart des mesures de conductibilités effectuées dans ce laboratoire ont été exprimées dans ces unités.

de  $\mu$  et pas les valeurs de  $\lambda'$  observées et de  $(\lambda' - \lambda)$  corrigées. Cependant lorsque  $(\lambda' - \lambda)$  diffère de  $\lambda'$  de plus de 2% j'ai noté l'importance de cette correction en ‰, on la trouvera dans les tableaux sous le titre de : Correction.

Les valeurs obtenues dans les différentes séries sur un même sel ont été portées en graphique. On a ensuite tracé de sentiment la courbe qui relie ces différents points et noté les écarts entre les valeurs isolées et la courbe. Ces écarts réduits en ‰, représentent en quelque sorte l'erreur sur chaque détermination, ils sont mentionnés dans les tableaux sous la rubrique : Erreur probable.

On a intrapolé, d'après la courbe résumant toutes les séries, les valeurs de  $\mu$  aux volumes 125, 250, 500, 1000 etc. ; ils sont consignés dans les tableaux sous le titre : Valeurs de la courbe.

---

**Conductibilités à  $-15^{\circ}$  d'électrolytes  
dans l'anhydride sulfureux liquide**

Rb Br

P M = 165,36

I<sup>re</sup> SÉRIE

V	$\mu$	corr.	erreur probable
383,9	70,6	—	— 1,2 ‰
973,9	93,7	—	— 1,2
2470,—	120,7	—	— 0,2

II<sup>me</sup> SÉRIE

V	$\mu$	corr.	erreur probable
366,5	70,3	—	+ 0,0 ‰
928,2	93,3	—	+ 0,5
2351,—	120,8	—	+ 0,8
5955,—	147,5	—	+ 0,5
15083,—	169,4	2 ‰	+ 0,5
38173,—	183,2	4 ‰	+ 0,0

III<sup>me</sup> SÉRIE

V	$\mu$	corr.	erreur probable
3735,—	132,7	—	0,0 ‰
9460,—	157,1	—	— 0,5
24100,—	175,8	2,3 ‰	0,0
61080,—	188,2	5,2 ‰	0,0

IV<sup>me</sup> SÉRIE

V	$\mu$	corr.	erreur probable
209,4	59,3	—	+ 0,5 ‰
529,7	79,7	—	+ 0,9
1339,—	104,4	—	+ 1,0
3391,—	132,4	—	+ 1,6

V<sup>me</sup> SÉRIE

V	$\mu$	corr.	erreur probable
486,8	77,3	—	+ 0,3 ‰
1234,—	100,9	—	0,0
3125,—	(125,9)	3 ‰	— 1,4



VI<sup>me</sup> SÉRIE

V	$\mu$	corr.	erreur probable
2151,—	117,0	—	0,0 ‰
5450,—	143,9	—	0,0
13780,—	165,4	1 1/2 ‰	— 0,7
34840,—	181,6	4 ‰	— 0,2
(88250,—)	(192,2)	(9 ‰)	+ 0,6

Valeurs de la courbe

V	$\mu$	$\mu_{\infty}$ (Ostwald)
250,—	62,5	
500,—	77,5	
1000,—	95,0	
2000,—	115,0	179,3
4000,—	135,0	
8000,—	154,2	190,2
16000,—	169,7	193,5
32000,—	181,0	195,9
64000,—	188,7	197,8
$\infty$	197,—	

K Br

P M = 119,11

I. Ancien appareil :

I<sup>re</sup> SÉRIE

V	$\mu$	corr.	erreur probable
168,1	51,8	—	— 1,1 ‰
330,3	63,8	—	— 0,6
616,0	80,1	—	+ 1,6

II<sup>me</sup> SÉRIE

V	$\mu$	corr.	erreur probable
264,1	59,3	—	— 0,5 %
491,5	73,9	—	+ 0,8
919,8	89,3	—	+ 0,4
1726,8	105,6	—	— 0,4

III<sup>me</sup> SÉRIE

V	$\mu$	corr.	erreur probable
114,5	46,43	—	0,0 %
213,2	56,7	—	+ 1,6
399,7	68,9	—	+ 0,6
749,3	83,9	—	+ 0,0
1418,—	100,2	—	— 0,5
2673,—	117,8	—	— 0,7

IV<sup>me</sup> SÉRIE

V	$\mu$	corr.	erreur probable
720,5	82,9	—	0,0 %
1341,—	99,97	—	+ 0,7
2496,—	116,8	—	+ 0,0
4646,—	134,9	—	— 0,2
8693,—	(154,3)	—	+ 1,5
16237,—	165,9	2 %	0,0

V<sup>me</sup> SÉRIE

V	$\mu$	corr.	erreur probable
2023,—	111,4	—	+ 0,6 ‰
3779,—	129,4	—	+ 0,1
7034,—	145,9	1 ‰	— 0,2
13093,—	160,5	1,8 ‰	— 0,6
24370,—	172,3	3 ‰	— 0,4
45360,—	180,1	5 ‰	0,0

II. Nouvel appareil :

I<sup>re</sup> SÉRIE

V	$\mu$	corr.	erreur probable
501,7	73,3	—	— 0,5 ‰
1271,—	96,7	—	— 0,8
3219,—	124,3	—	— 0,2
8153,—	150,4	0,8 ‰	0,0
20650,—	169,3	1,7 ‰	— 0,7
52303,—	180,9	4 ‰	— 0,4

