Recherches sur la température de congélation des dissolutions salines leur sursaturation et leur constitution chimique, et sur la solubilité de quelques sels à des températures inférieures à 0° C [suite et fin]

Autor(en): **Coppet, L.-C. de**

Objekttyp: **Article**

Zeitschrift: **Bulletin de la Société Vaudoise des Sciences Naturelles**

Band (Jahr): **11 (1871-1873)**

Heft 66

PDF erstellt am: **24.05.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-257295

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.
Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.
Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://www.e-periodica.ch

Bulletin de la Société Vaudoise des Sciences naturelles.
Vol. XI. N° 66. 1871.

RECHERCHES

SUR LA

TEMPÉRATURE DE CONGÉLATION

des dissolutions salines

leur sursaturation et leur constitution chimique,

et sur la solubilité de quelques sels à des températures inférieures à 0° C.

PAR

L.-C. de COPPET, Dr.-Ph.

(*Suite* *)

VI

Méthode d'interpréter les expériences sur la température de congélation et le maximum de densité des dissolutions salines, au point de vue de la constitution chimique de ces dissolutions.

Dans l'état actuel de la science, il n'est guère douteux que certains sels peuvent préexister en dissolution aqueuse, sans que la constitution chimique des sels proprement dits soit modifiée par l'action de l'eau, leur état d'hydratation seulement pouvant l'être. — Nous ne considérerons dans ce paragraphe que des disssolutions de cette espèce.

* Voir le Bulletin n° 64, t. X, p. 535.

Pour plus de généralité, nous supposerons les dissolutions préparées en dissolvant dans 100 parties d'eau pure une quantité déterminée M_n d'une combinaison hydratée quelconque du sel, combinaison contenant n atomes d'eau. Pour le cas où les dissolutions seraient préparées avec du sel anhydre, on aurait $n = 0$.

Si l'on désigne par M_{n+r} la proportion de sel supposé combiné avec $n + r$ atomes d'eau, que contiendrait *(pour 100 d'eau)* une dissolution préparée avec M_n parties d'un hydrate à n atomes d'eau, on trouve facilement entre M_n et M_{n+r} la relation suivante :

$$(\mathrm{I}) \ldots\ldots \quad M_{n+r} = \frac{[A + 18\,(n+r)]\,100\,M_n}{100\,(A + 18n) - 18r\,M_n}$$

dans laquelle A désigne le poids atomique du sel anhydre ; 18 est le poids atomique de H^2O.

Entre certaines limites déterminées de température et de concentration, la dissolution saline pourra ne contenir qu'un seut hydrate, combiné par exemple avec n atomes d'eau. Si l'on dépasse ces limites, soit dans un sens, soit dans l'autre, la dissolution ne contiendra plus une seule substance homogène, mais, d'après la théorie du § IV, elle contiendra un mélange de sel à deux degrés différents d'hydratation.

Lorsque, à la température de sa congélation ou à celle de son maximum de densité, la dissolution ne contiendra qu'un seul hydrate à n atomes d'eau ($n = 0$ si le sel est anhydre), nous admettrons dorénavant que *l'abaissement du point de congélation au-dessous de 0° C., et l'abaissement de la température du maximum de denisté au-dessous de celle du maximum de densité de l'eau pure, sont tous deux proportionnels au poids de l'hydrate à* n *atomes d'eau, qui est dissous dans 100 parties d'eau.*

En désignant par E l'abaissement du point de congélation, et par D l'abaissement du maximum, pour une dissolution contenant M_n parties de l'hydrate à n atomes d'eau, pour 100 d'eau, nous dirons, dans le cas en question, que les rapports $\frac{E}{M_n}$ et $\frac{D}{M_n}$ sont indépendants de la température et de la concentration de la dissolution, c'est-à-dire, qu'ils sont *constants* pour toutes les valeurs de M_n.

Lorsqu'on compare entre elles les valeurs du rapport $\frac{E}{M_n}$ pour une série de dissolutions d'un même sel, ces valeurs ne peuvent, en général être égales qu'à condition que toute la quantité M_n de sel préexiste en dissolution à l'état d'hydrate à n atomes d'eau. Si, au moment d'entrer en dissolution, le sel se combine, en tout ou en partie, avec r atomes d'eau enlevés au dissolvant, les quantités des deux hydrates à n et à $n+r$ atomes d'eau que contiendront les diverses dissolutions ne seront pas entre elles dans le même rapport que les quantités M_n.

Si *tout* le sel dans les dissolutions est combiné avec $n+r$ atomes d'eau, nous devons admettre que la série $\frac{E}{M_n}$ sera *croissante* avec M_n croissant. On s'en rend facilement compte par les considérations suivantes :

Représentons par h_n et par h_{n+r} *les coefficients d'abaissement* du point de congélation pour les hydrates à n et $n+r$ atomes d'eau — c'est-à-dire, les *abaissements produits par l'unité de poids de chacun de ces hydrates dissous dans 100 parties d'eau.* Représentons de même par H_n et H_{n+r} les abaissements respectifs produits par *un atome* des sels à n et $n+r$ atomes d'eau ; en désignant, comme précédemment, le poids atomique du sel anhydre par A, on a

$$H_n = (A + 18n)\, h_n$$

$$H_{n+r} = \left[A + 18\,(n+r)\right] h_{n+r}.$$

Pour abréger, nous appellerons les expressions H_n et H_{n+r} *abaissements atomiques*. Il est évident que, si les dissolutions ne contiennent que le seul hydrate à $n+r$ atomes d'eau, le rapport $\frac{E}{M_n}$ ne pourra pas être constant : il faudrait pour cela

$$\frac{h_{n+r}}{h} = \frac{M_n}{M_{n+r}}$$

pour toutes les valeurs de M_n, ce qui est impossible, puisque le rapport $\frac{h_{n+r}}{h_n}$ est invariable et que le rapport $\frac{M_n}{M_{n+r}}$ décroit avec M_n croissant. Si les dissolutions ne contiennent, comme nous l'avons supposé, que le seul hydrate à $n+r$ atomes d'eau, $\frac{E}{M_n}$ doit donc être croisssant ou décroissant, et conséquemment

$$h_{n+r} \lessgtr \frac{M_n}{M_{n+r}} \cdot h_n.$$

Nous allons démontrer que, dans le cas en question, $\frac{E}{M_n}$ ne peut pas être décroissant, mais qu'il est nécessairement croissant.

A cet effet soit M'_n, M''_n, M'''_n,..... une série de valeurs particulières de M_n telles que $M'_n < M''_n < M'''_n <$..... Nous supposons que, par le fait de la dissolution, l'hydrate à n atomes d'eau se transforme en hydrate à $n+r$ atomes d'eau, et que[30], dans les dissolutions préparées avec les quantités M'_n, M''_n, M'''_n..... de l'hydrate à n atomes d'eau, il se trouve les quantités M'_{n+r}, M''_{n+r}, M'''_{n+r}..... de l'hydrate à $n+r$ atomes d'eau. Entre les quantités M_n et M_{n+r} il existe la relation exprimée par la formule (I), et l'on voit, d'après cette formule, que $\frac{M'_n}{M'_{n+r}} > \frac{M''_n}{M''_{n+r}} > \frac{M'''_n}{M'''_{n+r}} >$.....

Si donc $\frac{E}{M_n}$ est décroissant, c'est-à-dire si $\frac{E'}{M'_n} > \frac{E''}{M''_n} > \frac{E'''}{M'''_n} >$...., à plus forte raison $\frac{E'}{M'_{n+r}} > \frac{E''}{M''_{n+r}} > \frac{E'''}{M'''_{n+r}} >$....., c'est-à-dire

---

[30] r ne peut jamais être négatif. On ne peut admettre, en effet, qu'une substance puisse être déshydratée par le seul fait de sa dissolution dans l'eau. Si $n=0$, cela est même absolument impossible, puisque alors la substance employée à préparer la dissolution se trouve déjà à l'état anhydre.

que $\frac{E}{M_{n+r}}$ sera aussi décroissant. Mais puisque les dissolutions ne contiennent que le seul hydrate à $n+r$ atomes d'eau, il faut, d'après l'hypothèse fondamentale, que le rapport $\frac{E}{M_{n+r}}$ soit constant, et l'on voit que cette dernière condition ne peut être remplie que si $\frac{E}{M_n}$ est *croissant*. C'est ce qu'il fallait démontrer [31].

De ce qui précède il suit

$$h_{n+r} > \frac{M_n}{M_{n+r}} \cdot h_n,$$

inégalité qui ne peut jamais changer de sens, quelle que soit la valeur de M_n. En remplaçant M_{n+r} par sa valeur tirée de l'équation (I) il vient

$$h_{n+r} > \frac{100\,(A+18n) - 18r\,M_n}{100\,[A+18\,(n+r)]} \cdot h_n,$$

d'où

$$H_{n+r} > H_n - \frac{18r\,M_n}{100} \cdot h_n.$$

Comme cette inégalité, ainsi qu'il a été dit, ne peut jamais changer de sens, quelque petit que soit M_n, il s'ensuit

$$\text{(II)} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad H_{n+r} \geqq H_n,$$

---

[31] Il demeure bien entendu qu'il ne s'agit ici que de dissolutions contenant un *seul* hydrate. Rien ne s'oppose à ce que $\frac{E}{M_n}$ soit décroissant si les dissolutions contiennent un *mélange* de deux hydrates.

c'est-à-dire que, lorsqu'un sel peut préexister dans des dissolutions de concentration différente, à deux états différents d'hydratation, *l'abaissement atomique de l'hydrate supérieur* (plus riche en eau) *est toujours plus grand que l'abaissement atomique de l'hydrate inférieur, ou peut-être lui est égal.*

Lorsque, dans une série de dissolutions préparées avec un sel à n atomes d'eau, il n'existe qu'un *seul* hydrate à $n+r$ atomes d'eau, et que, pour deux de ces dissolutions, les valeurs de E ont été déterminées par l'expérience avec une exactitude suffisante, il est facile de voir qu'à l'aide de ces valeurs, on peut calculer la valeur numérique de r.

A cet effet, supposons deux dissolutions préparées avec M'_n et M''_n parties de sel à n atomes d'eau pour 100 d'eau. Supposons que, au moment d'entrer en dissolution, chaque atome composant les quantités de sel M'_n et M''_n se combine avec r atomes d'eau enlevés au dissolvant. Désignons par M'_{n+r} et M''_{n+r} les proportions, pour 100 d'eau, de ce nouvel hydrate, et soit E' et E'' les abaissements du point de congélation des dissolutions préparées avec M'_n et M''_n de sel. D'après l'hypothèse fondamentale, on a

$$\frac{E'}{M'_{n+r}} = \frac{E''}{M''_{n+r}}.$$

En remplaçant, dans cette équation, M'_{n+r} et M''_{n+r} par leur valeurs tirées de l'équation (I), et en résolvant par rapport à r, on en déduit la formule suivante : [32]

$$\text{(III,1)} \quad . \; . \; . \quad r = \frac{100\,(A+18n)}{18} \cdot \frac{(M'_n\,E'' - M''_n\,E')}{M_n\,M''_n\,(E''-E')}$$

---

[32] Cette formule (III, 1) est la même, sous une autre notation, que celle de M. Rüdorff, reproduite au § Ier,

Jusqu'à présent, nous n'avons considéré que des dissolutions contenant un *seul* hydrate déterminé. Supposons maintenant qu'au moment d'entrer en dissolution, la quantité de sel M_n se combine, partie avec r, partie avec s atomes d'eau enlevés au dissolvant. Nous savons que, dans une dissolution de concentration et de température données, le sel ne peut pas exister, en même temps, à plus de deux degrés d'hydratation; car, d'après la théorie du § IV, la dissociation de l'hydrate inférieur commence seulement après que celle de l'hydrate supérieur est terminée. Si les proportions relatives des deux hydrates varient avec la concentration et la température des dissolutions suivant les principes développés au § IV, les variations de E comme fonction de M_n suivront une loi complexe.

Pour nous en rendre compte, supposons que, à la température de sa congélation [— E degrés], une portion αM_n de la quantité de sel M_n forme, au dépens du dissolvant, une combinaison à $n+r$ atomes d'eau, tandis que l'autre portion $(1-\alpha)M_n$ forme une combinaison à $n+s$ atomes d'eau. On trouve facilement que, par le fait de ces combinaisons, les 100 parties d'eau pure employées à préparer la dissolution sont réduites à

$$100 - \frac{18\left[\alpha r + (1-\alpha)s\right]M_n}{A + 18n}$$

parties, et que la dissolution contient, *pour 100 d'eau*,

$$\frac{\left[A + 18(n+r)\right]100\,\alpha M_n}{100(A+18n) - 18\left[\alpha r + (1-\alpha)s\right]M_n} = Q_r$$

parties de l'hydrate à $n+r$ atomes d'eau, et

$$\frac{\left[A + 18(n+s)\right]100(1-\alpha)M_n}{100(A+18n) - 18\left[\alpha r + (1-\alpha)s\right]M_n} = Q_s$$

parties de l'hydrate à $n+s$ atomes d'eau.

