

## Recherches sur les propriétés physiques du trioxyde de soufre

par

A. Berthoud.

(30. V. 22.)

Ces recherches ont été entreprises il y a déjà plusieurs années en vue de déterminer certaines propriétés du trioxyde de soufre, au sujet desquelles on ne trouve dans la bibliographie que des données incomplètes et souvent peu concordantes. Elles étaient commencées lorsque j'ai eu connaissance des travaux de *Lichty*<sup>1)</sup> qui a utilisé, dans son étude, une technique plus perfectionnée que ses devanciers. Elles ont été cependant continuées, car les recherches de *Lichty* ne portent que sur un nombre restreint de propriétés.

### *Les formes $\alpha$ et $\beta$ du trioxyde de soufre.*

C'est *Marignac*<sup>2)</sup> qui le premier a émis l'opinion que le trioxyde de soufre existe sous deux formes: la modification  $\alpha$ , liquide à la température ordinaire et qui se solidifie vers 17° en cristaux transparents, et la modification  $\beta$ , d'aspect soyeux, qui ne fond pas sous la pression atmosphérique, mais se vaporise à une température suffisamment élevée, en donnant la forme  $\alpha$  par condensation des vapeurs.

Cette opinion, appuyée par *Schultz-Sellack*<sup>3)</sup>, fut contredite déjà en 1876, par *Weber*<sup>4)</sup> qui constata qu'en l'absence d'humidité, la modification  $\alpha$  se conserve indéfiniment et fut aussi amené à penser que la variété soyeuse est en réalité un produit d'hydratation. Ces observations furent confirmées par *Rebs*, mais non par *Marignac* qui répéta sans succès les expériences de *Weber* et maintint son point de vue. L'existence de la forme  $\beta$  a été affirmée plus récemment par *Oddo*<sup>5)</sup> qui prétend avoir observé sa formation à partir du trioxyde de soufre complètement exempt d'eau.

<sup>1)</sup> Am. Soc. **34**, 1441 (1912).

<sup>2)</sup> Arch. Gen. **22**, 225 (1853); [2] **52**, 236 (1875).

<sup>3)</sup> Bl. [2] **14**, 154 (1870); B. **3**, 215 (1870).

<sup>4)</sup> Pogg. Ann. **159**, 313 (1876); B. **19**, 3187 (1886).

<sup>5)</sup> G. **31**, II. 158 (1901).

*Oddo* a exécuté aussi des déterminations du poids moléculaire des deux modifications du trioxyde de soufre, dissous dans l'oxychlorure de phosphore. Il est arrivé à la conclusion que la modification  $\alpha$  correspond à la formule  $\text{SO}_3$ , tandis que la modification  $\beta$  est le polymère  $\text{S}_2\text{O}_6$ . Ce résultat qui a passé dans tous les traités de chimie, m'a toujours paru des plus invraisemblables et il était dans mon programme initial de répéter ces mesures. Les travaux de *Lichy* qui tranchent la question m'y ont fait renoncer; ils ont montré que les conclusions d'*Oddo* sont effectivement erronées. En solution dans l'oxychlorure de phosphore, les deux formes ont le même poids moléculaire et s'identifient.

Malgré les observations de *Weber* et de *Rebs* et bien que, en telle matière, ce soient les résultats positifs qui importent surtout, il est généralement admis aujourd'hui que le trioxyde de soufre existe sous deux aspects, sans qu'il y ait différence de composition, que la forme  $\beta$  n'est qu'une modification stable dont la formation est favorisée par la présence d'humidité. Au cours de ces recherches, des observations ont été faites qui sont en contradiction flagrante avec cette manière de voir.

Depuis quatre ans, je conserve des tubes qui contiennent les deux formes  $\alpha$  et  $\beta$  en contact. La formation de la seconde s'est faite au début en quelques jours. Suivant la température de la salle, la substance  $\alpha$  est solide ou fondue, mais la proportion des deux formes reste invariable.

Ce fait me paraît exclure absolument l'hypothèse que la substance d'aspect soyeux n'est qu'une variété du trioxyde de soufre, dont la formation exige un simple amorçage. On ne comprendrait pas, s'il en était ainsi, que la transformation s'arrête totalement bien que les deux formes soient en présence. La supposition la plus vraisemblable est que ce qu'on appelle la forme  $\beta$  est bien, conformément à l'idée de *Weber*, un produit d'hydratation. On s'explique ainsi que lorsque la totalité de l'eau contenue dans une préparation est entrée en combinaison, le reste du trioxyde de soufre se conserve indéfiniment sans altération.

Ce qui est remarquable et tout à fait inattendu, c'est la quantité d'eau extrêmement petite qui entre dans la composition de cet hydrate et qui suffit pour entraîner un changement profond des propriétés. Il est naturellement très difficile de formuler des appréciations à ce sujet. Le lecteur pourra se rendre compte, par la description des méthodes de remplissage, des précautions minutieuses qui ont été prises

pour éviter l'humidité. Et cependant, dans aucun cas, je n'ai obtenu un produit complètement exempt de substance  $\beta$ . Je suis enclin à penser qu'elle ne contient pas une molécule d'eau pour un millier de molécules  $\text{SO}_3$ , et peut être beaucoup moins.

Il ne me paraît d'ailleurs pas exclu que la nature du verre ait une influence sur la formation des cristaux  $\beta$ . Je crois avoir constaté que leur proportion est particulièrement élevée dans les tubes étroits, où la surface du verre est considérable pour un volume donné. Mais il ne s'agit pas là d'une preuve indiscutable et des expériences de nature à trancher la question n'ont pas été faites.

Il est à remarquer enfin que l'hydrate  $\beta$  n'est pas un composé doué de propriétés bien définies. Voici quelques observations qui justifient cette manière de voir.

Un flacon scellé contenant du trioxyde de soufre, tel qu'il est fourni par *Kahlbaum*, a été chauffé doucement dans un bain d'huile. La fusion commence vers  $55^\circ$ . La température étant ensuite maintenue constante, la quantité de liquide a augmenté pendant 24 heures environ, puis est restée à peu près invariable pendant plusieurs jours. Une élévation de température à  $68^\circ$  a produit la fusion d'une plus grande quantité de substance et un nouvel état d'équilibre s'est établi.