II<sup>me</sup> SÉRIE

V	$\mu$	corr.	erreur probable
345,5	63,8	—	— 1,9 ‰
876,6	85,7	—	— 1,8
2225,—	112,3	—	— 0,9
5635,—	140,4	—	0,0
14274,—	164,6	1,5 ‰	+ 0,7
36153,—	179,7	3,5 ‰	+ 0,7

Valeurs de la courbe

V	$\mu$	$\mu_{\infty}$ (Ostwald)
(125,—)	(48,7)	
250,—	58,8	
500,—	73,7	
1000,—	91,2	
2000,—	110,3	> 182,0
4000,—	131,3	> 185,0
8000,—	150,0	> 190,7
16000,—	165,8	> 190,8
32000,—	176,6	> 189,9
(64000,—)	(182,8)	
$\infty$	190,8	

N H<sub>4</sub> Br

P M = 98,032

I<sup>re</sup> SÉRIE

V	$\mu$	corr.	erreur probable
426,3	49,54	—	0,0 %
1080,—	69,71	—	0,0
2735,—	95,11	—	— 0,7
6927,—	123,3	—	— 1,4
17546,—	151,7	1 %	— 0,9
44440,—	172,7	3 %	— 1,0
112500,—	182,4	7 %	— 1,4

II<sup>me</sup> SÉRIE

433,4	50,2	—	+ 0,4 %
1098,—	70,9	—	+ 1,2
2783,—	97,0	—	+ 0,8
7048,—	126,2	1,1 %	+ 0,7
17850,—	(156,5)	2,4 %	+ 1,5

III<sup>me</sup> SÉRIE

V	$\mu$	corr.	erreur probable
259,3	39,96	—	0,0 %

IV<sup>me</sup> SÉRIE

473,9	51,0	—	— 0,8 %
1199,—	70,8	—	— 1,6

V<sup>me</sup> SÉRIE

1280,0	73,9	—	— 0,5 %
3253,0	100,4	—	— 0,6
8240,0	129,5	—	— 0,6

VI<sup>me</sup> SÉRIE

337,6	45,25	—	+ 0,7 %
855,7	63,81	—	— 0,3
2167,—	88,40	—	0,0
5477,—	118,—	1 %	+ 0,5

VII<sup>me</sup> SÉRIE

3136,—	99,3	—	— 0,6 %
7941,—	128,5	—	— 0,4
20100,—	156,4	- 1,9 %	— 0,4
51070,—	178,5	4 %	+ 0,2

Valeurs de la courbe

$\lambda$	$\mu$	$\mu_{\infty}$ (Ostwald)
500,—	52,5	
1000,—	67,5	
2000,—	86,2	> 184,3
4000,—	107,5	> 187,7
8000,—	129,5	> 195,1
16000,—	150,7	> 196,4
32000,—	168,—	> 193,4
64000,—	179,—	
$\infty$	195	

$N(CH_3)_4 Br$

P. M. = 154,096

I<sup>re</sup> SÉRIE

V	$\mu$	corr.	erreur probable
4182,—	160,5	—	— 0,4 ‰
10602,—	170,1	—	— 0,5
26839,—	175,8	2 ‰	— 0,8
68052,—	179,9	4 1/2 ‰	0,0

II<sup>me</sup> SÉRIE

242,3	108,6	—	0,0 ‰
-------	-------	---	-------

III<sup>me</sup> SÉRIE

1367,—	144,1	—	— 0,3 ‰
3467,—	158,1	—	— 0,2
8782,—	171,5	—	+ 0,9
22240,—	175,3	1 ‰	— 0,6
56385,—	181,3	2,6 ‰	+ 1,0

IV<sup>me</sup> SÉRIE

V	$\mu$	corr.	erreur probable
246,2	108,6	—	— 0,4 ‰
624,7	129,0	—	— 0,1
1583,8	147,2	—	0,0

V<sup>me</sup> SÉRIE

267,1	111,3	—	0,0 ‰
677,7	130,15	—	— 0,6
1717,—	148,0	—	— 0,2
4352,—	162,2	—	+ 0,3
11030,—	172,4	1 ‰	+ 0,2

VI<sup>me</sup> SÉRIE

126,3	(93,3)	—	—
320,—	116,6	—	+ 1,2 ‰
810,4	134,8	—	0,0

*Valeurs de la courbe*

V	$\mu$	$\mu_{\infty}$ (Ostwald)
125,—	(92,5)	
250,—	109,5	
500,—	124,9	
1000,—	139,0	> 167,6
2000,—	150,8	> 172,6
4000,—	160,3	> 179,2
8000,—	168,7	> 181,7
16000,—	174,7	> 181,1
32000,—	177,8	> 182,0
64000,—	179,8	>
$\infty$	182,—	

Rb J

P M = 212,25

I. Ancien appareil :

I<sup>re</sup> SÉRIE

V	$\mu$	corr.	erreur probable
301,5	84,8	—	— 1,5 ‰
562,3	102,0	—	0,0
1055,—	119,3	—	+ 0,7

II<sup>me</sup> SÉRIE

561,5	101,4	—	— 0,6 ‰
1047,—	119,3	—	+ 1,0

III<sup>me</sup> SÉRIE

540,9	100,4	—	+ 1,2 ‰
-------	-------	---	---------

IV<sup>me</sup> SÉRIE

813,8	111,5	—	0,0 ‰
1517,—	128,9	—	+ 0,7
2835,—	144,8	—	0,0
5276,—	159,9	—	0,0
9856,—	172,8	1 ‰	+ 0,6
18345,—	180,8	2 ‰	0,0
34270,—	188,—	4 ‰	— 0,1
64121,—	195,9	8 ‰	+ 0,8