Lorsque, dans la suite (§ XI), nous parlerons des expériences sur la température de congélation des dissolutions contenant un mélange de deux sels, nous verrons que, même dans les cas où les sels mélangés peuvent exercer une action chimique les uns sur les autres, l'abaissement du point de congélation du mélange diffère très peu de la somme des abaissements qu'auraient produits les deux sels isolément. Nous sommes donc autorisés à admettre que, lorsqu'une dissolution contient un mélange de deux hydrates d'un même sel, l'abaissement E du point de congélation de cette dissolution est égal à la *somme* des abaissements qu'auraient produits séparément les quantités Q_r et Q_s de ces deux hydrates. En désignant par h_{n+r}, h_{n+s} et H_{n+r}, H_{n+s} les cœfficients d'abaissement et les abaissements atomiques, nous avons donc

$$(\mathrm{IV},1)\quad \left\{\begin{aligned} E = {} & \frac{[A+18(n+r)]\,100\,\alpha M_n}{100(A+18n)-18\,[\alpha r+(1-\alpha)s]\,M_n}\cdot h_{n+r} \\ & + \frac{[A+18(n+s)]\,100\,(1-\alpha)\,M_n}{100(A+18n)-18\,[\alpha r+(1-\alpha)s]\,M_n}\cdot h_{n+s}. \end{aligned}\right.$$

D'après la définition de l'abaissement atomique,

$$H_{n+r} = \{A+18(n+r)\}\,h_{n+r}$$

$$H_{n+s} = \{A+18(n+s)\}\,h_{n+s}.$$

En introduisant ces expressions dans l'équation (IV, 1), celle-ci devient

$$(\mathrm{IV},2)\quad E = \frac{100\,\alpha M_n H_{n+r} + 100(1-\alpha)M_n H_{n+s}}{100(A+18n)-18\,[\alpha r+(1-\alpha)s]\,M_n},$$

et l'on en tire :

$$H_{n+r} = \frac{\frac{E}{M_n}(A + 18n) - \frac{18\,[\alpha\,(r - s) + s]\,E}{100} - (1 - \alpha)\,H_{n+s}}{\alpha}$$

$$H_{n+s} = \frac{\frac{E}{M_n}(A + 18n) - \frac{18\,[\alpha\,(r - s) + s]\,E}{100} - \alpha\,H_{n+r}}{1 - \alpha}.$$

Puisque l'abaissement du point de congélation d'un mélange de deux hydrates est égal à la somme des abaissements qu'auraient produits les deux hydrates isolément, et comme, en outre, nous avons supposé $s < r$, il s'ensuit que la relation (II) est aussi applicable au cas qui nous occupe, c'est-à-dire que

$$H_{n+r} \geqq H_{n+s}.$$

D'après cela, il est facile de voir que H_{n+r} est d'autant plus grand que α se rapproche de 0, et H_{n+s} d'autant plus petit que α se rapproche de 1. On a donc

$$\text{(V)} \ldots\ldots\ldots H_{n+r} \geqq \frac{E}{M^n}(A + 18n) - \frac{18r\,E}{100}$$

$$\text{(VI)} \ldots\ldots\ldots H_{n+s} \leqq \frac{E}{M_n}(A + 18n) - \frac{18s\,E}{100}.$$

Lorsque, dans une série de dissolutions préparées avec un sel à n atomes d'eau, il n'existe qu'un seul hydrate à $n+r$ atomes d'eau, nous avons vu que, connaissant pour deux de ces dissolutions (préparées l'une avec M'_n et l'autre avec M''_n de sel) les abaissements du point de congélation E' et E'', on peut calculer r à l'aide de la formule (III, 1). Dans ce cas, le coefficient $\alpha = 1$. — Mais même si $\alpha < 1$, c'est-à-dire, si les dissolutions contiennent, outre l'hydrate à $n+r$ atomes d'eau, un hydrate inférieur à n ou à $n+s$ atomes d'eau, la formule (III, 1) pourra, dans certains cas, donner pour r sa véritable valeur.

Pour le démontrer, désignons par ρ la valeur de r que donne la formule (III, 1), quelles que soient les valeurs particulières de α, (α', α'') exprimant les proportions de sel M'_n, M''_n qui, au moment de la dissolution, entrent en combinaison avec r atomes d'eau. Pour simplifier les calculs, nous admettrons provisoirement que $H_{n+r} = H_{n+s} = H$, ce qui nous donnera, d'après (IV, 2),

$$(\mathrm{IV},3)\quad \begin{cases} E' = \dfrac{100\, M'_n\, H}{100\,(A+18n) - 18\,[\alpha' r + (1-\alpha')\, s]\, M'_n} \\[2ex] E'' = \dfrac{100\, M''_n\, H}{100\,(A+18n) - 18\,[\alpha'' r + (1-\alpha'')\, s]\, M''_n}. \end{cases}$$

En substituant ces valeurs de E', E'' dans la formule (III, 1), celle-ci se transforme en

(III,2) . . . .

$$\rho = \frac{100\,(A+18n)\left[(r-s)\left(\alpha''\, M''_n - \alpha' M'_n\right) + s\left(M''_n - M'_n\right)\right]}{100\,(A+18n)\left(M''_n - M'_n\right) + 18\, M'_n\, M''_n\,(\alpha'' - \alpha')\,(r-s)}$$

Si $\alpha' = \alpha'' = 1$, c'est-à-dire si *tout* le sel dans les dissolutions est combiné avec $n+r$ atomes d'eau, l'équation (III, 2) donne $\rho = r$; si $\alpha' = \alpha'' = 0$, c'est-à-dire si *tout* le sel est combiné avec $n+s$ atomes d'eau, l'équation (III, 2) donne $\rho = s$. Cela signifie que, dans ces deux cas, la valeur numérique de r que donne la formule (III, 1), est celle qu'il faut ajouter à n pour trouver le nombre *réel* d'atomes d'eau d'hydratation que contient le sel dans les dissolutions. Dans ces deux cas, la formule (III, 1) doit toujours donner la *même* valeur pour r, quelles que soient les deux valeurs particulières de M_n (M'_n, M''_n) que l'on ait choisies.

Mais ce ne sont pas là les seules relations entre α' et α'' pour lesquelles l'équation (III, 2) donne $\rho = r$ ou $\rho = s$. On voit, en effet, que, pour toute valeur de α', il existe deux valeurs particulières de α'' qui, substituées dans l'équation (III, 2), donnent l'une $\rho = r$, l'autre $\rho = s$. Ces deux valeurs de α'', que nous désignerons par $(\alpha'')_r$ et $(\alpha'')_s$, se déduisent de l'équation (III, 2) en remplaçant ρ successivement par r et par s et en résolvant par rapport à α'' :

$$(\alpha'')_r = \frac{100\,(A+18n)\,(M''_n - M'_n) + \alpha' M'_n \left[100(A+18n) - 18r M''_n\right]}{100\,(A+18n)\,M''_n - 18r M'_n M''_n}$$

$$(\alpha'')_s = \frac{\alpha' M'_n \left[100\,(A+18n) - 18s\,M''_n\right]}{M''_n \left[100\,(A+18n) - 18s\,M'_n\right]}.$$

Si donc $\alpha'' = (\alpha'')_r$, la formule (III, 1) donne la véritable valeur numérique de r; si $\alpha'' = (\alpha'')_s$, elle donne la véritable valeur numérique de s. On reconnait ces cas, dans les applications, en remplaçant M'_n ou M''_n par une troisième valeur particulière de M_n, M'''_n. Si $\alpha' = \alpha'' = \alpha''' = 1$, ou $\alpha' = \alpha'' = \alpha''' = 0$, la formule (III), 1) donnera, comme nous l'avons dit, la même valeur pour r, quand on remplacera M'_n, M''_n par M''_n, M'''_n ou M'_n, M'''_n ; dans tout autre cas la formule (III, 1) donnera pour r des valeurs numériques variables.

Si $r = s = 0$, c'est-à-dire si les dissolutions ne contiennent que l'hydrate à n atomes d'eau, l'équation (III, 2) donne $\varrho = 0$, et la formule (III, 1), $r=0$. Dans ce cas, $M'E'' = M''E'$, c'est-à-dire que $\frac{E}{M_n}$ est constant. — Mais pour toute valeur de α' il est une certaine valeur de α'', que nous désignerons par $(\alpha'')_0$, pour laquelle l'équation (III, 2) donne $\varrho = 0$. On la déduit, soit en remplaçant ϱ par 0 et en résolvant par rapport à α'' ; soit en posant $M'_n E'' = M''_n E'$, en remplaçant E' et E'' par leurs valeurs (IV, 3), et en résolvant par rapport à α''. De l'une et l'autre manière on trouve :

$$(\alpha'')_0 = \frac{(r-s)\,\alpha' M'_n - s\,(M''_n - M'_n)}{(r-s)\,M''_n}.$$

Les relations $(\alpha'')_r$, $(\alpha'')_s$ et $(\alpha'')_0$, que nous venons de calculer, ne peuvent être exactes que si, comme nous l'avons supposé, $H_{n+r} = H_{n+s}$. Cette hypothèse nous a permis de simplifier beaucoup les calculs, et il nous importait seulement de démontrer l'existence de ces relations. Il est facile de s'assurer cependant que, sans supposer $H_{n+r} = H_{n+s}$, on peut calculer les véritables valeurs de ϱ, $(\alpha'')_r$, $(\alpha'')_s$ et $(\alpha'')_0$ en fonction de H_{n+r} et de H_{n+s}. — Quant à la véritable valeur de $(\alpha'')_0$, on peut la déduire de l'équation $M'_n E'' = M''_n E'$, sans calculer préalablement ϱ, en remplaçant E' et E'' par leurs valeurs tirées de la formule (IV, 2), et en résolvant par rapport à α''. On trouve ainsi la formule (VII).

$$\text{(VII)}\quad (\alpha'')_0 = \frac{\left(H_{n+r} - H_{n+s}\right)\alpha'\left[100\,(A+18n) - 18sM''_n\right] + H_{n+s}\,18\left[(r-s)\,\alpha' M'_n - s\left(M''_n - M'_n\right)\right]}{\left(H_{n+r} - H_{n+s}\right)\left[100\,(A+18n) + 18\,(r-s)\,\alpha'\left(M''_n - M'_n\right) - 18sM'_n\right] + H_{n+s}\,18(r-s)\,M''_n}$$

Toutes les fois que $\alpha'' = (\alpha'')_0$, on a $\frac{E'}{M'_n} = \frac{E''}{M''_n}$; quand $\alpha'' > (\alpha'')_0$, on a $\frac{E'}{M'_n} < \frac{E''}{M''_n}$; quand $\alpha'' < (\alpha'')_0$, on a $\frac{E'}{M'_n} > \frac{E''}{M''_n}$. — On peut s'assurer facilement que, étant données trois dissolutions préparées avec M'_n, M''_n, M'''_n de sel à n atomes d'eau et contenant un mélange de deux hydrates, il n'existe aucune relation entre les coefficients α', α'' et α''' telle qu'il en résulterait $\frac{E'}{M'_n} = \frac{E''}{M''_n} = \frac{E'''}{M'''_n}$. Si, pour une série de valeurs M_n, le rapport $\frac{E}{M_n}$ est *rigoureusement* constant, on pourra toujours en conclure avec certitude que les dissolutions ne contiennent que le seul hydrate à n atomes d'eau. On conçoit cependant qu'entre certaines limites pas trop éloignées de M_n, le rapport $\frac{E}{M_n}$ puisse être très approximativement *constant*, lors même que les dissolutions contiendraient un mélange de deux hydrates. — Nous avons vu que $\frac{E}{M_n}$ est toujours *croissant* si les dissolutions contiennent un seul hydrate avec plus de n atomes d'eau. Si les dissolutions contiennent un mélange de deux hydrates, il pourra être *croissant* ou *décroissant*, suivant les proportions relatives de ce mélange.

Dans toutes les formules précédentes, on pourra remplacer E par D, si l'on admet que l'abaissement du maximum de densité d'une dissolution contenant un mélange de deux hydrates est égal à la somme des abaissements qu'auraient produits séparément les parties constituantes de ce mélange.

Dans les applications, si $\frac{E}{M_n}$ est croissant, on cherche d'abord les valeurs de r que donne la formule (III, 1) pour une série de valeurs M_n. Comme on ne peut savoir d'avance si ces valeurs sont ou non véritables, je les désignerai dans la suite par ρ. Lorsque, entre certaines limites de M_n, on trouve des valeurs ρ sensiblement égales, on peut en conclure qu'un *seul* hydrate à $n + r$ ato-

mes d'eau existe *probablement* dans les dissolutions; on admet alors $\rho = r$. Si l'on possède des données sur l'abaissement du maximum, la formule (II, 1) doit donner, entre des limites correspondantes de température et de concentration, la même valeur pour ρ (si réellement $\rho = r$) avec les données sur le maximum et avec celles sur la congélation.— En général, pour calculer ρ avec la formule (III, 1), *il ne faut choisir les deux valeurs de* M_n *ni trop petites ni trop rapprochées l'une de l'autre, afin de se soustraire le plus possible à l'influence des erreurs d'observation.*

Pour calculer H_{n+r} et H_{n+s} avec les formules (V) et (VI), il faut naturellement chosir, entre les différentes valeurs de $\frac{E}{M_n}$ fournies par les expériences, d'une part celle qui rend l'expression

$$\frac{E}{M_n}(A + 18n) - \frac{18r\,E}{100}$$

aussi grande que possible, et d'autre part celle qui rend l'expression

$$\frac{E}{M_n}(A + 18n) - \frac{18s\,E}{100}$$

aussi petite que possible. Dans le premier cas, on prendra le plus souvent la plus grande, dans le second cas, la plus petite valeur de $\frac{E}{M_n}$; il y a rarement un avantage sensible à choisir des valeurs intermédiaires. Mais si E varie beaucoup moins, ou beaucoup plus rapidement que $\frac{E}{M_n}$, il pourra y avoir certaines valeurs de ce rapport plus favorables pour le calcul de H_{n+r} ou de H_{n+s} que la plus grande ou la plus petite.