Des observations analogues ont été faites à plusieurs reprises. Pour obtenir une fusion totale, il faut atteindre une température de  $80^\circ$  à  $90^\circ$ .

Dans un de ces essais, une partie de la substance ayant sublimé, il a suffi d'une température de  $35^\circ$  pour fondre ces cristaux. Fréquemment il se forme pendant les distillations, dans les récipients où la vapeur est condensée, des filaments qui fondent également dans le voisinage de  $35^\circ$ . Je ne puis affirmer cependant qu'il s'agit là d'une modification nouvelle bien définie, car j'ai observé aussi des points de fusion plus élevés (par ex.  $43^\circ$ ). Tout porte à admettre que la substance présente une série ininterrompue d'états correspondant vraisemblablement à des degrés d'hydratation différents et caractérisés par des points de fusion variables d'une manière continue.

Les phénomènes observés dans la vaporisation de la substance  $\beta$  confirment cette opinion.

Pour distiller, sous pression constante, la totalité d'une préparation  $\beta$ , il faut élever la température de plus en plus, à mesure que la quantité de matière diminue. Quelques essais de mesure de la tension des vapeurs ont révélé des difficultés assez grandes, qui tiennent à la nature de la substance, et n'ont pas été poursuivis. Il est très

probable d'ailleurs que différents échantillons de matière fourniraient des résultats peu concordants. Les observations qui ont été faites indiquent toutefois, sans doute possible, que la tension des vapeurs diminue à mesure que la distillation progresse.

Il est donc bien établi que les propriétés de la substance  $\beta$  sont mal définies.

### *Remplissage des tubes.*

Le trioxyde de soufre qui a été utilisé provenait de la maison *Kahlbaum*.

Le remplissage des tubes présente des difficultés particulières, car aucune graisse ne résiste à l'action des vapeurs du trioxyde de soufre. Après quelques tâtonnements, un dispositif représenté dans la figure 1 a été adopté. Il permet d'opérer le remplissage proprement dit dans un appareil complètement en verre soudé et dépourvu de robinets. Toutes les parties de l'appareil ont été, avant montage, soigneusement lavées à l'acide azotique concentré, puis à l'eau distillée.

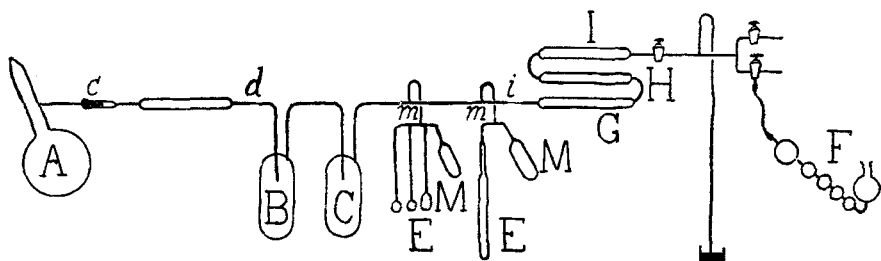


Fig. 1.

Au début des opérations, l'appareil était scellé en *c* et il a été procédé à une dessiccation soignée. Après avoir fait le vide avec une pompe à mercure, toutes les parties de l'appareil ont été chauffées fortement à la flamme. L'air a été ensuite lentement réintroduit après s'être desséché en traversant les tubes contenant de l'acide sulfurique concentré (*F*) et du pentoxyde de phosphore (*G*). Ces opérations ont été répétées à trois reprises. Après avoir laissé rentrer l'air une dernière fois, l'extrémité du tube *c* a été cassée. Le ballon *A* contenant le trioxyde de soufre a été fixé, comme il est indiqué dans la figure, par un tampon d'amiante recouvert extérieurement de cire à cacheter. Un vide partiel a été fait ensuite dans l'appareil, le ballon *A* étant refroidi

dans de la glace (pression quelques centimètres de mercure). Les tubes *H* et *I* contenant, le premier, du carbonate de sodium déshydraté et le second, de l'hydrate de sodium concassé, avaient pour but essentiel d'absorber les vapeurs du trioxyde de soufre et les empêcher d'atteindre la pompe. Toute la partie droite de l'appareil a été alors séparée au moyen du chalumeau, en *i*, où le tube avait été préalablement étiré, puis le trioxyde de soufre a été distillé et ses vapeurs condensées, après avoir traversé le tube à pentoxyde de phosphore, dans le réservoir *B*, maintenu dans l'eau froide. Cette opération finie, la partie gauche de l'appareil a été détachée en *d* au moyen du chalumeau. Une partie du trioxyde de soufre a été ensuite distillée de *B* en *C*, puis de là dans les réservoirs *M*. Enfin les groupes de tubes *E* ont été détachés au chalumeau en *m*. Il suffisait ensuite de faire passer la substance par distillation, du réservoir *M* dans les tubes.

Avant de procéder au remplissage définitif, les tubes ont été soumis à un lavage répété. Après avoir été remplis par distillation, ils étaient inclinés et éventuellement chauffés de manière à déverser leur contenu dans le réservoir *M*. A cette occasion, il a été observé que la présence d'un peu de pentoxyde de phosphore dans les tubes *M* est sans utilité, contrairement à ce que j'avais supposé d'abord. Pour que le lavage soit efficace, le mieux est de laisser, entre chaque opération, l'appareil reposer pendant un jour avec le trioxyde de soufre en *M* et de n'employer pour les lavages que la partie restée liquide. D'ailleurs, même en procédant ainsi et après une dizaine de lavages ou même un plus grand nombre, je n'ai presque jamais obtenu dans les tubes du trioxyde de soufre restant absolument limpide et ne se transformant pas partiellement en composé  $\beta$ . Il a été constaté que celui-ci apparaît assez régulièrement aux mêmes endroits, où doivent se trouver des germes très difficiles à éliminer.

Remarquons enfin qu'il y a avantage à remplir en même temps le plus grand nombre possible de tubes, car l'appareil, dont la construction est laborieuse, ne peut être utilisé qu'une seule fois. La formation de l'acide sulfurique qui accompagne la rentrée de l'air, quand l'opération est terminée, oblige à un démontage complet.