V<sup>me</sup> SÉRIE

V	$\mu$	corr.	erreur probable
256,1	82,4	—	0,0 ‰
477,5	98,0	—	+ 0,8
888,8	114,6	—	+ 0,7

• II. Nouvel appareil :

I<sup>re</sup> SÉRIE

2740,—	143,5	—	0,0 ‰
6914,—	165,2	—	0,0
17500,—	180,4	3 ‰	0,0
44470,—	190,7	7 ‰	— 0,3

II<sup>me</sup> SÉRIE

441,3	94,9	—	0,0 ‰
1121,—	119,4	—	0,0
2839,—	144,2	—	— 0,4
7194,—	164,8	—	— 0,6
18224,—	179,8	3 ‰	— 0,6
46220,—	190,2	7 ‰	— 0,7
117040,—	197,5	16 ‰	—

III<sup>me</sup> SÉRIE

1780,—	131,7	—	— 0,4 ‰
4516,—	156,3	—	0,0
11410,—	175,0	—	+ 0,3
28890,—	187,8	2 ‰	+ 0,4
73170,—	194,7	5 1/2 ‰	— 0,2

Valeurs de la courbe

V	$\mu$	$\mu_{\infty}$ (Ostwald)
250,—	81,5	
500,—	98,5	
1000,—	117,0	
2000,—	135,4	> 186,0
4000,—	153,5	> 189,7
8000,—	168,0	> 194,8
16000,—	179,5	> 198,3
32000,—	188,0	> 201,4
64000,—	194,4	>
$\infty$	200,—	

K J

P M = 166,—

I. Ancien appareil :

I<sup>e</sup> SÉRIE

V	$\mu$	corr.	erreur probab
277,1	79,2	—	+ 0,7 %
516,7	93,7	—	0,0
966,8	109,8	—	— 0,5
1809,—	128,2	—	— 0,3
3373,—	144,0	—	— 0,4
6300,—	158,9	—	— 0,4
11750,—	170,1	—	— 0,6
21940,—	179,0	—	— 0,6
41560,—	185,9	2 %	— 0,3
78680,—	189,0	4 %	— 0,3
146460,—	192,1	8 %	—

II<sup>me</sup> SÉRIE

V	$\mu$	corr.	erreur probable
34,63	46,11	—	+ 0,4 %
64,58	54,40	—	+ 0,0
120,20	63,34	—	+ 0,0
226,10	75,32	—	+ 0,4
420,8	(86,16)	—	- 2,0
786,—	104,9	—	+ 0,6

III<sup>me</sup> SÉRIE

576,55	96,33	—	+ 0,2 %
1075,1	113,4	—	+ 0,1
2036,—	132,2	—	+ 0,1

II. Nouvel appareil :

I<sup>re</sup> SÉRIE

323,15	80,73	—	- 1,3 %
816,8	105,6	—	+ 0,3
2069,—	130,7	—	- 1,2
5232,—	157,2	—	+ 1,3

II<sup>me</sup> SÉRIE

6950,—	161,2	—	- 0,2 %
17610,—	177,5	—	0,0
44580,—	187,0	2,8 %	+ 0,1
112900,—	189,3	6,5 %	- 0,5

III<sup>me</sup> SÉRIE

V	$\mu$	corr.	erreur probable
455,9	90,4	—	+ 0,5 ‰
1155,—	115,2	—	0,0
2925,—	141,—	—	— 0,2
7408,—	163,2	—	+ 0,2
18762,—	179,4	1,2 ‰	+ 0,6
47520,—	187,5	3 ‰	0,0

*Valeurs de la courbe*

V	$\mu$	$\mu_{\infty}$ (Ostwald)
31,25	(45,0)	
62,5	(53,8)	
125,—	(64,2)	
250,—	(70,2)	
500,—	92,5	
1000,—	111,0	
2000,—	131,5	> 179,6
4000,—	148,8	> 188,5
8000,—	164,3	> 191,7
16000,—	176,—	> 194,9
32000,—	184,5	> 194,—
64000,—	189,—	
$\infty$	194,—	

N H<sub>4</sub> J

P M = 144,922

I<sup>re</sup> SÉRIE

V	$\mu$	corr.	erreur probable
431,4	81,71	—	+ 0,9 ‰
1105,—	103,4	—	— 1,0
2799,—	132,2	—	0,0
7104,—	157,5	—	— 0,6
18008,—	175,1	1 1/2 ‰	— 1,0
45708,—	185,95	3,4 ‰	— 0,3
115770,—	190,4	8 ‰	0,0

II<sup>me</sup> SÉRIE

289,1	71,6	—	0,0 ‰
732,3	94,5	—	+ 0,8
1855,—	120,6	—	0,0
4700,—	147,5	—	0,0
11896,—	169,6	1,4 ‰	0,0

III<sup>me</sup> SÉRIE

191,0	62,6	—	0,0 ‰
485,1	83,3	—	0,0
1229,—	107,7	—	0,0
3112,—	135,0	—	— 0,6

IV<sup>me</sup> SÉRIE

V	$\mu$	corr.	erreur probable
195,9	62,6	—	0,0 ‰
500,6	83,7	—	— 0,7
1268,—	108,3	—	0,0

V<sup>me</sup> SÉRIE

191,3	61,8	—	0,0 ‰
484,5	82,3	—	— 1,4
1227,—	107,4	—	— 0,3
3112,—	134,9	—	— 0,7

VI<sup>me</sup> SÉRIE

2121,—	125,1	—	+ 0,5 ‰
5373,—	151,8	—	+ 0,3
13630,—	173,5	—	+ 0,6
34560,—	185,8	1,9 ‰	+ 0,4
87510,—	190,7	4,5 ‰	+ 0,7