Soient $\frac{E'}{M'_n}$ et $\frac{E''}{M''_n}$ deux valeurs particulières du rapport $\frac{E}{M_n}$; soit $\frac{E'}{M'_n} < \frac{E''}{M''_n}$ et $E' < E''$. Pour que

$$\frac{E'}{M'_n}(A+18n)-\frac{18r\,E'}{100}>\frac{E''}{M''_n}(A+18n)-\frac{18r\,E''}{100},$$

il faut

$$E'<E''-\frac{100\left(\frac{E''}{M''_n}-\frac{E'}{M'_n}\right)(A+18n)}{18r}.$$

Si E′ remplit cette condition, la valeur plus faible $\frac{E'}{M'_n}$ vaudra mieux pour le calcul de H_{n+r} que la valeur plus élevée $\frac{E''}{M''_n}$.

Pour que

$$\frac{E''}{M''_n}(A+18n)-\frac{18s\,E''}{100}<\frac{E'}{M'_n}(A+18n)-\frac{18s\,E'}{100},$$

il faut

$$E''>E'+\frac{100\left(\frac{E''}{M''_n}-\frac{E'}{M'_n}\right)(A+18n)}{18s}.$$

Si E″ remplit cette condition, la valeur plus élevée $\frac{E''}{M''_n}$ vaudra mieux pour le calcul de H_{n+s} que la valeur plus faible $\frac{E'}{M'_n}$.

VII

Expériences sur la température de congélation.

Pour déterminer la température de congélation des dissolutions salines non saturées, j'ai suivi la méthode recommandée par M. Rüdorff. Les dissolutions ont été préparées en dissolvant dans une quantité déterminée d'eau un poids connu de sel. J'ai employé de 100 à 300 grammes de dissolution pour chaque expérience. Dans quelques cas seulement — le plus souvent pour des expériences de contrôle — certaines dissolutions moins concentrées ont été préparées en délayant des dissolutions qui avaient déjà servi. Les substances avides d'eau ont été pesées dans de petits tubes en verre fermés.

La congélation s'effectuait dans un vase en verre placé dans un mélange réfrigérant de sel marin ou de chlorure de calcium et de neige ou de glace pilée. La température de ce mélange n'était jamais inférieure que de quelques degrés au point de congélation cherché. La dissolution, incessamment agitée avec le thermomètre, était refroidie de quelques dixièmes de degrés au-dessous du point de congélation (déterminé approximativement, lorsque cela était nécessaire, par une expérience préalable) ; puis la congélation était provoquée en projetant dans le liquide une parcelle de glace ou de neige. La température s'élevait alors un peu, demeurait parfaitement constante pendant un temps plus ou moins long, pour baisser ensuite lentement à mesure que la congélation envahissait le liquide. J'ai considéré, à l'exemple de M. Rüdorff, comme véritable température de congélation de la dissolution, la température la plus élevée marquée par le thermomètre après le commencement de la congélation, — température qui, ainsi que je viens de le dire, reste pendant quelque temps parfaitement invariable. Le thermomètre baisse ensuite lentement, parce que la glace formée représente une certaine quantité d'eau enlevée à la dissolution, qui, se concentrant ainsi de plus en plus, a un point de congélation de plus en plus bas. [33]

---

[33] Tous les observateurs qui se sont occupés de la congélation des dissolutions salines, ont admis une séparation au moins *partielle* entre le sel et l'eau, qu'ils aient cru ou non à la séparation complète.

Comme les dissolutions sursaturées cristallisent d'autant plus facilement qu'on opère avec des quantités plus considérables, je n'en ai pas employé plus de 30 à 60 grammes à la fois. La dissolution était refroidie dans une fiole. Dans le col de cette fiole passait la tige du thermomètre et un tube recourbé servant à introduire la parcelle de glace destinée à provoquer la congélation. La boule du thermomètre plongeait dans le liquide, et les interstices entre le thermomètre, le tube, et les parois du col de la fiole étaient remplis de coton. Afin d'enlever aux parcelles de sel qui auraient pu rester adhérentes aux parois intérieures, la propriété de faire cristalliser la dissolution sursaturée, j'ai chauffé la fiole extérieurement, en promenant une flamme de gaz sur toutes les parties non baignées par le liquide. Non-seulement le sel ainsi chauffé perd la propriété de faire cristalliser la dissolution dite sursaturée, mais, ainsi que je l'ai montré ailleurs [34], il peut au contraire *s'y dissoudre*. Je n'osais naturellement pas chauffer le liquide lui-même trop fortement, de peur de le concentrer par l'évaporation. L'expérience terminée, j'ai quelquefois fait le dosage du sel contenu dans la dissolution ; je n'ai jamais trouvé de changement sensible dans la concentration; les petites différences observées étaient tantôt en plus, tantôt en moins.

Comme un refroidissement local trop considérable paraît, à lui seul, pouvoir provoquer la solidification des dissolutions sursaturées, la fiole était le plus souvent refroidie dans un grand bain d'eau alcoolisée, entouré d'un mélange réfrigérant. La température de ce bain pouvait être facilement maintenue à 2 ou 3 degrés au-dessous de la température de congélation de la dissolution. Pendant la congélation, je tenais la fiole par le col et l'agitais incessamment. Si, pour une raison quelconque, la précipitation du sel avait lieu avant la formation de la glace, ou en même temps, je jetais la dissolution et recommençais l'expérience. Seulement, pour les dissolutions sursaturées de sulfate de soude, lorsqu'il s'y était formé des cristaux de Na^2SO^4, $7H^2O$, je me suis contenté quelquefois de les chauffer jusqu'à 30°, température à laquelle ces cristaux sont complétement détruits [35].

J'ai pris toutes les précautions usuelles pour m'assurer de la pureté des substances employées. Les expériences qui seront décrites plus tard, sur la congélation des dissolutions salines mélangées, feront voir, du reste, que les traces d'impuretés qui au-

---

[34] Bulletin de la Soc. vaudoise des sc. nat., t. X, p. 145.

[35] A 25° ils se liquéfient dans leur eau de cristallisation, en laissant un résidu qui est soluble à froid dans la dissolution sursaturée.

raient pu m'échapper ne peuvent pas avoir eu d'influence sensible sur la température de congélation telle que je l'ai observée.

Pour les mesures de la température, je me suis servi de deux thermomètres soigneusement construits, et dont le zéro a été fréquemment contrôlé. L'échelle de l'un, avec des divisions de 0°,2 C., s'étend jusqu'à — 32°, et celle de l'autre, avec des divisions de 0°,1 C., jusqu'à —15°. Avec l'un et l'autre instrument on apprécie sûrement à l'œil $\frac{1}{40}$ de degré.

En répétant une partie de mes expériences avec des dissolutions fraîchement préparées, le plus souvent avec de la substance de provenance entièrement différente, j'ai obtenu quelquefois, pour la température de congélation, des chiffres qui différaient un peu les uns des autres. Ces différences n'ont cependant pas dépassé 0°,05 pour les dissolutions peu concentrées, et rarement 0°,1 pour les dissolutions concentrées ou sursaturées. Dans un ou deux cas seulement, le désaccord a atteint 0°,2 à 0°,3. — Mais même en répétant l'expérience avec une *seule et même dissolution*, j'ai observé de petites différences qui, pour les dissolutions concentrées, ont souvent atteint et même dépassé 0°,05. Dans ce dernier cas, j'ai toujours considéré comme plus exact (peut-être à tort) le résultat le plus élevé, c'est-à-dire se rapprochant le plus de 0°. Si, avant de faire congeler les dissolutions, on les maintenait pendant quelque temps à une température voisine de leur point de congélation, les résultats des différentes expériences seraient peut-être plus concordants.

Pour toutes ces raisons, je n'ai pas, en général, poussé l'approximation au-delà de 0°,05. Les résultats des expériences faites avec des dissolutions de même concentration, mais préparées à différentes époques, ont tous été reproduits dans la suite, et feront apprécier le degré d'exactitude auquel peuvent prétendre ces observations. En général l'accord de mes résultats avec ceux de M. Rüdorff est satisfaisant.

VIII

Température de congélation des dissolutions salines saturées.— Solubilité des sels à cette température.

Dans un mémoire sur les mélanges réfrigérants [36], M. Rüdorff fait observer qu'on peut déduire par le calcul la température de

[36] Pogg. Ann. Bd. 122, S. 337.

congélation de la dissolution *saturée* d'un sel, ou — ce qui revient au même, d'après la théorie développée par Blagden et par lui — le maximum de refroidissement que peut produire le mélange de ce sel avec de la neige, lorsqu'on connaît la loi qui relie les variations du point de congélation à celles de la concentration de la dissolution, et la relation entre la température et la solubilité. Il est évident qu'inversement, étant données par l'expérience les variations du rapport $\frac{E}{M_n}$, et la température de congélation de la dissolution normalement saturée, on peut en déduire la solubilité du sel à cette température [37]. J'ai calculé de cette manière la solubilité de quelques sels à la température de congélation de leur dissolution saturée. Je crois que, dans beaucoup de cas, on obtient ainsi des résultats plus exacts que ne le sont les données sur la solubilité à 0° déterminées par les procédés directs.

Pour trouver le point de congélation d'une dissolution saturée, M. Rüdorff a procédé comme suit. La dissolution était saturée à la température ordinaire, puis refroidie jusqu'à 2 ou 3 degrés au-dessus du point de congélation cherché (déterminé approximativement par une expérience préalable); par décantation il séparait la dissolution du sel précipité pendant le refroidissement, puis faisait congeler la dissolution, dont il se séparait du sel en même temps que la glace, et il observait la température avec un thermomètre servant d'agitateur. — Je me suis convaincu par plusieurs essais que, pour certaines substances, on ne peut obtenir, de cette manière, des résultats très exacts. Cela tient à la difficulté d'obtenir une dissolution *exactement saturée* à la température à laquelle elle se congèle, difficulté dont Blagden a déjà fait mention [38] et qu'il a expliqué comme nous allons le faire. Quelques précautions que l'on prenne, il est presque impossible d'empêcher la température de certaines dissolutions de baisser au-dessous de leur point de congélation, même lorsqu'on ajoute préalablement un fragment de glace à la liqueur. Il arrive alors quelquefois que les dissolutions qui déposent facilement et rapidement leur excès de sel lorsqu'on abaisse leur température, et qui ne redissolvent que plus difficilement ce sel déposé, si la température vient à s'élever de nouveau, — il arrive, dis-je, qu'au moment où la congélation commence, ces dissolutions ne sont pas

---

[37] Déjà Blagden (l. c. p.296) a proposé cette méthode de déterminer la solubilité.

[38] L. c., p. 296.

complètement saturées, et la température qn'indique le thermomètre est *plus élevée* que la véritable température de congélation de la dissolution saturée. A mesure que la congélation se propage, la dissolution se concentre de nouveau, et le thermomètre baisse lentement. D'autrefois il arrive que certaines dissolutions saturées à une température supérieure restent surchargées de sel pendant un temps plus ou moins long, lorsque leur température vient à baisser, et cela *malgré la présence, dans le liquide, d'un excès de la substance solide primitivement dissoute.* Lorsque commence la congélation d'une de ces dissolutions sursaturées, la température qu'indique le thermomètre est *au-dessous* du véritable point de congélation de la dissolution saturée; la formation de la glace tend à concentrer encore plus la dissolution, et, conséquemment, à en abaisser de plus en plus le point de congélation. On observe cependant, le plus souvent, qu'au lieu de baisser, la température *s'élève* graduellement, quelquefois pendant toute la durée de la congélation. Cela tient, sans doute, à ce que la précipitation de l'excès de sel de la dissolution sursaturée se fait plus rapidement que la concentration provenant de la séparation de la glace.

Pour préparer une dissolution saline exactement saturée à la température à laquelle elle se congèle, j'ai saturé l'eau de sel à une température suffisamment élevée pour que, la dissolution venant à être refroidie, et agitée constamment pendant le refroidissement, il se séparât un excès considérable de sel dans un état de grande division. Lorsque la température de la dissolution était encore à 2 ou 3 degrés au-dessus du point de congélation, je projetais dans la liqueur un fragment de glace, afin de provoquer la congélation le plus tôt possible, et d'éviter un abaissement trop considérable de la température au-dessous du véritable point de congélation. Celle-ci une fois commencée, la température atteignait en peu de temps un point qui restait fixe jusqu'à la fin de l'expérience, ou bien elle s'élevait ou s'abaissait lentement pour devenir ensuite constante. Pendant toute la durée de l'expérience, la liqueur était incessamment agitée avec le thermomètre. Quelquefois il arrivait que les trois quarts de la dissolution se congelaient, sans que le thermomètre fût devenu stationnaire. Je retirais alors le vase du mélange réfrigérant, et, sans interrompre l'agitation, j'attendais jusqu'à ce que les trois quarts environ du contenu fussent de nouveau à l'état liquide, puis le vase était replacé dans le mélange réfrigérant. Il est clair que, de cette manière, j'agitais pendant longtemps une certaine quantité d'eau plus ou moins chargée de sel avec un grand excès de sel dans un état de division très grand, la température se rapprochant de plus en plus du véritable point de congélation, — et que, dans

ces circonstances, l'eau devait tendre de plus en plus à se saturer normalement à la température voulue. Il a été quelquefois nécessaire de répéter plusieurs fois cette opération, mais j'ai toujours fini par obtenir une dissolution dont la moitié au moins s'est congélée sans que la température ait varié sensiblement. — En général j'ai obtenu de meilleurs résultats avec les sels anhydres qu'avec ceux contenant de l'eau de cristallisation. — Comme exemples je cite le détail des expériences avec l'azotate d'ammonium et le chlorure de baryum.

Dissolution saturée d'azotate d'ammonium NH^4NO^3.