#### *Point de fusion du trioxyde de soufre.*

Le point de fusion a été déterminé en chauffant très lentement, dans un grand becher rempli d'eau, la substance enfermée dans un tube scellé. La température, mesurée avec un thermomètre *Baudin*

divisé en  $0,1^{\circ}$  et contrôlé, a été maintenue longtemps à  $16,83^{\circ}$  sans qu'on observe la fusion, qui se produit très lentement à  $16,88^{\circ}$ . Le point de fusion est donc compris entre ces deux limites. On peut donc admettre

$$16,85^{\circ} \pm 0,02.$$

On trouve dans la bibliographie des données peu concordantes sur cette constante. Le résultat obtenu coïncide presque exactement avec celui de *Lichty* ( $16,79^{\circ}$ ).

Je n'ai pas constaté une variation du point de fusion après plusieurs fusions et solidifications répétés. Les observations de *Marignac* à ce sujet sont certainement erronées.

*Température d'ébullition, tension des vapeurs et pression critique.*

La température d'ébullition sous la pression atmosphérique a été déterminée dans un petit appareil complètement en verre soudé, représenté dans la figure 2.

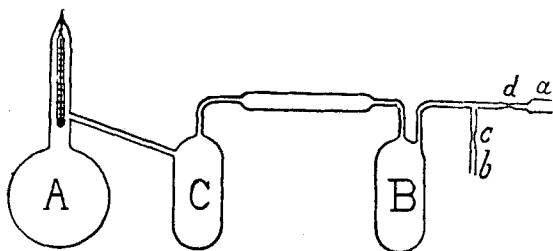


Fig. 2.

Pour introduire la substance dans le ballon *A*, il a été procédé de la manière suivante.

Un récipient contenant du trioxyde de soufre et dont le col se continuait par un tube de verre, fut réuni au tube *a* par un joint d'amiante et de cire à cacheter, puis l'appareil fut relié à la pompe par le tube *b*, pour effectuer un vide partiel. Le tube *b* fut ensuite scellé en *c*, le trioxyde de soufre amené par distillation dans le récipient *B* et l'appareil scellé en *d*. Après avoir laissé le trioxyde de soufre se solidifier et prendre la forme  $\beta$ , il fut distillé de *B* en *C* à travers le tube à pentoxyde de phosphore, en laissant en *B* un résidu moins volatil. Le passage de la substance de *C* en *A* fut effectuée de la même manière. L'air fut ensuite lentement réintroduit dans l'appareil en cassant le tube *b* préalablement étiré en capillaire.

La plus grande partie du trioxyde de soufre ainsi amené dans le ballon *A* restait liquide et a conservé cet état pendant les opérations dont il va être question et qui ont duré plusieurs jours.

Pendant la détermination du point d'ébullition, et pour éviter le désagrément des vapeurs du trioxyde de soufre, le tube *a* était réuni à un flacon contenant de l'acide sulfurique. Le ballon *A* était chauffé dans un bain d'huile et la température était lue à un petit thermomètre de *Geissler* (divisé en  $\frac{1}{5}$  de degré), suspendu par un fil de platine scellé dans le verre.

Tout le trioxyde de soufre liquide a distillé à une température remarquablement constante, égale à 43,84° pour une pression de 733,2 mm de mercure.

Le même dispositif, contenant le même trioxyde de soufre, a été employé pour déterminer la courbe des tensions de vapeurs entre les températures de 24° et 48°. Le liquide était ramené de *C* en *A* en inclinant l'appareil qui était ensuite relié au dispositif généralement utilisé pour déterminer un point d'ébullition sous pression différente de celle de l'air extérieur. La pression était mesurée par un simple manomètre à air libre, avec échelle de bois, divisée en millimètres.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau I.

Tableau I

Tension des vapeurs du SO<sub>2</sub> liquide.

Température	Pression	Température	Pression
°	mm	°	mm
24,0	240,5	29,8	592,0
25,0	253,5	41,4	643,7
27,8	302,0	42,2	678
30,45	352,0	43,68	726,5
33,4	421,0	45,4	793,8
34,8	454,0	45,6	796,3
36,6	500,0	47,8	887,2
37,8	534,7		

Par interpolation, on trouve comme température d'ébullition sous pression de 760 mm:

$$t_{eb} = 44,52^{\circ}$$

La courbe des tensions établie d'après les résultats obtenus est tout à fait régulière. Elle est représentée assez exactement par la relation :

$$\log. p = \frac{-2314}{T} + 10,17,$$

dont nous nous servirons plus tard pour calculer la chaleur de vaporisation que nous avons particulièrement en vue dans ces déterminations.

La tension des vapeurs a été mesurée aussi à différentes températures, jusqu'au point critique, par la méthode du thermo-manomètre utilisée par *Pellaton*<sup>1)</sup> dans l'étude du chlore et que j'ai appliquée aussi dans mes recherches sur les amines et les chlorures d'alcyles<sup>2)</sup>.

Il suffit de rappeler que dans cette méthode, le manomètre est représenté par un thermomètre suffisamment sensible, placé dans un tube contenant la substance à étudier et dont la partie supérieure est introduite dans un bain porté à la température voulue. La pression agissant sur le réservoir du thermomètre, maintenu à température constante, fait monter le mercure dans le capillaire et peut ainsi être mesurée, si l'instrument a été préalablement étalonné comme manomètre.

Le trioxyde de soufre se solidifiant vers 17°, le réservoir du thermo-manomètre ne pouvait être placé dans de la glace. J'ai utilisé le point de transformation du sulfate de sodium (32°, 383). Le sel était placé dans un récipient de *Dewar*, recouvert d'un tampon d'ouate. On obtient ainsi une température tout à fait constante pendant plusieurs heures, à la condition d'éliminer la majeure partie de l'eau libérée dans la déshydratation du  $\text{SO}_4\text{Na}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , de manière à obtenir une bouillie relativement épaisse.