Valeurs de la courbe

V	$\mu$	$\mu_{\infty}$ (Ostwald)
250,—	68,5	
500,—	84,3	
1000,—	101,7	
2000,—	122,7	> 187,5
4000,—	143,3	> 191,6
8000,—	161,1	> 195,4
16000,—	175,0	> 195,1
32000,—	184,0	> 192,3
64000,—	188,0	>
$\infty$	195,—	



P M = 200,986

I. Ancien appareil :

I<sup>re</sup> SÉRIE

V	$\mu$	corr.	erreur probable
189,3	112,6	—	+ 0,1 %
353,—	128,7	—	+ 0,1
657,—	141,1	—	— 0,5
1225,—	153,3	—	— 0,2
2280,—	159,2	—	— 1,0
4244,—	166,6	—	— 0,3
7900,—	170,5	1 $\frac{1}{2}$ %	— 0,9
14705,—	173,4	2 $\frac{1}{2}$ %	— 0,8
27371,—	175,4	5 %	—
50947,—	175,8	8 $\frac{1}{2}$ %	—

II<sup>me</sup> SÉRIE

394,2	131,8	—	+ 0,3 %
736,4	145,3	—	+ 0,7
1371,—	154,8	—	— 0,1

III<sup>me</sup> SÉRIE

5146,—	169,1	—	+ 0,2 %
9657,—	173,4	—	+ 0,1
18393,—	175,3	—	— 0,2
33457,—	176,5	2,3 %	0,0

IV<sup>me</sup> SÉRIE

V	$\mu$	corr.	erreur probable
120,5	(103,2)	—	—
222,7	116,2	—	— 0,9 %
416,8	130,4	—	— 1,6
778,5	143,9	—	— 1,0
1449,1	156,9	—	+ 0,6

III<sup>me</sup> SÉRIE

non portée sur le graphique

115920,—	176,3	7 %
215700,—	179,4	13,5 %
401600,—	179,5	22 %
747500,—	178,5	38 %

*Valeurs de la courbe*

V	$\mu$
125,—	102,5
250,—	120,0
500,—	136,5
1000,—	150,2
2000,—	159,6
4000,—	166,5
8000,—	172,3
16000,—	175,—
32000,—	176,5



II. Nouvel appareil :

I<sup>re</sup> SÉRIE

V	$\mu$	corr.	erreur probable
978,5	149,6	—	0,0 %
2478,—	161,8	—	0,0
6277,—	171,2	—	+0,4
15900,—	179,4	1 %	0,0
40270,—	183,0	2,7 %	—0,1

II<sup>me</sup> SÉRIE

6600,—	171,5	—	+0,3 %
16710,—	179,7	1,3 %	0,0
42230,—	183,8	3 %	+0,2
106900,—	186,0	7,6 %	—

Jusqu'au volume 8000 les deux appareils donnent des résultats identiques ; à partir de là la courbe du nouvel appareil est plus élevée, c'est celle que je considère comme la plus exacte.

*Valeurs de la courbe*  
(Nouvel appareil)

V	$\mu$	$\mu_{\infty}$ (Ostwald)
1000	150,2	
2000	159,6	
4000	166,5	> 174,7
8000	173,3	> 181,3
16000	179,5	> 186,6
32000	182,5	> 185,7
64000	184,5	> 186,6
$\infty$	186,—	

## VII. Discussion des résultats.

La première constatation qui ressort de l'examen des tableaux précédents, est que la conductibilité moléculaire n'augmente pas indéfiniment avec la dilution comme Walden l'avait supposé, mais qu'elle tend vers une limite.

Lorsqu'il s'agit d'électrolytes facilement dissociables, comme les iodures et bromures de tetraméthylammonium, la limite est déjà atteinte aux dernières dilutions de mes expériences. Les iodures de potassium et de rubidium, qui sont un peu moins dissociés, n'ont pas encore atteint leur conductibilité limite à  $V = 64000$  mais en sont si rapprochés qu'on peut extrapoler cette valeur avec certitude. L'extrapolation offre d'autant moins de garantie qu'on est plus éloigné de la dissociation complète, elle semble cependant fournir des résultats précis lorsqu'on l'effectue par la formule de dilution d'Ostwald. Les valeurs de  $\mu_{\infty}$  calculées par cette formule, soit :

$$\mu_{\infty} = \frac{\mu_1^2 \mu_2 V_2 - \mu_2^2 \mu_1 V_1}{\mu_1^2 V_2 - \mu_2^2 V_1}$$

sont concordantes, que l'extrapolation soit faite entre le volume 8000-16000 ou entre 16000-32000 ou enfin entre 32000-64000. Elles sont consignées dans les tableaux en regard des valeurs de la courbe sous la rubrique  $\mu_{\infty}$  (Ostwald). On peut se rendre compte qu'elles diffèrent rarement entre elles de plus de 1 % ce qui rentre dans les erreurs d'expérience.

Je récapitule dans le tableau suivant les valeurs des conductibilités limites pour les huit sels étudiés.