Temps.	Température de la dissolution.	Température du mélange réfrigérant.
Minutes.	Degr. centigr.	Degrés centigr.
0	— 15,5	— 21
Un fragment de glace est projeté dans la dissolution.		
3 ½	— 17,6	—
4 ½	— 17,85	—
La congélation a commencé.		
7	— 17,4	—
9 ½	— 17,35	—
La température de la dissolution ne varie plus.		
29	— 17,35	— 20
54	— 17,35	— 17,5
Le mélange réfrigérant est renouvelé.		
56	— 17,35	— 21
77	— 17,35	—
Les ²/₃ environ de la dissolution sont solidifiés.		
116	— 17,35	— 18
Tout est solidifié.		

Je crois que — 17°,35 C exprime très exactement la température de congélation de la dissolution saturée d'azotate d'ammonium. M. Rüdorff a trouvé — 16°,75 C comme moyenne de plusieurs expériences faites d'après sa méthode, et dont les résultats n'ont pas varié de 0°,1.

Dissolution saturée de chlorure de baryum $BaCl^2,2H^2O$.

Temps.	Température de la dissolution.	Température du mélange réfrigérant.
Minutes.	Degr. centigr.	Degrés centigr.
0	— 7,55	— 17
Un fragment de glace est projeté dans la dissolution.		
8	— 8,05	—
La congélation a commencé.		
9	— 8,15	—
10 ½	— 8,05	—
13 ½	— 8,0	—
18	— 7,95	—
21 ½	— 7,9	—
28 ½	— 7,85	—
37	— 7,8	—
39	— 7,85	— 17
La dissolution est presque entièrement solidifiée.		

En répétant l'expérience, la température ne s'est pas élevée au-dessus de — 7°,85.

IX

Constitution chimique de quelques dissolutions salines, d'après les expériences sur leur congélation et leur maximum de densité.

Nous appliquerons maintenant à l'étude de la constitution de quelques dissolutions la méthode qui a été développée au § VI. Pour l'abaissement du maximum, j'ai employé les données nu-

mériques du mémoire de Despretz[39]; celles sur l'abaissement du point de congélation sont empruntées en partie à Despretz[40] et à M. Rüdorff[41], et sont en partie les résultats de mes propres expériences. J'ai pu utiliser aussi quelques données de M. Fr. Rossetti sur le maximum de densité des dissolutions de chlorure de sodium[42].

Dorénavant les notations auront la signification suivante:

$M, M_1, M_2, M_3 \ldots\ldots$, poids de sel anhydre, ou supposé combiné avec 1, 2, 3 ..... atomes d'eau, dissous dans 100 parties d'eau. On calcule ces quantités, lorsque cela est nécessaire, à l'aide de la formule (I);

E, abaissement du point de congélation au-dessous de 0^0 C;

T, température de congélation de la dissolution saturée;

S, solubilité du sel à la température T. (Proportion de sel supposé *anhydre* pour 100 d'eau);

t, température du maximum de densité; — comme température du maximum de densité de l'eau pure, on peut admettre le chiffre $+4^0,0$ C comme exact à $0^0,1$;

D, abaissement de *t* au-dessous de $+4^0,0$ C;

A, poids atomique du sel anhydre;

h, *coefficient d'abaissement*, c'est-à-dire, abaissement produit par l'unité de poids de sel dissous dans 100 parties d'eau;

H, *abaissement atomique*, c'est-à-dire, abaissement produit par un atome; — H est égal à *h* multiplié par le poids atomique du sel;

h et H, suivant qu'ils se rapporteront au point de congélation ou au maximum, se distingueront par les indices *(e)* et *(d)* écrits comme exposants; les indices 1, 2, 3 ..... écrits au bas et à droite des lettres *h* et H indiqueront le nombre d'atomes d'eau avec lesquels le sel est supposé combiné. Ainsi $h^{(e)}$ et $H^{(d)}$ désigneront le coefficient d'abaissement et l'abaissement atomique du point de congélation, pour un sel anhydre; $h_2^{(d)}$ et $H_2^{(d)}$, le coefficient

---

[39] Ann. de Chim. et de Phys., t. LXX, p. 49.

[40] Comptes-rendus, t. V, p. 19.

[41] Pogg. Ann. Bd. 114, S. 63; Bd. 116, S. 55.

[42] Atti del reale Istituto Veneto, t. XIII, serie terza, p. 1419 (1868).

d'abaissement et l'abaissement atomique du maximum, pour un hydrate à 2 atomes d'eau, etc.

Toutes les indications thermométriques seront en degrés centigrades.

La disposition des tableaux contenant les résultats des diverses expériences sera partout la même.

Les colonnes M, M_1, M_2, M_3 . . . . . contiendront les données sur la concentration des dissolutions. — Lorsque les dissolutions se trouveront être *sursaturées* à la température de leur congélation, ou à celle de leur maximum de densité, les valeurs de M seront marquées d'un *astérisque*.

La colonne E contiendra les abaissements du point de congélation.

Les colonnes t et D contiendront les températures du maximum de densité et les abaissements de ces températures au-dessous de $+ 4^0$.

Les colonnes $\frac{E}{M}$, $\frac{E}{M_1}$, $\frac{E}{M_2}$ . . . . . $\frac{D}{M}$, $\frac{D}{M_1}$, $\frac{D}{M_2}$, ... contiendront les valeurs de ces rapports et feront reconnaître quels sont les hydrates pour lesquels il y a proportionalité, et jusqu'à quel point cette proportionalité existe.

La colonne ρ contiendra les valeurs de r fournies par la formule (III, 1) en remplaçant M'_n, M''_n par les valeurs de M, M_1, M_2, M_3 . . . . . (réunies, dans les tableaux, en accolades), et E', E'' par les valeurs correspondantes de E ou de D. Ainsi, dans le tableau VI, on trouvera $\rho = 3{,}2$, valeur fournie par la formule (III, 1) en posant $M'_n = 6{,}42$, $M''_n = 12{,}00$, $E' = 2{,}2$, $E'' = 4{,}25$. — Si, pour une même valeur de M, il y a deux ou plusieurs valeurs de E ou de D (dans le même tableau), c'est toujours la moyenne de ces valeurs qui servira au calcul de ρ.

Je passe maintenant au détail des expériences.

Chlorure, bromure et iodure de potassium.

Les chlorure, bromure et iodure de potassium cristallisent de leur dissolution aqueuse sans eau d'hydratation, même au-dessous

de 0°. Si ces trois sels peuvent préexister en dissolution sans subir de décomposition proprement dite, on doit donc s'attendre à ce que ce soit à l'état anhydre. C'est en effet ce qu'indiquent les résultats des expériences sur l'abaissement du point de congélation (tableaux II, III, IV et V.)

TABLEAU II (Rüdorff)

Chlorure de potassium.

M	E	$\frac{E}{M}$
1	0°,45	0,450
2	0,9	0,450
4	1,8	0,450
6	2,65	0,442
8	3,55	0,443
10	4,4	0,440
12	5,35	0,446
	Moyenne	0,446

TABLEAU III

Chlorure de potassium.

M	E	$\frac{E}{M}$
6,37	2°,85	0,447
»	2,9	0,455
10,6	4,8	0,453
12,74	5,85	0,459
16,94	7,75	0,458
21,23	9,7	0,457
»	9,7	0,457
25,48 *	11,5	0,451
	Moyenne	0,455

TABLEAU IV (Rüdorff)

Bromure de potassium.

M	E	$\frac{E}{M}$
4,74	1°,4	0,295
11,16	3,25	0,291
19,82	5,75	0,290
31,10	9,0	0,290
	Moyenne	0,292

TABLEAU V (Rüdorff)

Iodure de potassium.

M	E	$\frac{E}{M}$
3.76	0°,8	0,213
10,34	2,2	0,212
26,24	5,55	0,211
58,15	12,25	0,211
	Moyenne	0,212

J'ai trouvé que la dissolution $M = 25,48$ de chlorure de potassium (tab. III) était sursaturée à la température de sa congélation. Aussitôt que la glace a commencé à se former, le thermomètre s'est élevé de — 12° environ à — 11°,5, où il est resté immobile pendant une minute. Il s'est alors précipité du sel et le thermomètre s'est de nouveau élevé lentement. L'expérience répétée avec la même dissolution a donné le même résultat.

On voit que, pour les chlorure, bromure et iodure de potassium, le rapport $\frac{E}{M}$ peut être considéré comme constant, car les différences observées rentrent dans la limite des erreurs d'expériences.

Pour le chlorure de potassium KCl, $h^{(e)} = 0,446$ d'après le tab. II, et $h^{(e)} = 0,455$ d'après le tableau III; en moyenne $h^{(e)} = 0,451$. En multipliant $h^{(e)}$ par le poids atomique ($A = 74,6$) on obtient l'abaissement atomique

$$H^{(e)} = 0,451 \times 74,6 = 33,6.$$

Pour le bromure de potassium KBr, $h^{(e)} = 0,292$ (tab. IV), d'où, ($A = 119,1$)

$$H^{(e)} = 0,292 \times 119,1 = 34,8.$$

Pour le iodure de potassium KI, $h^{(e)} = 0,212$ (tab. V), d'où, ($A = 166,0$)

$$H^{(e)} = 0,212 \times 166,0 = 35,2.$$

Ces trois abaissements atomiques sont, comme on voit, à peu près égaux; en d'autres termes, *un nombre égal d'atomes de chlorure, de bromure ou de iodure de potassium dissous dans 100 parties d'eau, abaisse le point de congélation de l'eau d'un même nombre de degrés, ou à peu près.* $H^{(e)}$ paraît augmenter lentement avec le poids atomique de la combinaison .[43]

---

[43] Il est surprenant que cette relation ait échappé à M. Rüdorff.

Pour le chlorure de potassium j'ai trouvé T = — 11°,1, d'où, pour $h^{(e)}$ = 0,455 (tab. III), on aurait S = 24,4. M. Rüdorff a trouvé T = — 10°,85, d'où, pour $h^{(e)}$ = 0,446 (tab. II), S = 24,3. — En prenant la moyenne de $h^{(e)}$ (= 0,451) et T = — 11°,1, on a S = 24,6[44].

Bromure et iodure de sodium.

Les bromure et iodure de sodium cristallisent à la température ordinaire avec 2 atomes d'eau, $NaBr, 2H^2O$ et $NaI, 2H^2O$. D'après Mitscherlich, le bromure de sodium *anhydre* ne cristallise de la dissolution aqueuse qu'au-dessus de + 30°, et le iodure de sodium anhydre seulement au-dessus de + 40°.

D'après les expériences de M. Rüdorff (tab. VI), je crois que les dissolutions de bromure de sodium contiennent, à la température de leur congélation, l'hydrate $NaBr, 3H^2O$.

TABLEAU VI (Rüdorff). — *Bromure de sodium.*

ρ	M	M_3	M_4	E	$\frac{E}{M}$	$\frac{E}{M_3}$	$\frac{E}{M_4}$
9,3	3,82	5,94	6,668	1°,25	0,327	0,210	0,187
3,2	6,42	10,13	11,420	2,2	0,349	0,217	0,192
2,9	12,00	19,52	22,255	4,25	0,354	0,218	0,191
	26,31	46,52	54,755	10,1	0,384	0,217	0,185
					Moyenne	0,216	0,189

[44] Ces valeurs de S ne diffèrent pas autant entre elles que les données sur la solubilité fournies par les meilleures expériences directes. La solubilité du chlorure de potassium à 0° est 29,21 d'après Gay-Lussac et 28,5 d'après M. Mulder.

M. Rüdorff a considéré le rapport $\frac{E}{M_4}$ comme sensiblement constant, et il a admis, pour le bromure de sodium en dissolution, la formule $NaBr,4H^2O$. Mais on voit que les valeurs de ρ les plus dignes de confiance — celles déduites des valeurs plus élevées de M et de E — se rapprochent de 3 et non de 4, et le rapport $\frac{E}{M_3}$ est plus constant que le rapport $\frac{E}{M_4}$.

TABLEAU VII (Rüdorff). — *Iodure de sodium.*

ρ	M	M_3	M_4	E	$\frac{E}{M}$	$\frac{E}{M_3}$	$\frac{E}{M_4}$
6,2	3,74	5,16	5,629	0°,85	0,227	0,165	0,151
4,9	8,08	11,32	12,441	1,9	0,235	0,168	0,152
3,3	17,08	24,76	27,535	4,25	0,248	0,172	0,154
	36,06	56,37	64,538	9,75	0,270	0,173	0,151
					Moyenne	0,170	0,152

D'après les données de M. Rüdorff sur le iodure de sodium (tab. VII), je crois aussi que $r = 3$ plutôt que 4, c'est-à-dire, que les dissolutions contiennent l'hydrate $NaI,3H^2O$ plutôt que l'hydrate $NaI,4H^2O$. Cela est moins évident cependant que pour le bromure, car des trois valeurs de ρ, la troisième seulement se rapproche de 3, et le rapport $\frac{E}{M_3}$ est un peu croissant. Cela tient peut-être à ce que, dans les dissolutions moins concentrées, il se trouve une certaine proportion d'un autre hydrate.

A l'état solide on ne connaît pas d'hydrate de bromure ou de iodure de sodium à 3 ou à 4 atomes d'eau, mais, parmi les sels

appartenant au même groupe, le iodure de lithium cristallise avec 3 atomes d'eau (Rammelsberg).