L'extrémité supérieure du tube était chauffé dans de l'huile, contenue dans un récipient en verre muni d'un agitateur et chauffé électriquement par un courant passant dans un fil enroulé à l'extérieur. L'enveloppe d'amianté était percée de deux ouvertures, permettant, avec un éclairage convenable, d'observer le phénomène critique. La température était déterminée au moyen d'un thermomètre *Baudin* permettant d'apprécier facilement le dixième de degré. Les corrections pour la colonne émergente ont été faites aussi exactement que possible, en tenant compte séparément de la partie du thermomètre située au-dessus du couvercle du bain et entre le couvercle et la surface du liquide.

<sup>1)</sup> J. Ch. phys. **13**, 426 (1915).

<sup>2)</sup> J. Ch. phys. **15**, 3 (1917).



Les lectures au thermo-manomètre se faisaient à la lunette, pour éviter l'erreur de parallaxe. Le thermo-manomètre a été étalonné au moyen de l'ammoniaque dont la courbe des tensions de vapeur a été soigneusement déterminée par *Keyes et Brownlee*<sup>1)</sup>, en procédant comme dans les mesures de pression. L'ammoniaque a été préparé par action de la chaux vive sur le chlorure d'ammonium pur de *Kahlbaum*, et le remplissage des tubes a été effectué de la même manière que dans mes recherches sur quelques propriétés de l'ammoniaque.

Dans ces mesures, j'ai rencontré des difficultés résultant de l'impossibilité de se procurer, pendant la guerre, des tubes de bonne qualité. Plusieurs ont sauté, soit pendant les mesures proprement dites, soit pendant l'étalonnage. J'utilisais, au début, des tubes de diamètre uniforme qui doivent naturellement être assez larges pour contenir le thermomètre. Dans ces conditions, la partie du tube contenue dans le bouchon par lequel il pénètre dans le bain, est une région de moindre résistance, en raison de la différence de température entre l'air extérieur et le bain. Pour éviter cet inconvénient, j'ai ensuite scellé au large tube contenant le thermo-manomètre, un autre tube de diamètre plus faible qui seul pénètre dans le bain.

Les résultats de la seule série de mesures qui aient été effectuées dans de bonnes conditions sont données dans le tableau II.

**Tableau II**  
Tension des vapeurs du  $\text{SO}_3$  liquide.

Température	Pression	Température	Pression
°	atm.	°	atm.
98,2	9,2	205,4	66,9
134,5	18,7	211,3	73,5
159,1	30,4	216,9	80,4
179,9	43,9	<b>218,2</b>	<b>83,6 app. mén.</b>
192,6	55,2	<b>218,3</b>	<b>84,0 disp. mén.</b>

Le thermo-manomètre employé est un thermomètre *Baudin* divisé en 0,1°. Il a été étalonné par M. *Bellenot*. La ligne obtenue en portant les hauteurs du fil de mercure en abscisses et les pressions correspondantes en ordonnées, n'est pas absolument droite. Elle présente une faible incurvation, indiquant que la compressibilité du réservoir diminue

<sup>1)</sup> Am. Soc. **40**, 25 (1918).

quand la pression augmente. Elle a été tracée à une grande échelle et les tensions du trioxyde de soufre ont été déduites de ce graphique. Le coefficient angulaire moyen de la ligne était de 1,021 et variait de 1,00, dans la partie inférieure, à 1,05 vers l'extrémité supérieure. Une division correspondait donc à une atmosphère environ.

La courbe des tensions du trioxyde de soufre que j'ai tracée est très régulière. Presque tous les points ont été déterminés plusieurs fois, en montant et en descendant; les écarts entre les lectures sont généralement inférieurs à 0,3 atm. L'erreur probable d'une lecture isolée ne serait donc pas supérieure à ce chiffre. La précision est un peu diminuée dans le voisinage du point critique où la courbe des tensions est très rapidement ascendante. Nous verrons dans le paragraphe suivant que les erreurs dans la mesure de la température ne doivent pas avoir beaucoup dépassé 0,1°, correspondant à une différence de 0,2 atmosphère.

Une autre série de mesures, faites avec un thermo-manomètre qui a sauté pendant l'étalonnage, a donné des points qui se placent assez bien sur la courbe des tensions obtenue (écart maximum 0,5 atm.), mais il est préférable d'en faire abstraction, car ils sont moins sûrs.

La pression critique a été observée au moment de l'apparition et de la disparition du ménisque, soit à deux températures différentes de 0,1°. La valeur la plus probable est la moyenne:

$$p_c = 83,8 \text{ atm.}$$

### *Température critique.*

La température critique a été déterminée au cours des deux séries de mesures des tensions de vapeurs dont il vient d'être question. Les résultats obtenus sont les suivants:

Disparition du ménisque: I. 218,3°; II. 218,2°.

Apparition du ménisque: I. 218,2°; II. 218,1°.

Les conditions dans lesquelles ces mesures ont été faites exigeaient une correction assez élevée pour la colonne émergente. Il a donc paru utile de les contrôler par des déterminations indépendantes de la température critique.

Des essais ont été faits au moyen d'une étuve à air du type bien connu, avec plusieurs enveloppes concentriques. Les résultats n'ont pas été bons. Indépendamment de l'inertie de l'appareil vis-à-vis des variations de température et de la lenteur avec laquelle le tube de *Naterer* et le thermomètre se mettent en équilibre thermique avec l'air ambiant,

il est très difficile d'obtenir une température uniforme dans l'enceinte interne. Si le thermomètre et le tube ne sont pas en contact, ils ne prennent pas la même température et celle-ci n'est pas uniforme dans tout le tube de *Naterer*, ce qui se manifeste, dans le voisinage du point critique, par des courants de convection très visibles.

Je suis enclin à penser que les données inexactes qu'on trouve dans la bibliographie concernant la température critique tiennent pour une bonne part à l'emploi du bain d'air qui devrait être abandonné toutes les fois que cela est possible.

Finalement j'ai utilisé un simple bain d'huile contenu dans un grand becher et dans lequel plongeait le tube de *Naterer*, fixé à une baguette de verre. Les résultats ont été très concordants et les inconvénients signalés sont supprimés. Le thermomètre employé (*Baudin* divisé en  $\frac{1}{5}$  de degré) n'était pas le même que dans les mesures de la tension des vapeurs.