**Conductibilités moléculaires limites  
dans l'anhydride sulfureux liquide à  $-15^{\circ}$ .**

	Rb	K	NH <sub>4</sub>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>
J	200.—	194.—	195.—	186.—
Br	197.—	191.—	195.—	182.—

On constate :

1° Que ces valeurs sont très voisines les unes des autres, ce qui n'a rien d'extraordinaire étant donné la faible viscosité de l'anhydride sulfureux liquide. Les observations de Bein<sup>1</sup> sur le coefficient de température des nombres de transport dans l'eau et les observations encore inédites de M. Duperthuis sur la variation avec la température des conductibilités limites d'électrolytes dissous dans la pyridine et les alcools montrent bien qu'au fur et à mesure que la température s'élève et que la viscosité du dissolvant diminue les conductibilités limites de tous les sels tendent à prendre les mêmes valeurs. On s'explique qu'entre KJ et N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>J par exemple la différence des  $\mu_{\infty}$  ne soit que de 5 % dans l'anhydride sulfureux liquide, alors qu'elle est voisine de 20 % dans l'eau et dans l'alcool.

<sup>1</sup> Bein, Wied. Ann. t. 46 p. 69 (1862) et Zeitsch. f. phys. Chem. t. 27, p. 1 (1898) et t. 28, p. 439 (1898); voir aussi Noyes, Zeitsch. f. physik. Chemie t. 46 p. 323 (1903).

2° Que malgré la faiblesse des différences des vitesses ioniques la loi de Kohlrausch est vérifiée aux erreurs d'expérience près.

Différence des conductibilités ioniques.

$$\begin{array}{cccc}
 & & (\bar{J} - \bar{Br}) & \\
 \text{Rb} & \text{K} & \text{NH}_4 & \text{N(CH}_3)_4 \\
 + 3 & + 3 & + 0 & + 4
 \end{array}$$

$$\begin{array}{cc}
 (\text{Rb}^+ - \text{N(CH}_3)_4^+) & \\
 \text{J} & \text{Br} \\
 + 14 & + 15
 \end{array}$$

$$\begin{array}{cc}
 \text{K}^+ - \text{N(CH}_3)_4^+ & \\
 \text{J} & \text{Br} \\
 + 8 & + 9
 \end{array}$$

$$\begin{array}{cc}
 \text{NH}_4 - \text{N(CH}_3)_4 & \\
 \text{J} & \text{Br} \\
 + 9 & + 13
 \end{array}$$


---

La dissociation des sels dans l'anhydride sulfureux liquide est une propriété additive; les iodures sont sans exception plus dissociés que les bromures; les cations se rangeant dans la série suivante :  $\text{N(CH}_3)_4$ , Rb, K,  $\text{NH}_4$ .

Je donne dans le tableau suivant la dissociation des différents sels, calculée à partir des valeurs de la courbe.

**Degré de dissociation des sels  
dans l'anhydride sulfureux liquide à — 15°.**

$$\alpha = \frac{\mu_v}{\mu_\infty}$$

*Bromures*

v	Rb	K	NH <sub>4</sub>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>
125	—	0.255	—	0.508
250	0.317	0.308	—	0.602
500	0.393	0.386	0.269	0.686
1000	0.482	0.478	0.346	0.764
2000	0.584	0.578	0.442	0.829
4000	0.685	0.688	0.551	0.881
8000	0.783	0.786	0.664	0.927
16000	0.861	0.869	0.773	0.960
32000	0.919	0.925	0.861	0.977
64000	0.958	0.957	0.918	0.988

*Iodures*

31.25	—	0.232	—	—
62.5	—	0.277	—	—
125	—	0.331	—	0.551
250	0.407	0.362	0.351	0.645
500	0.492	0.477	0.432	0.734
1000	0.585	0.572	0.521	0.807
2000	0.677	0.678	0.629	0.858
4000	0.767	0.767	0.735	0.895
8000	0.840	0.847	0.826	0.932
16000	0.897	0.907	0.897	0.965
32000	0.940	0.951	0.944	0.981
64000	0.972	0.974	0.964	0.992

Aucune des formules qui ont été proposées pour exprimer la variation du degré de dissociation avec la dilution (Van't Hoff, Rudolphi, Barmwater, Kohlrausch, Prud'homme, etc.) ne s'applique aux valeurs consignées dans les tableaux précédents<sup>1</sup>. Cependant la formule d'Ostwald qui ne représente même pas approximativement la loi de la dissociation électrolytique des solutions concentrées, semble bien représenter la dissociation à partir de  $V = 8000$ .

Valeurs de  $\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v} \times 10^3$

Dilution	Rb Br	K Br	NH <sub>4</sub> Br	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Br
8000.—	0.352	0.362	0.164	1.47
16000.—	0.335	0.360	0.164	1.44
32000.—	0.325	0.359	0.166	1.30
64000.—	0.341	0.337	0.161	1.27
	Rb J	K J	NH <sub>4</sub> J	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> J
8000.—	0.551	0.586	0.490	1.60
16000.—	0.488	0.553	0.488	1.66
32000.—	0.460	0.577	0.497	1.56
64000.—	0.527	0.570	0.403	1.92

Les observations faites au laboratoire de chimie-physique de Lausanne ont montré que, dans la règle, la dissociation suit la loi de dissociation

<sup>1</sup> Cela peut provenir du fait que les électrolytes sont, en solution concentrée, polymérisés et qu'on a aucun renseignement sur la dissociation de ces molécules polymères.

d'Ostwald dans tous les dissolvants peu dissociants en solution suffisamment diluée. On devait s'attendre à ce qu'il serait le même dans l'anhydride sulfureux liquide ; il est cependant à remarquer que la constance de l'expression  $\frac{\alpha^2}{v(1-\alpha)} = K$  n'est pas atteinte au volume 1000 comme cela est généralement le cas. D'autre part une petite erreur sur  $\mu_\infty$  provoque aux grandes dilutions de grandes variations de K.