Pour $NaBr, 3H^2O$ on a $h_3^{(e)} = 0,216$ (tab. VI), d'où, en multipliant par le poids atomique ($A + 18r = 157$),

$$H_3^{(e)} = 0,216 \times 157 = 33,9.$$

Pour $NaI, 3H^2O$, on a $h_3^{(e)} = 0,170$, d'où, ($A + 18r = 203,9$),

$$H_3^{(e)} = 0,170 \times 203,9 = 34,7.$$

On voit que *les abaissements atomiques du point de congélation pour les hydrates à 3 atomes d'eau des bromure et iodure de sodium sont non-seulement à peu près égaux entre eux, mais encore diffèrent très peu des abaissements atomiques pour les chlorure, bromure et iodure de potassium.* De même que pour les sels de potassium, l'abaissement atomique, pour les sels de sodium, *paraît augmenter un peu avec le poids atomique.*

Nous avons vu que, d'après la théorie du § VI, lorsqu'un sel peut préexister en dissolution à deux états différents d'hydratation, l'abaissement atomique de l'hydrate supérieur doit être plus grand que l'abaissement atomique de l'hydrate inférieur, ou peut-être lui est égal. D'après ce qui précède, il est très probable que *les abaissements atomiques du point de congélation, qui correspondent aux différents hydrates d'un même sel, sont à peu près égaux entre eux ; l'abaissement atomique augmente un peu, probablement, mais très peu, avec le nombre d'atomes d'eau d'hydratation.*

Chlorure de sodium.

On sait que le chlorure de sodium cristallise ordinairement sans eau d'hydratation, mais qu'il se sépare de sa dissolution refroidie au-dessous de 0° en cristaux clinorhombiques à 2 atomes d'eau, isomorphes avec $NaBr, 2H^2O$ et $NaI, 2H^2O$. D'après Mitscherlich, le chlorure de sodium hydraté ne se formerait que vers — 8° à — 10°. Il y a longtemps cependant (en 1836) que M. Ehren-

berg[45] et M. Frankenheim[46] ont montré que l'hydrate $NaCl, 2H^2O$ peut aussi se former à la température ordinaire, à $+15^o$ et au-dessus.

A la température ordinaire, le chlorure de sodium hydraté est très instable. Il se dédouble, après un certain temps, en cristaux cubiques anhydres et en eau. Cette décomposition a toujours lieu très rapidement (à la température ordinaire) au contact de la plus petite parcelle de chlorure de sodium ordinaire (anhydre); très souvent aussi elle se produit subitement, sans cause apparente.

Déjà Blagden a observé que la dissolution de chlorure de sodium, refroidie au-dessous de 0°, peut se sursaturer. Plus récemment M. Schrœder[47] a préparé la dissolution sursaturée de ce sel en refroidissant jusqu'au-dessous de -10°, dans un vase bouché avec du coton, la dissolution saturée à chaud. La dissolution était préalablement filtrée et chauffée jusqu'à ébullition, afin d'enlever ou de dissoudre les parcelles de sel solide qui auraient pu rester suspendues dans le liquide et provoquer la cristallisation après le refroidissement.

J'ai observé la sursaturation de la dissolution de chlorure de sodium dans les conditions suivantes. Une dissolution saturée à chaud a été refroidie avec un excès de sel solide[48]; il s'est déposé du sel pendant le premier refroidissement, mais je ne sais si cette déposition a continué lorsque la température a baissé au-dessous de zéro; celle-ci était encore de quelques degrés plus élevée que le point de congélation de la dissolution normalement saturée (-21° environ), lorsque, tout à coup, la dissolution s'est prise en une masse cristalline si compacte qu'il a été difficile d'en retirer le thermomètre qui servait d'agitateur. Les cristaux qui se sont ainsi formés subitement étaient probablement l'hydrate $NaCl, 2H^2O$. Il paraît donc, d'après cette expérience, qu'à des températures inférieures à 0°, la combinaison $NaCl, 2H^2O$ ne se décompose pas au contact du chlorure de sodium anhydre, et que la présence de ce dernier à l'état solide n'empêche pas la dissolution de se sursaturer[49]. En tout cas on voit que, pour que la dissolution

---

[45] Poggend. Ann., t. XXXVI, p. 237.

[46] Poggend. Ann., t. XXXVII, p. 637.

[47] Ann. der Chem. u. Pharm., t. CIX, p. 46.

[48] Dans le but de déterminer le point de congélation de la dissolution saturée.

[49] C'est la même observation que celle que j'ai faite sur les sulfate et carbonate de soude, et le sulfate de magnésie. (Bull. de la Soc. vaud., t. X, p. 145.)

se sursature par le refroidissement, il n'est indispensable ni de filtrer, ni d'opérer le refroidissement en vase clos.

Afin de comparer la concentration de la dissolution sursaturée à celle des eaux mères après la cristallisation, j'ai refroidi, dans une fiole bouchée avec un tampon de coton, une dissolution, saturée vers 100° de chlorure de sodium. La fiole fut plongée d'abord dans de l'eau froide, puis dans un mélange réfrigérant à — 14°. Pendant le premier refroidissement, il s'est formé à la surface du liquide des cristaux cubiques, dus sans doute à l'évaporation, qui tombaient au fond de la fiole lorsque celle-ci était agitée. — Un thermomètre qui plongeait dans la dissolution marquait, depuis plusieurs minutes, — 14°, lorsque le tampon de coton fut enlevé et une portion du liquide, parfaitement limpide, fut versée dans un vase taré pour servir au dosage de la dissolution sursaturée. Quelques minutes plus tard, il y eut formation subite de cristaux transparents assez abondants, et le thermomètre, qui marquait toujours — 14°, s'éleva rapidement jusqu'à — 11°,5, pour retomber ensuite lentement à — 14°. Un peu plus tard encore, il y eut cristallisation subite dans la portion de la dissolution versée dans le vase taré, quoique sa température eut dû, en attendant, s'être élevée considérablement. — Après que les cristaux nouvellement formés eurent eu le temps de se déposer au fond de la fiole, une portion du liquide, parfaitement limpide, fut versée dans un second vase taré. Ensuite la fiole fut placée dans de la glace fondante et agitée de temps en temps. Le thermomètre dans la dissolution marquait 0° depuis plus d'une heure, lorsqu'une troisième portion de la dissolution fut enlevée. Le dosage achevé, il se trouva que, pour 100 parties d'eau, la dissolution contenait de chlorure de sodium anhydre :

36,4 parties à — 14°, avant la cristallisation subite.
32,5 » à — 14°, après la cristallisation subite.
35,7 » à 0°, après la cristallisation subite.

La dissolution saturée de chlorure de sodium contient 32,7 parties de sel à — 15° (Poggiale). Ce chiffre se rapporte, comme on voit, à la solubilité du chlorure de sodium hydraté, et non à celle du sel anhydre. D'après M. Mulder[50], la solubilité à 0° est 35,7, ce qui est le chiffre que j'ai trouvé. La dissolution contenant 36,4 parties de sel est saturée à + 45° environ.

---

[50] *Bijdragen tot de geschiedenis van het scheikundig gebonden water*, door G.-J. Mulder. Rotterdam, 1864; Scheik. Onderz. 3 deel, derde stuk.

La facilité avec laquelle la dissolution de chlorure de sodium peut se sursaturer, explique comment certains auteurs ont pu croire que la solubilité de ce sel était la même à toutes les températures, et comment d'autres ont pu admettre qu'elle était plus grande à 0° qu'à la température ordinaire.

Les résultats des expériences sur l'abaissement du point de congélation de la dissolution de chlorure de sodium sont résumés dans les tableaux VIII, IX, X et XII; ceux sur l'abaissement du maximum, dans les tableaux XI et XII.

TABLEAU VIII (Despretz)[51].

Chlorure de sodium.

ρ	M	E	$\frac{E}{M}$
	0,62	0°,36	0,581
	1,24	0,71	0,573
	2,48	1,41	0,570
	3,71	2,12	0,571
2,3	7,43	4,34	0,584
	14,85	9,20	0,620

M. Rüdorff a conclu de ses expériences sur l'abaissement du point de congélation (tab. IX) que, jusqu'à — 9° environ (point de congélation de la dissolution M = 14 à 15), le chlorure de sodium préexiste en dissolution à l'état anhydre, mais que, au-dessous de — 9°, il s'y trouve combiné avec 2 atomes d'eau d'hydratation. A l'appui de cette hypothèse, M. Rüdorff rappelle

[51] Les données de Despretz sur la concentration des dissolutions (Ann. de Chim. et de Phys., t. LXX, p. 49) expriment la proportion de sel pour 997,45 d'eau; je les ai calculées à nouveau pour leur faire exprimer la proportion de sel pour 100 d'eau (tab. VIII et XI, colonne M).

TABLEAU IX (Rüdorff)[52]. — *Chlorure de sodium.*

ρ	M	M_2	E	$\frac{E}{M}$	$\frac{E}{M_2}$
	1	»	0°,6	0,600	»
	2	»	1,2	0,600	»
	4	»	2,4	0,600	»
	6	»	3,6	0,600	»
	8	»	4,8	0,600	»
	12	»	7,2	0,600	»
	14	»	8,4	0,600	»
	15	26,70	9,2	0,613	0,345
	16	28,67	9,9	0,619	0,345
2,4	17	30,67	10,6	0,623	0,346
	18	32,70	11,4	0,633	0,349
	19	34,76	12,1	0,637	0,348
	20	36,84	12,8	0,640	0,347

l'existence, à l'état solide, de l'hydrate $NaCl,2H^2O$, et insiste sur l'observation de Mitscherlich, d'après laquelle ce serait précisément vers — 8° à — 10° que cet hydrate se formerait.

S'il se produisait, vers — 9° un changement brusque dans la constitution du chlorure de sodium en dissolution, de la manière

[52] Dans son mémoire (Pogg. Ann., t. 114, p. 77), par suite de quelque petite erreur de calcul, M. Rüdorff a indiqué pour M_2 des valeurs un peu trop élevées.

TABLEAU X. — *Chlorure de sodium.*

ρ	M	M_2	E	$\frac{E}{M}$	$\frac{E}{M_2}$
3,0	5	8,33	2°,9	0,580	0,348
3,3	10	17,21	6,1	0,610	0,354
	15	26,69	9,7	0,647	0,363
2,8	17,5	31,68	11,45	0,654	0,361
	20	36,85	13,6	0,680	0,369
2,5	21,87	40,82	15,05	0,688	0,369
	29,16	57,40	21,4	0,734	0,373
	31,24*	62,48	23,6	0,755	0,378

que le suppose M. Rüdorff, le rapport $\frac{E}{M}$ serait constant pour $M < 14$, et le rapport $\frac{E}{M_2}$ constant pour $M > 14$. Les données du tableau IX satisfont, en effet, à cette condition, mais non celles du tableau X. Il faudrait, en outre, que pour toutes les dissolutions dont la température du maximum de densité est supérieure à — 9°, le rapport $\frac{D}{M}$ fût constant, et le rapport $\frac{D}{M_2}$ devrait l'être pour celles dont la température du maximum est inférieure à — 9°. Or les tableaux XI et XII font voir que, non-seulement le rapport $\frac{D}{M}$ croît d'une manière continue, mais aussi le rapport $\frac{D}{M_2}$, et cela depuis les plus petites jusqu'aux plus grandes valeurs de M. En outre, ainsi que je l'ai déjà rappelé, les recherches de de MM. Ehrenberg et Frankenheim ont montré que l'hydrate $NaCl, 2H^2O$ ne se forme pas seulement vers — 9°, mais aussi à des températures de beaucoup supérieures.

TABLEAU XI. (Despretz). — *Chlorure de sodium.*

ρ	M	M_2	t	D	$\frac{D}{M}$	D moyenne	$\frac{D}{M}$ moyenne	$\frac{D}{M_2}$ moyenne
3,2	1,24	2,02	+ 1°,27	2,73	2,202	2,81	2,271	1,397
			+ 1,20	2,80	2,258			
			+ 1,13	2,87	2,315			
			+ 1,14	2,86	2,307			
6,2	2,48	4,07	— 1,70	5,70	2,298	5,69	2,294	1,399
			— 1,71	5,71	2,302			
			— 1,72	5,72	2,306			
			— 1,63	5,63	2,270			
9,7	3,71	6,13	— 4,80	8,80	2,372	8,75	2,359	1,427
			— 4,76	8,76	2,361			
			— 4,73	8,73	2,353			
			— 4,73	8,73	2,353			
			— 4,72	8,72	2,350			
			— 4,77	8,77	2,364			
	7,43	12,58	— 16,00[53]	20,00	2,692	20,0	2,692	1,590

[53] Le chiffre $t = -16°$, pour M = 7, 43 (tabl. XI) est, dit Despretz, « la moyenne de sept expériences ; il n'y a pas eu l'accord qu'on a remarqué dans les » expériences précédentes ; néanmoins le maximum est probablement déterminé à moins d'un demi-degré. » (Despretz, l. c., p. 61.)

TABLEAU XII (Rossetti)[54]. — *Chlorure de sodium.*

ρ	M	M_2	E	$\frac{E}{M}$	t	D	$\frac{D}{M}$	$\frac{D}{M_2}$
26,3	0,5	0,81	0°,32	0,640	+ 3°,00	1,00	2,000	1,234
	1	1,63	0,65	0,650	+ 1,77	2,23	2,230	1,368
7,6	2	3,27	1,27	0,635	— 0,58	4,58	2,290	1,402
	3	4,93	1,90	0,633	— 3,24	7,24	2,413	1,468
6,2	4	6,62	2,60	0,650	— 5,63	9,63	2,408	1,450
	6	10,06	3,91	0,652	— 11,07	15,07	2,512	1,499
3,9	7	11,78	4,60	0,657	— 13,69	17,69	2,527	1,502
	8	13,59	5,12	0,640	— 16,62	20,62	2,578	1,517

[54] Dans le tableau XII, comme dans tous les autres tableaux, M désigne la proportion de sel anhydre dissous dans 100 parties d'*eau pure*. Il n'est malheureusement pas certain que les chiffres 0,5; 1; . . . . . 8 (tabl. XII, colonne M), empruntés au mémoire de M. Rossetti, aient cette signification. En parlant de la préparation de ses dissolutions (l. c., p. 1424), M. Rossetti dit seulement qu'elles contenaient « 0,5; 1; . . . . . 8 pour cent de NaCl, » sans préciser si c'est pour 100 parties d'*eau*, ou pour 100 parties de *dissolution ;* mais à la page 1443, en parlant de ce que j'ai appelé *coefficient d'abaissement*, il dit que

Interprétés suivant les principes développés aux §§ IV et VI, les résultats consignés dans les tableaux VIII à XII indiquent que (à la température de sa congélation et de son maximum) la dissolution de chlorure de sodium contient un *mélange* soit de sel anhydre et de sel hydraté, soit de deux hydrates. La dissolution même peu concentrée doit contenir un mélange, car pour elle, comme pour la dissolution concentrée, $\frac{D}{M}$ croît avec M. Si donc $\frac{E}{M}$ est sensiblement constant jusque vers $M = 14$, cela tient, je crois, à ce qu'il existe entre les coefficients α' et α'' une relation voisine de celle exprimée par l'équation (VII), (§ VI).