Avec un tube convenablement rempli, la disparition du ménisque se faisait régulièrement à  $218,4^{\circ}$  et l'apparition à  $218,3^{\circ}$ .

Ces résultats concordent assez bien avec ceux donnés plus haut. Ils sont cependant plus sûrs, car la correction de la colonne émergente était beaucoup plus faible. On peut donc admettre :

$$t_c = 218,3^{\circ}$$

La température critique du trioxyde de soufre a déjà été déterminée par *Schenk*<sup>1)</sup> qui a trouvé  $216^{\circ}$ .

### *Densité.*

La densité du trioxyde de soufre a été l'objet de deux séries de mesures.

Dans la première, les densités du trioxyde de soufre liquide ont été déterminées à différentes températures, entre  $17^{\circ}$  et  $55^{\circ}$ , au moyen d'un pycnomètre formé d'un réservoir auquel était fixé un tube capillaire portant une division en millimètres. L'instrument a été calibré au mercure. La capacité du réservoir était d'environ  $3 \text{ cm}^3$  et le volume moyen d'une division de  $0,002233 \text{ cm}^3$ . Une erreur de lecture de  $\frac{1}{10}$  de division entraînait donc un écart d'un peu moins d'un dix-millième dans le calcul de la densité. Le poids du trioxyde de soufre a été déterminé en pesant l'instrument rempli, puis vide, en prenant les précautions d'usage. Ramené au vide, il était égal à  $6,4153 \text{ gr}^2$ ).

<sup>1)</sup> A. 316, 1 (1901).

<sup>2)</sup> Le verre du pycnomètre, ainsi que les deux tubes utilisés dans la mesure des densités orthobares a été pris dans un lot dont le coefficient de dilatation cubique a été déterminé et trouvé égal à  $0,0000239$ .

Le tableau III contient les résultats obtenus.

Les chiffres de la 5<sup>me</sup> colonne ont été obtenus par une interpolation graphique. La 6<sup>me</sup> contient les coefficients de dilatation pour les intervalles successifs de 5°.

**Tableau III.**  
Densités et coefficients de dilatation du SO<sub>3</sub>.

Température	Volumes	Densités	Température	Densités	coeff. de dilatation
0			0		
17	3,3113	1,9372	20	1,9255	0,00223
19,3	3,3269	1,9284	25	1,9040	0,00230
21,6	3,3428	1,9191	30	1,8819	0,00241
23,2	3,3561	1,9115	35	1,8588	0,00263
26,8	3,3828	1,8965	40	1,8335	0,00275
31,05	3,4172	1,8774	45	1,8090	0,00288
36,05	3,4648	1,8514	50	1,7812	0,00280
42,9	3,5256	1,8197	55	1,7552	
50,7	3,6083	1,7780			
55,0	3,6551	1,7552			

*Lichty* a obtenu des densités d'environ un millième plus faibles, mais ses coefficients de dilatation concordent bien avec ceux qui figurent dans le tableau III.

Dans une autre série de mesures, les densités orthobares du trioxyde de soufre liquide et gazeux ont été déterminées à différentes températures, jusque dans le voisinage du point critique.

La méthode adoptée est celle de *Young*<sup>1)</sup>, modifiée par *Ter-Gazarian*<sup>2)</sup>. Elle consiste, comme on sait, à remplir d'abord convenablement deux tubes gradués se terminant par une ampoule, dont la capacité est, pour l'un d'eux, égale au tiers environ du volume total et à la moitié, pour l'autre. Connaissant le poids de substance contenu dans chaque tube, il suffit de mesurer à différentes températures le volume occupé, dans chacun d'eux, par le liquide et par la vapeur. Les densités *D* et *d* des deux phases se calculent par les formules:

$$D = \frac{V_1 M_1 - V_2 M_2}{v_2 V_1 - v_1 V_2} \text{ et } d = \frac{v_2 M_1 - v_1 M_2}{v_2 V_1 - v_1 V_2},$$

<sup>1)</sup> Soc. 59, 37 (1901).

<sup>2)</sup> J. Ch. phys. 4, 140 (1906).

où  $M_1$  et  $M_2$  représentent les poids de la substance,  $V_1$ ,  $V_2$ ,  $v_1$  et  $v_2$ , les volumes du liquide et de la vapeur.

Les tubes employés étaient ceux qui ont déjà servi aux déterminations des densités orthobares de l'ammoniaque<sup>1)</sup> et dont l'étalonnage a été effectué soigneusement au mercure. Le dispositif utilisé pour les chauffer était également le même. Des mesures ont été faites à la température d'ébullition de l'eau, du chlorobenzène, du bromobenzène et de l'aniline, sous la pression atmosphérique. Ces liquides ont été préalablement purifiés et passaient à la distillation dans un intervalle de quelques centièmes de degré. Pour les températures les plus élevées, j'ai employé la naphthaline en ébullition sous pressions réduites. Les températures ont été déduites de la courbe des tensions de vapeur déterminée par *J. M. Crafts*<sup>2)</sup>.

Le poids du trioxyde de soufre contenu dans les tubes a été calculé d'après le volume mesuré à 17° et la densité, déterminée au pycnomètre, comme il vient d'être dit. Les résultats ont été contrôlés en pesant les tubes remplis, puis après les avoir vidés. Les poids ainsi trouvés se sont montrés trop faibles d'environ 0,5 mgr pour chaque tube, ce qui correspond à une erreur de lecture d'à peu près une division et d'un peu moins d'un millième pour la densité. N'étant pas absolument sûr de n'avoir perdu aucun fragment du verre en ouvrant les tubes, j'ai admis les poids trouvés par le calcul. ( $M_1 = 0,9011$ ;  $M_2 = 0,4002$ .)

Les résultats sont consignés dans le tableau IV.

**Tableau IV.**  
Densités orthobares du  $\text{SO}_3$ .

Températures		D	d
°	mm		
98,74 Eau	726,5	1,541	0,023
130,5 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	728,0	1,421	0,047
154,6 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$	730,8	1,326	0,071
182,6 Aniline	725,0	1,182	0,148
192,7 Naphtaline	412,0	1,111	0,194
197,2 „	467,1	1,055	0,236
205,3 „	568,5	1,006	0,271
209,6 „	629,5	0,960	0,307
212,1 „	668,2	0,921	0,333
214,3 „	702,2	0,901	0,365

<sup>1)</sup> J. Ch. phys. 16, 429 (1918); Helv. 1, 84 (1918).