La preuve que la loi des masses, sous son expression la plus simple, règle aussi la dissociation électrolytique dans l'anhydride sulfureux liquide n'est pas aussi décisive que dans le cas d'autres dissolvants.

---





## SECONDE PARTIE

---

# B. CONDUCTIBILITÉS

DANS LE

## PHOSGÈNE ET LE CHLORURE DE SULFURYLE

---

L'étude des conductibilités dans ces deux dissolvants, toxiques, décomposables par l'eau et la lumière, est difficile. Elle m'a conduit à des résultats qu'on ne peut pas considérer comme définitifs, en ce qui concerne le chlorure de sulfuryle tout au moins.

### I. Phosgène.

Le phosgène purifié par distillations à l'abri de l'humidité, possède une conductibilité spécifique inférieure à  $1 \times 10^{-8}$  (unités Siemens réciproques) que je n'ai pas pu déterminer exactement avec les résistances de comparaison dont je dis-

posais. C'est un très mauvais dissolvant des sels. K J, Rb J,  $\text{NH}_4\text{J}$ , Na J, Rb Br, K Br,  $\text{NH}_4\text{Br}$ , Na Br, KCNS,  $\text{NH}_4\text{CNS}$ , Na CNS, KCl, NaCl,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , Ag Cl y sont très peu solubles (pratiquement insolubles). Même Li J, Fe  $\text{Cl}_3$ , Hg  $\text{Cl}_2$ , Hg  $\text{J}_2$ , S  $(\text{CH}_3)_3\text{J}$ , qui dans beaucoup de liquides à faible pouvoir dissolvant sont cependant assez solubles, ne le sont qu'infiniment peu dans le phosgène. Aucune de ces solutions ne possède une conductibilité notable.

On peut donc dire que le phosgène a un pouvoir dissociant nul et un pouvoir dissolvant sur les électrolytes infiniment faible.

## II. Chlorure de sulfuryle.

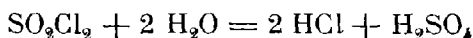
Ce liquide est également un mauvais dissolvant. Cependant on peut y obtenir des solutions de sels jusqu'à la concentration de 0,2 %. Parmi les électrolytes que j'ai essayé, les plus solubles semblent être l'iodure de triéthylsulfine  $\text{S}(\text{CH}_3)_3\text{J}$ , l'iodure de tétraéthylammonium  $\text{N}[\text{C}_2\text{H}_5]_4\text{J}$  et ensuite l'iodure de tétraméthylammonium  $\text{N}[\text{CH}_3]_4\text{J}$ . Les autres sels, KJ, RbJ, Na J, K Br, Na Br, etc., sont très peu solubles. Mes déterminations ont porté exclusivement sur  $\text{S}(\text{CH}_3)_3\text{J}$ ,  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{J}$  et  $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{J}$ .

La conductibilité spécifique du dissolvant pur, parfaitement sec et traité par un courant d'azote ou d'acide carbonique, est de  $1 \times 10^{-8}$  (unités Siemens réciproques) environ. En présence de traces d'humidité, de  $\text{Cl}_2$  et  $\text{SO}_2$ , ou à la lumière.

cette conductibilité augmente. Malgré les précautions que j'ai prises, il devait y avoir dans certaines expériences des traces de  $\text{Cl}_2$  et  $\text{SO}_2$  provenant de la décomposition partielle du  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  suivant l'équation



ou encore des traces d'eau qui transforment le chlorure de sulfuryle en acide chlorhydrique et sulfurique d'après l'équation :



La conductibilité spécifique atteignait dans ces cas  $1 \times 10^{-7}$  et augmentait rapidement avec le temps.

Les premières séries d'expériences ont été effectuées avec le même appareil qui avait été utilisé pour les premières déterminations sur l'anhydride sulfureux liquide. Il est représenté dans le dessin suivant (voir figure 2). Le chlorure de sulfuryle distille du premier ballon, qui contient de l'anhydride phosphorique, dans le second et puis il est condensé dans le réservoir *R*. Le gaz qui sert à faire circuler le liquide du réservoir à la cuve est séché d'abord par 2 flacons laveurs contenant de l'acide sulfurique concentré, puis par trois tubes (40 cm. de long et 3 cm. de large) d'anhydride phosphorique ; à partir du robinet à trois voies *C* il peut être envoyé soit dans le réservoir

4

*R*, soit dans la cuve à résistance (dans la dernière au moyen du robinet à trois voies *B*). Quand le réservoir *R* est rempli de chlorure de sulfuryle on manœuvre les robinets *D*, *C*, *B* et *A* et on fait barboter un courant d'anhydride carbonique ou d'azote sec pendant une demi-heure à travers le  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  pour chasser  $\text{SO}_2$  et  $\text{Cl}_2$  qui se forment par la décomposition partielle du chlorure de sulfuryle. Puis on manœuvre le robinet à trois voies *C* de façon à ce que la pression s'exerce dans le réservoir *R*, on tourne le robinet à trois voies *A* qui relie par un capillaire le réservoir *R* avec la cuve à résistance et on fait au moyen du robinet à trois voies *B* communiquer la cuve avec l'extérieur (par le flacon contenant du mercure et de la potasse). Par la différence de pression, le chlorure de sulfuryle pénètre dans la cuve à résistance. Celle-ci contient deux index *a* et *b* formés de fils de platine recourbés. Le volume contenu dans la cuve lorsque le liquide affleure l'index *b* puis l'index *a* a été déterminé par des expériences préalables. La quantité pesée de sel est introduite dans la cuve avant l'expérience, le chlorure de sulfuryle le dissout et forme une solution de concentration connue. Pour opérer les dilutions on manœuvre les robinets *D*, *C* et *B* de façon à ce que la pression d'azote ou d'anhydride carbonique s'exerce dans la cuve; on met celle-ci en communication par le robinet à trois voies *A* avec le flacon contenant les résidus. Lorsque le niveau de la solution atteint l'index *b* dans la cuve, on arrête l'opération et l'on introduit de nouveau du chlorure de sulfuryle pur jusqu'à ce que la solu-