Les valeurs de ρ (tab. VIII à XII) sont, comme on voit, très différentes les unes des autres. Les expériences sur les abaissements du point de congélation et du maximum nous apprennent donc seulement la présence, dans la dissolution de chlorure de sodium, d'un mélange de sel à deux degrés d'hydratation, mais on ne peut en déduire la composition de ces hydrates. L'hypothèse la plus vraisemblable que l'on puisse faire à cet égard, est que la disso-

---

c'est « le nombre qui représente l'abaissement produit par 1 gramme de sel dissous dans 99 grammes d'eau » (c'est-à-dire 1 de sel pour 100 de *dissolution)* ; et plus loin, p. 1446, il dit que, pour trouver l'abaissement du maximum, il faut multiplier le coefficient d'abaissement par le nombre de grammes de chlorure de sodium que contiennent 100 grammes de *dissolution.* — D'un autre côté, afin de comparer ses résultats à ceux de Despretz et de M. Rüdorff, M. Rossetti a calculé à nouveau les données de Despretz sur la concentration, de façon à leur faire exprimer la proportion de sel pour 100 d'*eau*, et il n'a fait subir aucune transformation à ses propres chiffres; de même, pour trouver jusqu'à quel point le fait que le rapport $\frac{D}{M}$ croît avec M (comp. tab. XI et XII) pouvait être expliqué par l'hypothèse de M. Rüdorff, sur la préexistence dans la dissolution de l'hydrate $NaCl, 2H^2O$, il a calculé (p. 1445) la proportion de sel hydraté que contiendraient ses dissolutions, et les chiffres qu'il indique (sauf deux, où il y a erreur de calcul) expriment les proportions de sel hydraté pour 100 d'*eau*, et non pour 100 de dissolution; — ce sont les chiffres de la colonne M_2, tab. XII. Ainsi, M. R. a calculé que la dissolution à « 8 % de NaCl » contiendrait « 13,6 % de $NaCl, 2H^2O$ »; or 13,6 de $NaCl, 2H^2O$, pour 100 de dissolution, équivaut à 8,4 (et non à 8) de NaCl, pour 100 de dissolution; tandis que 13,6 de $NaCl, 2H^2O$, pour 100 d'*eau*, équivaut bien à 8 de NaCl, pour 100 d'*eau*. — Il paraît donc que, malgré les passages que nous avons cités (pp. 1443 et 1446), les chiffres 0,5; 1; . . . . . 8 avaient bien, dans la pensée de M. Rossetti, la signification que nous leur avons attribuée dans le texte; on est d'autant plus autorisé à le croire que, dans l'autre supposition, la comparaison qu'il établit entre ses résultats et ceux de Despretz et de M. Rüdorff n'aurait aucun fondement.

lution contient les hydrates $NaCl, 2H^2O$ (connu à l'état solide) et $NaCl, 3H^2O$ (correspondant à $LiI, 3H^2O$ et aux hydrates à 3 atomes d'eau qui, d'après les expériences sur la congélation, préexistent dans les dissolutions des bromure et iodure de sodium).

Pour $M = 31,24$ (tab. X), $n = 0, r = 3$ (par hypothèse) et $A = 58,5$ (poids atomique de NaCl), la formule (V) donne [55]

$$H_3^{(e)} \gtreqqless 0,755 \times 58,5 - \frac{18 \times 3 \times 23,6}{100},$$

ou, en effectuant les calculs,

$$H_3^{(e)} \gtreqqless 31,4.$$

En comparant entre eux les chiffres des colonnes E (tab. VIII, IX et X) on voit que, pour $M = 6$, on peut admettre $E \lesseqqgtr 0,600$ [56]; d'après la formule (VI) on a donc, puisque $s = 2$ (par hypothèse),

$$H_2^{(e)} \lesseqqgtr 0,600 \times 58,5 - \frac{18 \times 2 \times 3,6}{100},$$

ou, en effectuant les calculs,

$$H_2^{(e)} \lesseqqgtr 33,8.$$

---

[55] Comp. ce qui a été dit à la fin du § VI, sur le calcul de H_{n+r} et H_{n+s} avec les formules (V) et (VI).

[56] Les valeurs de $\frac{E}{M}$, dans le tableau XII, sont sûrement trop élevées. M. Rossetti ne paraît pas avoir pris la précaution de projeter dans ses dissolutions un fragment de glace, pour empêcher leur température de baisser trop au-dessous du point de congélation. Il a agité ses dissolutions avec le thermomètre, mais il dit (l. c., p. 1426) qu'au moment de la congélation elles se prenaient en masse et « emprisonnaient le thermomètre », ce qui prouve que l'abaissement de la température au-dessous du point de congélation était beaucoup trop considérable. M. R. admet, du reste, lui-même (l. c., p. 1444) que les résultats de M. Rüdorff (tab. IX) sont sans doute s que les siens.

On voit que l'abaissement atomique pour le chlorure de sodium diffère très peu de ceux que nous avons trouvés pour le chlorure de potassium et les bromures et iodures de potassium et de sodium.

L'abaissement atomique du maximum de densité est, d'après la formule (V), pour $M = 7{,}43$ (tab. XI) et $r = 3$,

$$H_3^{(d)} \overset{=}{>} 2{,}692 \times 58{,}5 - \frac{18 \times 3 \times 20{,}0}{100},$$

ou, en effectuant les calculs,

$$H_3^{(d)} \overset{=}{>} 146{,}7.$$

Pour $M = 8$ (tab. XII), la formule (V) donne

$$H_3^{(d)} \overset{=}{>} 2{,}578 \times 58{,}5 - \frac{18 \times 3 \times 20{,}62}{100},$$

ou

$$H_3^{(d)} \overset{=}{>} 139{,}7.$$

En consultant les colonnes $\frac{D}{M}$ (tabl. XI et XII), on voit que pour $M = 0{,}5$, $\frac{D}{M}$ doit être au moins inférieurà $2{,}24$. D'après la formule (VI), pour $s = 2$, on a donc:

$$H_2^{(d)} \overset{=}{<} 2{,}24 \times 58{,}5 - \frac{18 \times 2 \times 1{,}12}{100},$$

ou

$$H_2^{(d)} \overset{=}{<} 130{,}6^{57}.$$

---

[57] Eu égard à l'incertitude de 0°,1 dans la température du maximum de l'eau, on peut admettre, pour $M = 0{,}5$, $D < \left[\frac{2{,}24}{0{,}5} + 0{,}1 = 1{,}22\right]$,

Nous verrons dans la suite que, pour un seul et même sel, le rapport $\frac{H_n^{(d)}}{H_n^{(e)}}$ doit avoir la même valeur, très approximativement du moins, pour toutes les valeurs de n (c'est-à-dire, quel que soit l'état d'hydratation du sel). S'il en est ainsi, il est évident que, quels que soient les hydrates du sel que contiennent les dissolutions, on pourra toujours trouver la valeur du rapport $\frac{H_n^{(d)}}{H_n^{(e)}}$, en cherchant la valeur du rapport $\frac{D}{E}$ pour celle des dissolutions dont la température de congélation est égale à celle de son maximum de densité. — Soit, pour cette dissolution, $M = \mu$ et $t = -E = \tau$.

La différence

$$t - (-E) = t + E$$

sera *positive* si $M < \mu$, et *négative* si $M > \mu$. — Si les dissolutions contiennent un mélange de deux hydrates, il est facile de voir que les valeurs du rapport $\frac{D}{E}$ qui correspondent aux valeurs croissantes de M, seront *croissantes*. Quand $t + E$ sera *positif*, on devra trouver $\frac{D}{E} < \frac{H_n^{(d)}}{H_n^{(e)}}$; quand $t + E$ sera *négatif*, $\frac{D}{E} > \frac{H_n^{(d)}}{H_n^{(e)}}$.

Dans le tableau XIII, j'ai réuni les résultats des expériences de Despretz (tab. VIII et XI); dans la cinquième colonne sont les différences $t - (-E) = t + E$, et dans la sixième les valeurs du rapport $\frac{D}{E}$. — On voit que le rapport $\frac{D}{E}$ croît avec M, ce qui indique que les dissolutions contiennent un mélange de deux hydrates. Si elles ne contenaient qu'un seul hydrate, le rapport $\frac{D}{E}$ serait constant.

---

doù

$$H_2^{(d)} \underset{<}{=} \left[\frac{1,22}{0,5} \times 58,5 - \frac{18 \times 2 \times 1,22}{100} = 142,3 \right].$$

TABLEAU XIII. — *Clorure de sodium.*

M	t moyenne (tabl. XI.)	D moyenne (tabl. XI.)	E (tabl. VIII.)	t + E	$\frac{D}{E}$
1,24	+ 1°,19	2°,81	0°,71	+ 1,90	3,96
2,48	— 1,69	5,69	1,41	— 0,28	4,04
3,71	— 4,75	8,75	2,12	— 2,63	4,13
7,43	— 16,0	20,0	4,34	— 11,66	4,61

En considérant la courbe des E et celle des *t* comme *droites* entre les abscisses M = 1,24 et M = 2,48, on ne commet pas d'erreur appréciable; on trouve alors pour les coordonnées du point d'intersection

$$\mu = 2,32$$

$$\tau = -1^{\circ},32,$$

d'où

$$\frac{H_n^{(d)}}{H_n^{(e)}} = \frac{1,32 + 4}{1,32} = 4,03\,^{58}.$$

---

[58] Avec les données de M. Rossetti sur le maximum (tab. XII), et celles de M. Rüdorff sur la congélation (tab. IX), on trouve

$$\mu = 2,30$$

$$\tau = -1^{\circ},38,$$

d'où

$$\frac{H_n^{(d)}}{H_n^{(e)}} = 3,90.$$

Pour le chlorure de sodium j'ai trouvé $T = -21^{\circ},85$, d'où (tab. X) $S = 29,6$. D'après M. Rüdorff $T = -21^{\circ},3$.

Chlorure d'ammonium.

D'après les expériences de M. Rüdorff sur la température de congélation des dissolutions de chlorure d'ammonium (tab. XIV), le rapport $\frac{E}{M}$ est constant et le sel préexiste en dissolution à l'état anhydre. Mes expériences (tab. XV) me font croire, au contraire, que le rapport $\frac{E}{M}$ croît avec M, du moins à partir de $M = 10$ environ [59].

On ne connaît pas d'hydrate des chlorure, bromure et iodure d'ammonium à l'état solide; le iodure est très déliquescent.

La moyenne des valeurs de ρ (tab. XV) est un peu inférieure à 1. De ce fait seul on ne peut conclure à l'existence de l'hydrate NH^4Cl,H^2O ; mais si le chlorure d'ammonium peut exister en dissolution aqueuse (vers -6° à -14°), ce doit être, en partie du moins, à l'état hydraté.

Si l'on suppose $s = 0$ et $r = 1$, ($A = 53,5$, poids atomique de NH^4Cl), les formules (V) et (VI) donnent

$$H_1^{(e)} \geqq 0,685 \times 53,5 - \frac{18 \times 1 \times 13,7}{100},$$

ou

$$H_1^{(e)} \geqq 34,2;$$

---

[59] Pour la dissolution $M = 20$ (tab. XV), la moyenne de deux expériences faites à plusieurs mois d'intervalle, avec de la substance de provenance différente, donne $E = 13,7$. Je crois ce résultat exact à $0^{\circ},1$ près. Si, pour $M = 20$, $\frac{E}{M} = 0,650$ (comme dans le tab. XIV), j'aurais dû trouver $E = 13,0$.

Blagden a déterminé le point de congélation de six dissolutions contenant de 6,4 à 20 parties de chlorure d'ammonium pour 100 d'eau. Les valeurs de $\frac{E}{M}$ déduites de ses expériences sont comprises entre 0,640 et 0,680.

TABLEAV XIV. — Rüdorff.
Chlorure d'ammonium.

M	E	$\frac{E}{M}$
1	0°,65	0,650
2	1,35	0,675
4	2,6	0,650
6	3,9	0,650
8	5,2	0,650
10	6,5	0,650
12	7,8	0,650

TABLEAU XV. — *Chlorure d'ammonium.*

ρ	M	M_1	E	$\frac{E}{M}$	$\frac{E}{M_1}$
0,8	2	2,69	1°,3	0,650	0,483
	10	13,83	6,65	0,665	0,481
0,8	12	16,71	8,0	0,667	0,479
	14	19,63	9,45	0,675	0,481
	16	22,60	10,9	0,681	0,482
	18	25,60	12,2	0,680	0,477
	20	28,67	13,75	0,687	0,479
	»	»	13,65	0,683	0,476

et

$$H^{(e)} \overset{=}{<} 0,650 \times 53,5,$$

ou

$$H^{(e)} \overset{=}{<} 34,8.$$

Pour le chlorure d'ammonium, j'ai trouvé $T = -15^{\circ},8$, d'où (tab. XV) $S = 22,9$. M. Rüdorff a trouvé $T = -15^{\circ},4$.