<sup>2)</sup> J. Ch. phys. 11, 429 (1913).

Les variations de la densité en fonction de la température présentent des anomalies qui ont d'ailleurs déjà été aperçues en partie par *Schultz-Sellack* et par *Lichty* et auxquelles nous aurons à revenir. Qu'il suffise de remarquer ici que le diamètre de la courbe des densités orthobares, soit la ligne obtenue en portant en abscisses les températures et en ordonnées les moyennes  $(D + d) : 2$ , de la densité du liquide et de la vapeur, n'est pas rectiligne, comme dans la plupart des substances étudiées jusqu'ici, mais présente une faible courbure. Dans le voisinage du point critique, il devient sensiblement horizontal. Les mesures ayant été faites jusque très près de ce point, la densité critique peut être obtenue par extrapolation avec une exactitude suffisante. On trouve ainsi:

$$d_c = 0,633$$

### *Tension superficielle.*

La tension superficielle a été mesurée par la méthode des ascensions capillaires au moyen du dispositif imaginé par *Ramsay* et *Shields*. Le diamètre du capillaire déterminé micrométriquement et d'après le poids d'un index de mercure de longueur exactement mesurée était égal à 0,03241 cm. Les observations ont été faites à la température du laboratoire et dans les vapeurs du sulfure de carbone et du benzène bouillant sous la pression atmosphérique. Les températures étaient lues sur un thermomètre *Baudin* divisé en 0,1°, et les hauteurs des ascensions capillaires, au moyen d'un cathétomètre permettant d'apprécier le centième de millimètre.

Le tableau V donne les résultats obtenus.

**Tableau V.**  
Tension superficielle.

Temp.	$h$ en cm	$h + \frac{r}{3}$	D liq.	d vap.	$\gamma$	$(Mv)^{2/3} \gamma$	K
0							
19,0	1,105	1,116	1,9295	00,008	34,17	409,5	1,52
44,9	1,022	1,033	1,8000	0,0031	29,47	370,2	2,00
78,0	0,872	0,883	1,635	0,009	22,63	303,9	

La 6<sup>me</sup> colonne contient la tension superficielle en ergs/cm, la 7<sup>me</sup>, l'énergie superficielle moléculaire et la 8<sup>me</sup>, la constante d'Eötvös, donnée par la relation:

$$K = \frac{\Delta[(Mv)^{2/3} \gamma]}{\Delta t}$$

Pour l'intervalle de température compris entre  $19^{\circ}$  et  $78^{\circ}$ , elle est égale à 1,79.

*Discussion des résultats et conclusions.*

*Chaleur de vaporisation et règle de Trouton.* — La courbe de la tension des vapeurs permet de calculer la chaleur de vaporisation. Nous avons vu qu'elle est représentée par la formule:

$$\log p = \frac{-2314}{T} + 10,17$$

On en déduit par différentiation:

$$\frac{dp}{p} = \frac{2314}{0,4343 T^2} dT$$

On a, d'autre part, si les lois des gaz parfaits s'appliquent à la vapeur saturante<sup>1)</sup>:

$$\frac{dp}{p} = \frac{L}{RT^2} dT$$

où  $L$  représente la chaleur moléculaire de vaporisation. En identifiant ces deux égalités, on obtient:

$$L = \frac{2314 \cdot 1,985}{0,4343} = 10580 \text{ cal.}$$

La relation:

$$L = R \cdot \frac{T_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{p_1}{p_2},$$

appliquée aux intervalles  $25^{\circ}$  et  $34,8^{\circ}$  ou  $34,8^{\circ}$  et  $43,68^{\circ}$ , donne  $L = 10400$  cal. et  $L = 10300$  cal.

Ces nombres concordent bien. L'abaissement de la chaleur de vaporisation à mesure que la température s'élève est à prévoir.

Le rapport de *Trouton*, pour les liquides normaux, dont le point d'ébullition est voisin de celui du trioxyde de soufre, prend une valeur sensiblement constante et égale à 21. Dans le cas du trioxyde de soufre, si on admet 10300 cal. comme chaleur de vaporisation au point d'ébullition, il est égal à:

$$\frac{L}{T} = \frac{10\,300}{273 + 44,5} = 32,5$$

<sup>1)</sup> Cette supposition est justifiée, car la densité des vapeurs déterminée par *Schultz-Sellack* (loc. cit.) et par *Perman* (Proc. R. Soc., **48**, 57 (1890) à diverses pressions, jusqu'à une atmosphère, correspond bien à la formule  $\text{SO}_3$ .

Cette valeur est anormale et l'une des plus élevées qu'on ait jamais observée. On peut en conclure, non seulement que le trioxyde de soufre liquide est associé, mais encore que la chaleur de dissociation des molécules complexes est très élevée et que, par conséquent, d'après le principe de l'équilibre mobile, le degré de dissociation diminue rapidement quand la température s'élève<sup>1)</sup>.

Cette conclusion est corroborée par les autres propriétés du trioxyde de soufre.

*Relation de van der Waals.* — D'après *van der Waals*, la tension des vapeurs d'un liquide normal varie avec la température suivant la relation :

$$\log \frac{p_c}{p} = f \left( \frac{T_c}{T} - 1 \right),$$

où  $f$  est une constante voisine de 3. Pour les substances associées, ce coefficient est plus élevé et varie avec la température. Dans le cas du trioxyde de soufre, il prend les valeurs suivantes :

$$\begin{array}{cccccc} T = 297^{\circ}; & 217,5^{\circ}; & 99,1^{\circ}; & 407,4^{\circ}; & 492^{\circ}; & 453^{\circ}. \\ f = 3,66; & 3,49; & 3,00; & 3,09; & 3,15; & 3,29. \end{array}$$

La relation de *van der Waals* peut être mise sous la forme :

$$\log \frac{p_1}{p_2} = f \left( \frac{T_1}{T_2} - 1 \right)$$

Appliquée à l'intervalle de température compris entre  $24^{\circ}$  et  $55^{\circ}$ , pour lequel nous avons des données très exactes, cette égalité donne  $f = 7,41$ , nombre extrêmement élevé indiquant une association décroissant rapidement quand la température s'élève<sup>2)</sup>.