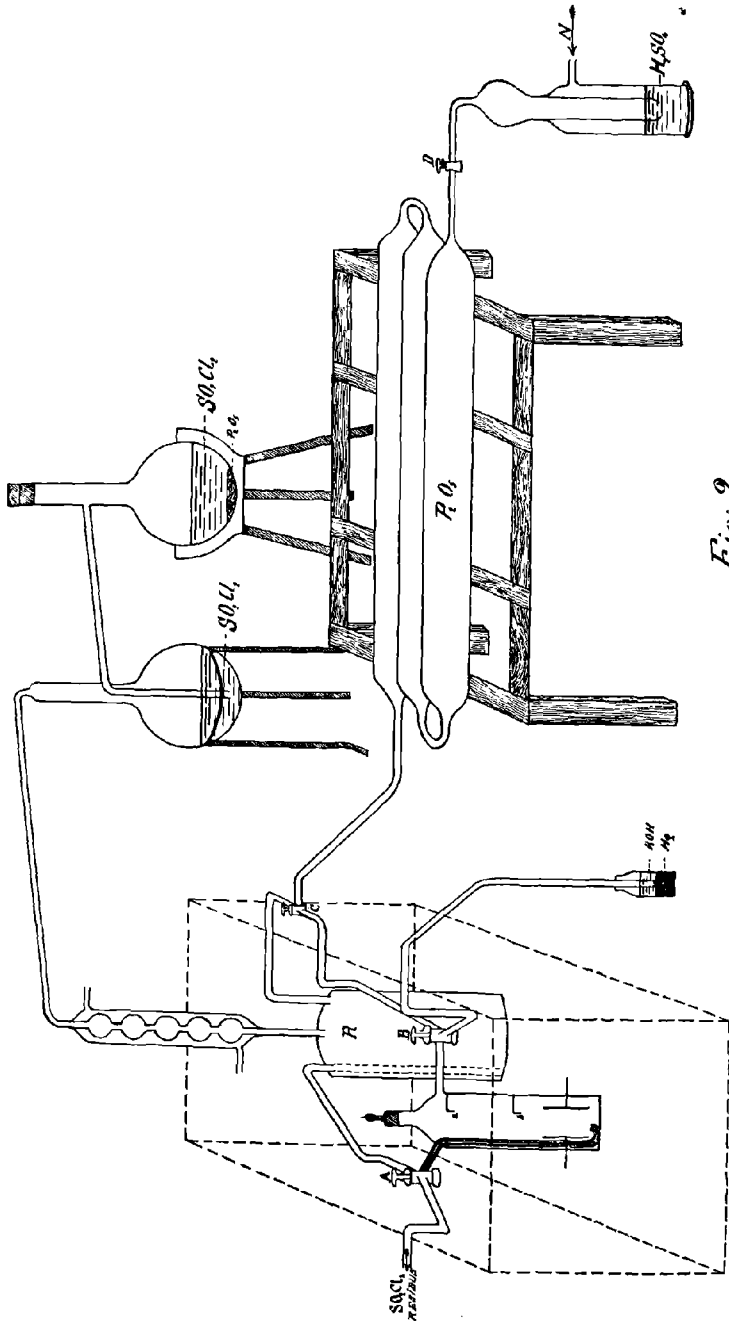


Fig. 2



tion atteint l'index  $a$ . De cette manière on a remplacé un volume connu de solution par un même volume de dissolvant et on continue ainsi jusqu'aux dernières dilutions. Puis on chasse complètement la solution, on lave plusieurs fois la cuve avec le dissolvant pur et on détermine la conductibilité spécifique de celui-ci. Ainsi le chlorure de sulfuryle n'est jamais en contact qu'avec de l'azote, de l'anhydride phosphorique et du verre, car toutes les pièces de l'appareil sont sou-  
dées.

La précision que l'on obtient en mesurant le volume dépend de l'exactitude avec laquelle on peut faire affleurer le ménisque par l'index : de manière à ce que la pointe de l'index se confonde avec la pointe de son image vue par réflexion à la surface, elle est de  $\frac{2}{10}$  —  $\frac{3}{10}$  mm environ. La distance entre les deux index étant de 50 mm, cela représente une erreur sur le volume de  $\frac{1}{2}$  % qui ne peut affecter les valeurs qu'à partir de la troisième dilution. Ces erreurs, qui dépassent celles que l'on fait en déterminant les conductibilités, sont les plus importantes.

Le volume intérieur contenu dans la cuve lorsque le liquide affleure l'index  $b$  est de : 22,19 cm<sup>3</sup> (sans le volume du capillaire qui est de 0,16 cm<sup>3</sup>) et de 41,54 cm<sup>3</sup> lorsqu'il affleure l'index  $a$ .

Pour le reste : unités, déterminations des conductibilités, etc., j'ai procédé comme il a été dit plus haut. Les tableaux suivants contiennent les résultats de quelques déterminations effectuées à une lumière réduite. On constate que la conductibilité moléculaire baisse à partir de  $V = 4000$  à

8000. Deux influences agissent pour provoquer ces variations de la conductibilité moléculaire : la lumière et le chlore<sup>1</sup> qui la diminuent et les traces d'humidité qui l'augmentent.