Chlorure de calcium.

Le chlorure de calcium $CaCl^2$ cristallise à la température ordinaire avec $6H^2O$. Ces cristaux retiennent $2H^2O$ lorsqu'ils sont desséchés dans le vide (Graham), ou chauffés à 200° (Mitscherlich)[60]; chauffés plus fortement ils deviennent anhydres. — On ne connaît pas la composition des cristaux de bromure et de iodure de calcium.

M. Rüdorff a conclu de ses expériences sur la congélation (tab. XVI) que le chlorure de calcium préexiste en dissolution à l'état de $CaCl^2,6H^2O$. Les expériences de Despretz sur la congélation (tab. XVII) et sur le maximum (tab. XVIII) indiquent cependant une constitution très différente.

Les valeurs de ρ correspondantes aux valeurs plus élevées de M (tab. XVII et XVIII) se rapprochent de 15, et la concordance entre les indications des deux tableaux nous autorise à regarder comme probable la préexistence, dans la dissolution de chlorure de calcium (du moins dans la dissolution $M \overset{=}{>} 3,71$), d'un hydrate contenant à peu près 15 atomes d'eau[61].

Au reste l'existence, même à 0°, d'un hydrate de chlorure de calcium contenant plus de 6 atomes d'eau est rendue probable, par l'observation suivante de M. Kremers. La dissolution de chlorure de calcium se sursature, comme on sait, très facilement. A

---

[60] Suivant Legrand, la dissolution saturée à 179°,5, et bouillant à cette température, contient 325 parties de chlorure de calcium anhydre pour 100 d'eau, ce qui équivaut à 1 atome de sel anhydre dissous dans un peu moins de 2 atomes d'eau.

[61] Pour $D' = 6,47$ et $D'' = 14,38$ (colonne D, tab. XVIII), $\rho = 14,9$.

TABLEAU XVI (Rüdorff).

Chlorure de calcium.

ρ	M	M_6	E	$\frac{E}{M}$	$\frac{E}{M_6}$
	1	1,99	0°,4	0,400	0,201
	2	4,02	0,9	0,450	0,223
	4	8,21	1,85	0,462	0,225
6,2	6	12,57	2,85	0,476	0,226
	8	17,20	3,9	0,487	0,226
	10	21,80	4,9	0,490	0,224
7,9	14	31,89	7,4	0,528	0,232
	18	43,05	10,0	0,555	0,231

la température ordinaire, le contact de la plus petite parcelle de $CaCl^2,6H^2O$ fait cesser immédiatement la sursaturation. Il n'en est plus ainsi à 0°. M. Kremers a observé qu'une dissolution de chlorure de calcium, saturée à la température ordinaire et placée dans de la glace fondante, est restée pendant trois heures fortement sursaturée, et cela *malgré la présence dans la dissolution de cristaux de sel ordinaire* qu'il y avait jetés à plusieurs reprises[62].—C'est le même phénomène que j'ai observé sur le chlorure de sodium.

[62] Poggend. Ann., t. 103, p. 65. — M. Kremers ne dit pas comment il s'assura que la dissolution était sursaturée. La cristallisation eut lieu, sans doute, spontanément.

TABLEAU XVII (Despretz). — *Chlorure de calcium.*

ρ	M	M_{15}	E	$\frac{E}{M}$	$\frac{E}{M_{15}}$
19,8	0,62	2,16	0°,22	0,356	0,102
	1,24	4,39	0,53	0,429	0,121
	2,48	9,07	1,03	0,417	0,114
15,4	3,71	14,01	1,61	0,435	0,115
13,9	7,43	31,16	3,56	0,481	0,114
	14,85	79,84	8,91	0,601	0,112

TABLEAU XVIII (Despretz). — *Chlorure de calcium.*

ρ	M	M_{15}	t	D	$\frac{D}{M}$	D moyenne	$\frac{D}{M}$ moyenne	$\frac{D}{M_{15}}$ moyenne
38,4	0,62	2,16	+ 3°,24	0°,76	1,223	0°,76	1,223	0,352
	1,24	4,39	+ 2,08	1,92	1,548	1,95	1,573	0,444
			+ 2,02	1,98	1,597			
	2,48	9,07	− 0,09	4,09	1,649	3,94	1,593	0,434
			+ 0,20	3,80	1,532			
15,8	3,71	14,01	− 2,40	6,40	1,725	6,43	1,736	0,459
			− 2,47	6,47	1,744			
	7,43	31,16	−10,38	14,38	1,935	14,43	1,942	0,463
			−10,48	14,48	1,949			

Puisque les cristaux de $CaCl^2,6H^2O$ ont été impuissants à faire cristalliser la dissolution sursaturée de chlorure de calcium à 0°, il s'ensuit que les cristaux qui se sont formés spontanément à cette température, ou sous l'influence d'une cause inconnue, ne peuvent pas avoir été identiques aux cristaux ordinaires $CaCl^2,6H^2O$; autrement cette expérience de M. Kremers serait en contradiction avec toutes celles faites jusqu'à présent sur la cristallisation des dissolutions sursaturées.

En admettant l'existence de l'hydrate à 15 atomes d'eau, on a approximativement $h_{15}^{(e)} = 0,1135$ (tab. XVII) et, comme le poids atomique de $CaCl^2,15H^2O = 381$,

$$H_{15}^{(e)} = 0,1135 \times 381 = 43,2.$$

D'après le tableau XVIII, on peut admettre $h_{15}^{(d)} = 0,46$, d'où

$$H_{15}^{(d)} = 0,46 \times 381 = 175.$$

On voit que *les abaissements atomiques sont sensiblement plus élevés pour le chlorure de calcium que pour les chlorures, bromures et iodures alcalins.*

Le rapport entre les deux abaissements est

$$\frac{H_{15}^{(d)}}{H_{15}^{(e)}} = \frac{175}{43,2} = 4,05.$$

Ce rapport est sensiblement *le même que pour le chlorure de sodium.*

En observant que

$$\frac{H_n^{(d)}}{H_n^{(e)}} = \frac{\tau - 4}{\tau},$$

et que $\frac{H_n^{(d)}}{H_n^{(e)}} = \frac{H_{15}^{(d)}}{H_{15}^{(e)}}$ il s'ensuit

$$\mu = 3,00$$
$$\tau = -1^{\circ},31.$$

La disposition du tableau XIX est la même que celle du tableau XIII.

TABLEAU XIX.

Chlorure de calcium.

M	t moyenne tabl. XVIII.	D moyenne tabl. XVIII	E tabl. XVII.	t + E	$\frac{D}{E}$
0,62	+ 3°,24	0°,76	0°,22	+ 3°,46	3,45
1,24	+ 2,05	1,95	0,53	+ 2,58	3,68
2,48	+ 0,06	3,94	1,03	+ 1,09	3,82
3,71	— 2,43	6,43	1,61	— 0,82	3,99
7,43	—10,43	14,43	3,56	— 6,87	4,05

En cherchant, comme pour le chlorure de sodium, le point d'intersection de la courbe des E et de celle des t, on trouve

$$\mu = 3,18$$
$$\tau = -1^{\circ},36,$$

d'où

$$\frac{H_n^{(d)}}{H_n^{(e)}} = \frac{1,36 + 4}{1,36} = 3,94.$$

μ est plus grand pour le chlorure de calcium que pour le chlorure de sodium, mais τ a sensiblement la même valeur; ceci est au reste une conséquence de ce que le rapport $\frac{H_n^{(d)}}{H_n^{(e)}}$ est le même pour les deux sels. Ainsi, *les dissolutions de chlorure de sodium et de chlorure de calcium qui se congèlent à la température de leur maximum de densité, ont sensiblement le même point de congélation (et la même température du maximum).* Ceci est très probablement vrai pour tous les chlorures, bromures et iodures alcalins et alcalino-terreux.

Chlorure de strontium.

Le chlorure de strontium cristallise à la température ordinaire avec $6\,H^2O$, qu'il abandonne plus facilement que le chlorure de calcium. A l'air sec et à la température ordinaire, il perd, d'après M. Mulder, un peu plus de 4 atomes d'eau, et chauffé à 100° il devient complétement anhydre. — Les bromure et iodure de strontium cristallisent aussi avec $6\,H^2O$ (Croft).

Autant qu'on peut en juger d'après trois expériences seulement (tab. XX), la dissolution de chlorure de strontium refroidie jusqu'à la température de sa congélation, contient un mélange — probablement de $SrCl^2, 6\,H^2O$ et d'un hydrate supérieur, ou de deux hydrates à plus de 6 atomes d'eau.

TABLEAU XX.

Chlorure de strontium.

ρ	M	E	$\frac{E}{M}$
8,7	9	3°,05	0,334
12,0	15	5,45	0,363
	20	7,95	0,398

En supposant $r = 15$, comme pour le chlorure de calcium, la formule (VI) donne, pour $M = 9$ (tab. XX) et $A = 158,5$,

$$H_{15}^{(e)} \geqq 0,334 \times 158,5 - \frac{18 \times 15 \times 3,05}{100},$$

ou

$$H_{15}^{(e)} \geqq 44,7.$$

Cet abaissement est plus grand que celui trouvé pour le chlorure de calcium, mais la différence n'est probablement pas considérable. —

Pour le chlorure de strontium, j'ai trouvé $T = -18,7$.

Chlorure de baryum.

L'affinité du chlorure de baryum pour l'eau est moins grande que celle du chlorure de strontium. A la température ordinaire, il cristallise avec $2\,H^2O$ seulement, et il les perd à 100° (Mulder). — Le bromure et le iodure de baryum cristallisent avec $2\,H^2O$. Croft a aussi obtenu le iodure avec $7\,H^2O$ (peut-être $6\,H^2O$).

Jusqu'à $M_2 = 20$, le rapport $\frac{E}{M_2}$ est approximativement constant (tab. XXI et XXII), mais pour $M_2 > 20$ j'ai trouvé $\frac{E}{M_2}$ croissant (tab. XXII).

En admettant, comme l'a fait M. Rüdorff, que dans la dissolution $M_2 \leqq 20$ il se trouve l'hydrate $BaCl^2, 2H^2O$, on aurait $h_2^{(e)} = 0,192$ (tab. XXI), et comme $(A + 18n) = 244,2$,

$$H_2^{(e)} = 0,192 \times 244,2 = 46,9.$$

TABLEAU XXI (Rüdorff).

Chlorure de baryum.

M_2	E	$\frac{E}{M_2}$
1	0°,2	0,200
2	0,4	0,200
4	0,75	0,188
6	1,15	0,195
8	1,5	0,189
10	1,9	0,190
12	2,3	0,191
14	2,65	0,188
18	3,4	0,188
20	3,95	0,197
		Moyenne 0,192

Dans la dissolution $M > 20$, il faudrait admettre un mélange de $BaCl^2,2H^2O$ et de $BaCl^2,6H^2O$; on aurait alors $r = 6 - 2 = 4$, d'où, pour $M_2 = 30$ (tab. XXII),

$$H_6^{(e)} \geqq 0,250 \times 244,2 - \frac{18 \times 4 \times 7,5}{100},$$

ou

$$H_6^{(e)} \geqq 55,7.$$

TABLEAU XXII.

Chlorure de baryum.

ρ	M_2	E	$\frac{E}{M_2}$
5,6	5	1°,02	0,204
	10	2,05	0,205
	14	2,85	0,204
	20	4,2	0,210
	24	5,15	0,215
17,4	»	5,15	0,215
	25,27	5,75	0,228
	28	6,6	0,236
	30	7,5	0,250

Cette valeur de l'abaissement atomique pour le chlorure de baryum paraît trop élevée lorsqu'on la compare avec celles trouvées pour les chlorures de calcium et de strontium. Ce qui semble plus probable c'est que, comme pour le chlorure de strontium, la dissolution de chlorure de baryum contient un mélange de $BaCl^2,6H^2O$ et d'un hydrate supérieur, avec peut-être 15 atomes d'eau. La formule (V) donne alors, pour $M_2 = 30$ et $r = 15 - 2 = 13$,

$$H_{15}^{(e)} \overset{=}{>} 0,250 \times 244,2 - \frac{18 \times 13 \times 7,5}{100},$$

ou

$$H_{15}^{(e)} \overset{=}{>} 43,4.$$

En admettant, pour $M_2 = 14$, $\frac{E}{M_2} \leqq 0{,}204$ (tab. XXI et XXII), la formule (VI) donne ($s = 6 - 2 = 4$)

$$H_6^e \leqq 0{,}204 \times 244{,}2 - \frac{18 \times 4 \times 2{,}85}{100},$$

ou

$$H_6^e \leqq 47{,}8,$$

ce qui s'accorde mieux avec ce que nous avons trouvé pour le chlorure de calcium. —

Pour $T = -7{,}85$ on trouve (tab. XXII) $S = 25{,}1$; pour $T = -8{,}7$ (Rüdorff), $S = 26{,}6$ [63].

Chlorure manganeux.

Le chlorure manganeux $Mn''Cl^2$ cristallise ordinairement avec $4\,H^2O$. De la dissolution sursaturée de ce sel il peut se séparer des cristaux de même composition que les précédents ($MnCl^2, 4H^2O$), mais de forme cristalline différente (Marignac). — Le bromure fournit aussi des cristaux à $4\,H^2O$ plus déliquescents que ceux du chlorure; les cristaux du iodure sont si déliquescents qu'il n'a pas été possible d'en déterminer la forme ou la composition (Marignac).

D'après les expériences de M. Rüdorff (tab. XXIII), le rapport $\frac{E}{M_4}$ croît avec M_4, mais $\frac{E}{M_{12}}$ est constant.