*Tension superficielle.* — La complexité moléculaire du trioxyde de soufre liquide est aussi mise en évidence par la valeur du coefficient d'*Eötvös*, notablement inférieur au nombre 2,1, qui caractérise les liquides normaux. Le coefficient d'association, calculé par la formule de *Ramsay* et *Shields* :

$$K = \left( \frac{2,12}{K} \right)^{3/2}$$

prend les valeurs suivantes :

$$\begin{array}{ccc} \text{Intervalle: } 19^{\circ}\text{—}44,9^{\circ}; & 44,9^{\circ}\text{—}78,0^{\circ}; & 19^{\circ}\text{—}78^{\circ} \\ k = & 1,65 & 1,10 & 1,28 \end{array}$$

<sup>1)</sup> Comparer *A. Berthoud*, J. Ch. phys. **15**, 28 (1917).

<sup>2)</sup> Voir à ce sujet, *A. Berthoud*, J. Ch. phys. **16**, 258 (1918).



A  $78^{\circ}$ , le coefficient  $K$  est déjà presque normal. Pour l'intervalle compris entre une température donnée  $T$  et le point critique, il peut être calculé par la relation empirique:

$$K = \frac{(Mv)^{2/3} \gamma}{(T_c - d) - T},$$

où  $d$  est ordinairement voisin de  $6^{\circ}$ . On obtient ainsi, entre  $78^{\circ}$  et la température critique, 2,30, soit une valeur supérieure à la moyenne pour les liquides normaux. On sait que le cas n'est pas isolé et il y a là une raison de n'accorder qu'une très faible confiance au calcul du coefficient d'association fondé sur la relation de *Ramsay et Shields*.

*Dilatation et règle du diamètre rectiligne de Matthias.* Le coefficient de dilatation qui dans les liquides normaux croît régulièrement

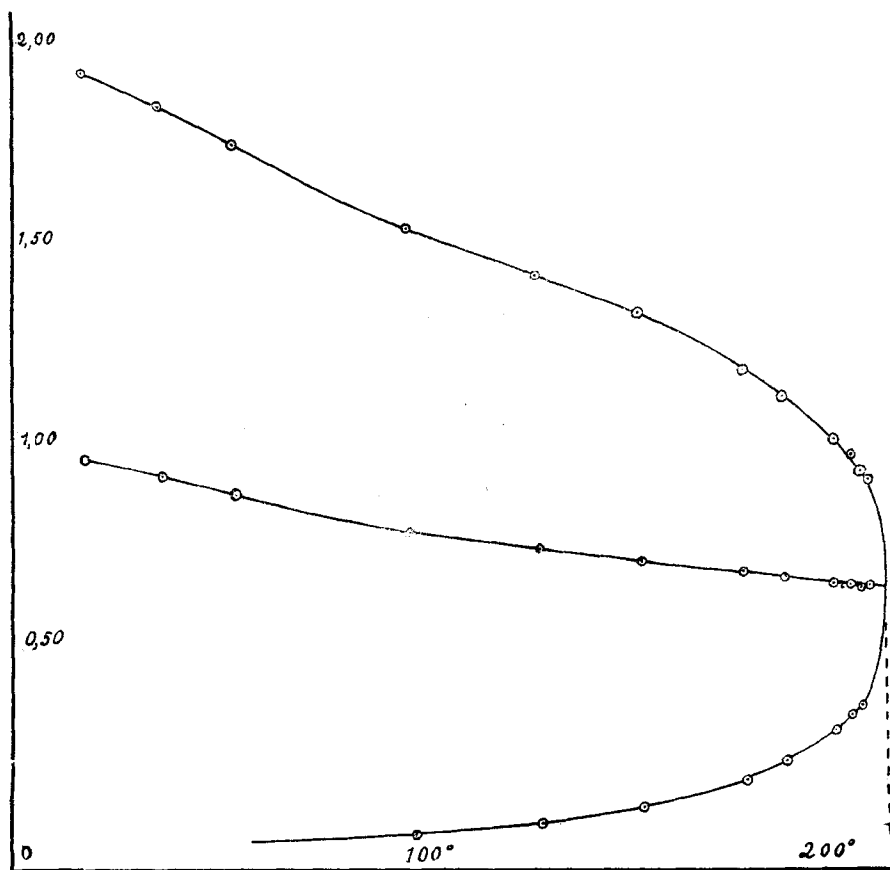


Fig. 3.

avec la température, passe dans le cas du trioxyde de soufre par un maximum vers  $50^{\circ}$ , où se produit dans la courbe des densités du liquide, une légère inflexion. Il diminue ensuite, passe par un minimum qui se traduit par une seconde inflexion dans la courbe des densités, vers  $110^{\circ}$ , puis enfin augmente normalement jusqu'au point critique (fig. 3).

Ces observations concordent avec celles de *Lichty* qui ne s'étendent toutefois que jusqu'à  $45^{\circ}$ , et sont confirmées par celles de *Schultz-Sellack* qui a atteint  $100^{\circ}$  et observé la première inflexion qui implique nécessairement la seconde.

Ces variations anormales du coefficient de dilatation se manifestent aussi dans l'incurvation du diamètre de la courbe des densités orthobares lequel présente également une inflexion, vers  $60^{\circ}$ . Le coefficient exprimant son inclinaison

$$\alpha = \Delta \left( \frac{(D + d)}{2} \right) : \Delta t,$$

est égal à 0,0024 vers  $20^{\circ}$ ; il augmente ensuite régulièrement jusqu'à  $60^{\circ}$  environ où il atteint son maximum (0,0030), puis diminue, rapidement d'abord, jusque vers  $110^{\circ}$  où il est égal à 0,0016, plus lentement ensuite. A une dizaine de degrés du point critique, le diamètre devient à peu près horizontal.