$S(CH_3)_3J$  dans  $SO_2Cl_2$

PM = 203,98

La solution de  $S(CH_3)_3J$  dans  $SO_2Cl_2$  est colorée en jaune clair.

I<sup>re</sup> SÉRIE

t = 19°

V	$\mu$
1030,—	13,67
1313,—	14,64
2287,—	16,70
4132,—	18,40
7470,—	16,90
12965,—	15,33
23825,—	15,65

II<sup>me</sup> SÉRIE

t = 17°

V	$\mu$
865,4	13,08
1536,—	15,11
2726,—	17,33
4854,—	18,92
8628,—	19,34
15313,—	18,00
27264,—	15,13

---

<sup>1</sup> Par décomposition de l'iode.



$N(CH_3)_4 J$

La solubilité de  $N(CH_3)_4 J$  dans  $SO_2 Cl_2$  étant très petite, je n'ai pu déterminer le titré exact de la solution qui est de 1500 environ. La solution de  $N(CH_3)_4 J$  dans  $SO_2 Cl_2$  est colorée en jaune clair.

$$t = 14^\circ$$

V	$\mu$
$1 \times 1500$ environ	$0,01409 \times 1500$ environ
1,780	0,01534
3,161	0,01565
5,617	0,01496
10,00	0,01409
17,78	0,01337
31,78	0,009743

$N(C_2 H_5)_4 J$

$$P M = 257,05$$

$N(C_2 H_5)_4 J$  se dissout très facilement dans  $SO_2 Cl_2$ . La solution est colorée en jaune clair.

$$t = 19^\circ$$

V	$\mu$
706,2	20,64
1792,—	26,62
4550,—	34,91

Les expériences suivantes ont été effectuées à la lumière électrique d'une lampe de 16 bougies éloignée de l'appareil et d'une lampe rouge dans son voisinage immédiat. Le  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  avait été distillé à la lumière rouge et conservé un jour à l'obscurité. Malgré cela la conductibilité moléculaire baisse encore comme on le voit par le tableau suivant :

$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{J}$  dans  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$

$t = 19^\circ$

V	$\mu$	$\mu_\infty$ (Ostwald)	corr. (pour dissolvant)
1957,—	27,64	> 48,6	—
4955,—	35,18		—
12562,—	41,47	> 49,0	—
31836,—	42,65		—
80760,—	36,20		2,4 %
204890,—	22,46		10 %

Le maximum est maintenant à  $V > 32000$  et les valeurs de  $\mu_\infty$  calculées entre  $V = 1960, 4955$  et  $12560$  sont relativement concordantes et montrent que la limite est environ de 50. Ces expériences, si sensibles à la lumière, demandent à être reprises à l'obscurité absolue, en laissant le  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  quelques semaines à l'obscurité avant de commencer les déterminations. Ce serait, par analogie avec ce que M. Nicollier<sup>1</sup> a observé, le seul moyen d'obtenir des valeurs correctes de la conductibilité.

<sup>1</sup> Nicollier, thèse Lausanne 1907.

## RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

---

1. J'ai établi une méthode expérimentale permettant d'effectuer des mesures de conductibilité électrique dans les dissolvants inorganiques ou organiques en l'absence absolue d'humidité ou d'autres impuretés.

2. Cette méthode m'a permis d'établir que, contrairement à ce qui était admis jusqu'à présent, les conductibilités des solutions très diluées des électrolytes binaires dans l'anhydride sulfureux liquide atteignent une valeur limite.

3. La loi de Kohlrausch s'applique rigoureusement aux électrolytes binaires dissous dans l'anhydride sulfureux liquide.

4. La dissociation des sels dans ce même dissolvant est une propriété additive; elle suit la loi de dilution d'Ostwald à partir de  $V = 8000$  environ.

5. Les conductibilités moléculaires des sels semblent aussi tendre vers une limite dans le chlorure de sulfuryle, mais elles sont fortement influencées par la lumière, ce qui n'était pas le cas dans le dissolvant précédent.

6. Les pouvoirs dissociants du chlorure de sulfuryle et de l'anhydride sulfureux liquide sont très faibles et du même ordre de grandeur.

7. Le pouvoir dissolvant du phosgène sur les électrolytes binaires est infiniment faible, son pouvoir dissociant nul.

## TABLE DES MATIÈRES

---

	Pages
INTRODUCTION . . . . .	7
PARTIE EXPÉRIMENTALE . . . . .	11
A. CONDUCTIBILITÉS MOLÉCULAIRES LIMITES DANS L'ANHYDRIDE SULFUREUX LIQUIDE.	
I. <i>Méthode</i> . . . . .	11
II. <i>Détermination de la conductibilité spécifique de l'anhydride sulfureux liquide pur</i> . . . . .	15
III. <i>Préparation et dilution des solutions</i> . . . . .	17
IV. <i>Détermination des conductibilités et causes d'erreurs</i> . . . . .	18
V. <i>Explication des tables</i> . . . . .	20
VI. <i>Conductibilités à <math>-15^{\circ}</math> d'électrolytes dans l'anhydride sulfureux liquide</i> . . . . .	21
VII. <i>Discussion des résultats</i> . . . . .	40
B. CONDUCTIBILITÉS DANS LE PHOSGÈNE ET LE CHLORURE DE SULFURYLE.	
I. <i>Phosgène</i> . . . . .	47
II. <i>Chlorure de sulfuryle</i> . . . . .	48
RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS . . . . .	55

---