On sait que la règle empirique du diamètre rectiligne se vérifie très bien pour certains liquides associés, tels que l'ammoniaque ou les nitriles. Il n'est donc pas invraisemblable que le facteur qui la met en défaut dans le trioxyde de soufre, n'est pas simplement la complexité moléculaire.

*Constantes a et b de van der Waals.* — Connaissant la température et la pression critiques, on peut calculer les constantes *a* et *b* de la formule de *van der Waals*, d'après les relations:

$$a = \frac{27}{64 \cdot 273^2} \cdot \frac{T_c^2}{p_c} \quad \text{et} \quad b = \frac{1}{8 \cdot 273} \cdot \frac{T_c}{p_c}$$

On trouve ainsi:

$$a = 0,01629 \quad \text{et} \quad b = 0,002684.$$

*Relation de Boutaric.* — Il résulte de la loi des états correspondants que le rapport  $b : V_m$ , du co-volume au volume moléculaire d'un liquide normal, est constant. *Boutaric*<sup>1)</sup> a montré qu'il est égal (dans le système d'unités adopté ici pour *a* et *b*) à  $560 \cdot 10^{-7}$  en moyenne.

<sup>1)</sup> A. Ch. [9] 1, 437 (1914).

Pour le trioxyde de soufre, il est de  $593 \cdot 10^{-7}$ , soit très voisin de la valeur normale, ce qui indique, d'accord avec ce que nous avons vu jusqu'ici, que l'association moléculaire est presque totalement supprimée au point critique.

*Règle de Young.* — La règle de Young conduit à la même conclusion, La „densité critique théorique“ du trioxyde de soufre, calculée en supposant les lois des gaz parfaits applicables jusqu'au point critique, est égale à 0,166. Le rapport  $d_c/d_{th}$  de la densité critique à la densité théorique, prend ainsi la valeur 3,81, qui n'est pas très différente de la moyenne (3,60) obtenue pour les substances normales.

*Règle de Guye.* — Le rapport  $T_{éb}/T_c$  qui, pour les liquides normaux et pour certaines substances associées est sensiblement constant (règle de Guye), est égal pour le trioxyde de soufre à 0,644. Il s'écarte donc très peu de la moyenne (0,625) calculée par *van Laar*<sup>1)</sup> pour les composés inorganiques. La substance étant associée au point d'ébullition et presque normale au point critique, il y a là une indication très claire que la complexité moléculaire n'est pas responsable des points d'ébullition anormaux, comme on l'a longtemps admis<sup>2)</sup>.

*Additivité des constantes  $b$  et  $\sqrt{a}$ .* — La constante  $b$  de *van der Waals* présente généralement un caractère additif qui a été reconnu depuis longtemps; *van Laar*<sup>3)</sup> a montré qu'il en est de même pour  $\sqrt{a}$ . D'après les coefficients donnés par cet auteur, on calcule pour le trioxyde de soufre:

$$b = (125 + 3,70) \cdot 10^{-5} = 335 \cdot 10^{-5} \text{ au lieu de } 268 \cdot 10^{-5}$$

$$\sqrt{a} = (6,3 + 3 \cdot 2,7) \cdot 10^{-2} = 14,4 \cdot 10^{-2} \text{ au lieu de } 12,8 \cdot 10^{-2}$$

La loi d'additivité est donc ici nettement en défaut. L'écart est particulièrement frappant pour la constante  $b$  et ne peut s'expliquer par l'association moléculaire qui ferait prévoir une valeur plus élevée encore que celle qui a été calculée.

### Résumé.

Des faits ont été observés qui prouvent indubitablement que ce qu'on appelle le trioxyde de soufre  $\beta$  n'est pas une simple modification du  $\text{SO}_3$ , mais très probablement un produit d'hydratation. Il ne s'agit pas d'ailleurs d'un composé parfaitement défini. Entre

<sup>1)</sup> Proc. K. Akad. Wetensch. Amsterdam, **19**, 18.

<sup>2)</sup> Voir *A. Berthoud*. J. Ch. phys. **16**, 245 (1918).

<sup>3)</sup> J. Ch. phys. **14**, 3 (1916).

les quantités des substances ( $\text{SO}_3$  et  $\text{H}_2\text{O}$ ) dont il est formé, il y a une disproportion dont on ne trouve, sans doute, pas d'autre exemple dans toute la chimie.

Plusieurs propriétés physiques du trioxyde de soufre liquide ont été étudiées: point de solidification, tension des vapeurs, densité, tension superficielle, constantes critiques.

La règle du diamètre rectiligne ne se vérifie pas.

Les principales constantes mesurées ou calculées sont les suivantes:

Point de fusion:  $16,85^\circ$ .

Température d'ébullition sous pression normale:  $44,52^\circ$ .

Température critique:  $218,3^\circ$ .

Pression critique: 83,8 atm.

Densité critique: 0,633.

Chaleur moléculaire de vaporisation: 10300 cal.

Constantes de *van der Waals*:  $a = 0,01629$ ,  $b = 0,002684$ .

Neuchâtel, Laboratoire de chimie physique de l'Université.

---

## Sur la compressibilité à $0^\circ$ et au-dessous de 1 atm. et l'écart à la loi d'Avogadro de plusieurs gaz.

I. Oxygène, hydrogène et anhydride carbonique<sup>1)</sup>

par

Ph.-A. Guye † et T. Batuecas.

(31. V. 22.)

Des deux facteurs qu'il faut connaître expérimentalement pour déterminer les poids moléculaires rigoureux des gaz par les méthodes physico-chimiques: le poids du litre normal  $L_0$  et l'écart à la loi d'Avogadro

---

<sup>1)</sup> Sur l'initiative de M. le prof. Ph.-A. Guye, notre très regretté maître, des recherches sur les compressibilités des gaz ont été entreprises depuis plusieurs années déjà dans le Laboratoire de Chimie théorique et technique de l'Université de Genève. Le procédé et les appareils, constamment améliorés, ont finalement conduit dernièrement à d'excellents résultats que Ph.-A. Guye put encore enregistrer avec une grande satisfaction quelques jours avant sa mort. Ce travail est le premier d'une série de recherches, effectuées avec le concours de plusieurs collaborateurs; un exposé d'ensemble de ces recherches est destiné à paraître dans le Journal de Chimie physique. (E. B.)