---

[63] La solubilité du chlorure de baryum à 0° est 30,9 (Mulder). En supposant $\frac{E}{M_2} = 0{,}192$ (tab. XXI) valable pour $M_2 > 20$, on trouverait une solubilité plus grande vers — 8° qu'à 0°. Ceci montre que le rapport $\frac{E}{M_2}$ doit être croissant pour $M_2 > 20$, comme l'indique le tableau XXII.

TABLEAU XXIII (Rüdorff). *Chlorure manganeux.*

M_4	M_{12}	E	$\frac{E}{M_4}$	$\frac{E}{M_{12}}$
4,03	7,172	1°,0	0,248	0,139
4,25	7,538	1,05	0,247	0,139
9,72	18,066	2,45	0,252	0,136
19,70	39,725	5,55	0,282	0,139
33,88	77,654	10,85	0,320	0,138
36,58	86,088	12,05	0,330	0,138
			Moyenne,	0,138

En admettant, comme l'a fait M. Rüdorff, que les dissolutions de chlorure manganeux contiennent l'hydrate $MnCl^2, 12 H^2O$, et que $h_{12}^{(e)} = 0,138$ (tab. XXIII), on trouve (342 poids atomique de $MnCl,12H^2O$)

$$H_{12}^{(e)} = 0,138 \times 342 = 47,2.$$

Chlorure cuivrique.

J'ai déjà reproduit (tab. Ier, § Ier) les résultats obtenus par M. Rüdorff avec les dissolutions de chlorure cuivrique, et j'ai exposé, au § V, pour quelle raison je crois que la dissolution concentrée contient (à la température de sa congélation) un mélange de deux hydrates, et non pas seulement l'hydrate $Cu''Cl^2, 4H^2O$, comme l'a pensé M. Rüdorff.

En admettant que la dissolution bleu pur contient l'hydrate $CuCl^2,12H^2O$, on a $h_{12}^{(e)} = 0,127$ et (350,5 poids atomique de $CuCl^2,12H^2O$)

$$H_{12}^{(e)} = 0,127 \times 350,5 = 44,5.$$

Carbonate de potasse.

D'après les traités de chimie, la dissolution concentrée de carbonate de potasse dépose, par le refroidissement, des cristaux de $K^2CO^3,2H^2O$. M. Mulder dit que le sel anhydre humecté puis desséché à 104° retient, à cette température, 2 atomes d'eau[64]. — D'un autre côté, M. Marignac a trouvé pour les cristaux de carbonate de potasse hydraté la composition $2K^2CO^3,3H^2O$[65], et M. Pohl a trouvé la même composition pour des cristaux qui se sont formés dans une dissolution saturée, préparée depuis longtemps. Ces mêmes cristaux dissous dans l'eau produisirent une élévation de température, et desséchés à 100° ils ne retinrent que 1 atome d'eau[66].

Le carbonate de potasse anhydre s'échauffe fortement au contact de l'eau, même à la température de 100°. M. Mulder a mélangé 10 grammes de sel avec 10 grammes d'eau, l'un et l'autre à 100°, ce qui a produit une élévation de température jusqu'à 120°. — La dissolution saturée à 24° et délayée d'eau développe une quantité de chaleur très considérable (Favre).

Les résultats des expériences sur la température de congélation des dissolutions de carbonate de potasse sont résumés dans les tableaux XXIV, XXV et XXVI; ceux de Despretz sur le maximum, dans le tableau XXVII.

---

[64] Mulder. Bijdragen, etc., p. 98.

[65] Jahresbericht 1857, p. 135.

[66] Jahresbericht 1860, p. 115.

TABLEAU XXIV (Despretz).

Carbonate de potasse.

M	E	$\frac{E}{M}$
0,62	0°,19	0,306
»	0,19	0,306
1,24	0,37	0,298
»	0,38	0,306
2,48	0,76	0,306
»	0,79	0,319
3,71	1,16	0,312
»	1,17	0,315
7,43	2,26	0,304
»	2,26	0,304
14,85	4,82	0,325
»	4,86	0,327

TABLEAU XXV (Rüdorff),

Carbonate de potasse.

M	E	$\frac{E}{M}$
1,41	0°,45	0,319
3,06	0,95	0,310
5,29	1,7	0,321
7,715	2,45	0,318
12,20	3,9	0,319
14,86	4,7	0,316

L'affinité marquée du carbonate de potasse pour l'eau rend extrêmement probable que, si le sel peut exister comme tel dans sa dissolution aqueuse, ce doit être sous forme d'hydrate. M. Rüdorff, cependant, a cru pouvoir conclure de ses expériences (tab. XXV) que E est proportionnel à M, et que, conséquemment, le carbonate de potasse préexiste en dissolution à l'état anhydre. La comparaison des tableaux XXIV, XXV et XXVI fait voir que, pour les dissolutions peu concentrées ($M < 14$), le rapport $\frac{E}{M}$ est, en effet, à peu près constant; mais, d'après le tableau XXVI, on reconnaît que pour les dissolutions concentrées ($M > 14$), le rapport $\frac{E}{M}$

TABLEAU XXVI. — *Carbonate de potasse.*

ρ	M	M_6	E	$\frac{E}{M}$	$\frac{E}{M_6}$
	2	3,62	0°,6	0,300	0,166
2,0	6	11,23	1,9	0,317	0,169
	7,5	14,21	2,4	0,320	0,169
2,8	10	19,34	3,2	0,320	0,165
	12	23,62	3,85	0,321	0,163
4,4	14	28 03	4,55	0,325	0,162
	16,2	33,11	5,35	0,330	0,162
	18	37,36	6,0	0,333	0,161
	20	42,27	6,75	0,338	0,160
6,0	»	»	6,75	0,338	0,160
	23,6	51,60	8,25	0,350	0,160
	25	55,41	8,85	0,354	0,160
6,3	30	69,89	11,15	0,372	0,160
	35	85,96	13,8	0,394	0,161
5,9	40	103,85	16,8	0,420	0,162
	»	»	16,6	0,415	0,160
5,6	50	146,49	23,45	0,469	0,161
	60	201,64	31,6	0,527	0,157

TABLEAU XXVII — (Despretz) — *Carbonate de potasse.*

ϱ	M	M_6	t	D	$\frac{D}{M}$	D Moyenne.	$\frac{D}{M}$ Moyenne.	$\frac{D}{M_6}$ Moyenne.
6,0	3,71	6,81	— 3°,76	7,76	2,092	7,95	2,143	1,167
			— 4,14	8,14	2,194			
	7,43	14,06	— 12,64	16,64	2,240	16,41	2,209	1,167
			— 12,18	16,18	2,178			

croît avec M. — Le tableau XXVII fait voir que $\frac{D}{M}$ aussi croît avec M, même pour $M < 14$.[67]

A partir de $M = 20$ (tab. XXVI), les valeurs de ϱ sont voisines de 6, et le rapport $\frac{E}{M_6}$ est sensiblement con-

[67] Pour ses expériences sur la congélation, Blagden n'a pas employé du carbonate de potasse anhydre, ce qui rend douteuse la composition de ses dissolutions. Les dites expériences font reconnaître cependant, d'une manière certaine, que le rapport $\frac{E}{M}$ croît avec M.

stant — du moins jusqu'à $M = 50$; le rapport $\frac{D}{M_6}$ (moyenne) (tab. XXVII) est aussi constant.

Je crois donc que c'est à l'état hydraté, et non à l'état anhydre que le carbonate de potasse préexiste en dissolution aqueuse, et que, à la température de sa congélation, la dissolution $M \geqq 20$ contient l'hydrate $K^2CO^3,6H^2O$. Au-dessus de — 6° environ, la dissolution $M < 20$ contient probablement un mélange.

D'après le tableau XXVI, $h_6^{(e)} = 0,161$; d'où (246 poids atomique de $K^2CO^3,6H^2O$)

$$H_6^{(d)} = 0,161 \times 246 = 39,6.$$

D'après le tableau XXVII, $h_6^{(d)} = 1,167$, d'où

$$H_6^{(d)} = 1,167 \times 246 = 287.$$

Le rapport entre les abaissements est

$$\frac{H_6^{(d)}}{H_6^{(e)}} = 7,25,$$

d'où

$$\tau = -\frac{4}{7,25 - 1} = -0^\circ,64.$$

En admettant que, pour $t = \tau$, $\frac{D}{M}$ est compris entre 2,092 et 2,194 (colonne $\frac{D}{M}$, tableau XXVII), on trouve $\mu = 2,22$ à $2,12$, soit en moyenne

$$\mu = 2,17.$$

La dissolution saturée de carbonate de potasse ne se congèle pas à — 35°. Je n'ai pas pu en déterminer le point de congélation.

Sulfates de magnésie et de zinc, et sulfate ferreux.

Ces trois sels cristallisent ordinairement avec 7 atomes d'eau. Dans les dissolutions sursaturées des sulfates de magnésie et de zinc, il peut se former des cristaux contenant également 7 atomes d'eau, mais leur solubilité et leur forme cristalline sont différentes de celles des hydrates ordinaires (Lœwel, Schrœder). — Les cristaux ordinaires (à 7 atomes d'eau) des trois sels perdent $6H^2O$ au-dessous de 150°, mais retiennent 1 atome d'eau jusqu'au-dessus de 200° (Graham, Mitscherlich, Mulder).

Les dissolutions de sulfates de magnésie et de zinc évaporées à 30° donnent des cristaux à $6H^2O$.

A la température de congélation de la dissolution saturée (— 5° environ), le sulfate de magnésie forme de beaux cristaux contenant 12 atomes d'eau (Fritzsche)[68]. Ces cristaux perdent $5H^2O$ dès que la température s'élève au-dessus de 0°.

A 80°, le sulfate ferreux cristallise avec $4H^2O$ (Regnault). — M. Lecoq de Boisbaudran l'a obtenu avec $6H^2O$.

Le sel à $7H^2O$ exposé à l'air sec, à la température ordinaire, perd 3 atomes d'eau (Mulder); à 100°, il en perd 6; le septième n'est dégagé que vers 300°.

La dissolution saturée de sulfate de zinc à 15° dégage de la chaleur lorsqu'on l'étend de son volume d'eau (Regnauld).

D'après M. Mulder, le sulfate de zinc en dissolution saturée est décomposé vers 40° — du moins partiellement. Lorsqu'on chauffe au-dessus de 40° une dissolution saturée en présence d'un excès de cristaux de $ZnSO^4,7H^2O$, une partie du sel en dissolution est décomposé en sel basique qui se précipite et en sel acide qui reste en dissolution; il se précipite en même temps du sulfate de zinc neutre, mais qui contient moins de 7 atomes d'eau d'hydratation. Ce qui reste en dissolution au-dessus de 40° n'est pas seulement, dit M. Mulder, du sel acide, mais un *mélange*. — Il peut arriver

---

[68] Poggend. Ann., t. 42, p. 577.

qu'une dissolution saturée de sulfate de zinc reste claire pendant quelque temps, même à 100°; mais elle finit par se troubler, et ce n'est qu'au bout d'une heure ou plus, lorsqu'il s'est formé un dépôt considérable, que le liquide redevient clair[69].

De même que la dissolution saturée de sulfate de zinc, celle de sulfate ferreux se trouble lorsqu'on la chauffe (à l'abri de l'air) au-dessus de 99°.[70]

D'après les expériences sur la congélation (tab. XXVIII, XXIX et XXX), il semble que de 0 à —3° les sulfates de magnésie et de zinc et le sulfate ferreux préexistent en dissolution, sous forme de combinaison à 7 atomes d'eau (comme les cristaux ordinaires).

TABLEAU XXVIII. — *Sulfate de magnésie.*

ρ	M_7	E	$\frac{E}{M_7}$
	10	0°,74	0,074
	20	1,48	0,074
	30	2,15	0,072
	»	2,2	0,073
	40	2,9	0,073
6,5	50	3,84	0,077
	60	4,95	0,083
6,3	»	4,9	0,082
3,6	70 *	6,1	0,087
	80 *	7,2	0,090
3,8	90 *	8,4	0,093

[69] Mulder, l. c., p. 74
[70] Mulder, l. c., p. 140.

TABLEAU XXIX. — *Sulfate de zinc.*

ρ	M_7	E	$\frac{E}{M_7}$
	30	1°,65	0,055
	»	1,7	0,057
	40	2,2	0,055
	50	2,75	0,055
	60	3,3	0,055
6,4	80	5,1	0,064
5,7	90	6,1	0,068
	100 *	7,05	0,071
7,3	»	7,25	0,073
	120 *	10,1	0,084

Malheureusement il n'existe pas d'expériences sur le maximum qui feraient reconnaître si la constance des rapports $\frac{E}{M_7}$ est réelle ou apparente.

A partir de E = 3 environ, les rapports $\frac{E}{M_7}$ sont croissants pour les sulfates de magnésie et de zinc, ce qui indique la formation d'hydrates plus riches en eau — avec, probablement, 12 atomes d'eau, comme les cristaux de $MgSO^4,12H^2O$ observés par Fritzsche. Ceci exigerait $r = 5$.

TABLEAU XXX. — (Blagden).[71]

Sulfate ferreux

M_7	E	$\frac{E}{M_7}$
10	0°,59	0,059
16,7	0,97	0,058
25	1,25	0,050
33,3	1,81	0,054
41,7	2,22	0,053
	Moyenne,	0,055

En admettant, pour le sulfate de magnésie, $h_7^{(e)} = 0,073$ (tab. XXVIII), on trouve (246 poids atomique de $MgSO^4,7H^2O$)

$$H_7^{(e)} = 0,073 \times 246 = 18,0.$$

[71] Pour le sulfate ferreux, j'ai utilisé les anciennes expériences de Blagden (tab. XXX), que je crois suffisamment exactes. Les données sur la concentration ont été calculées à nouveau pour leur faire exprimer la proportion de sel pour 100 d'eau, et les degrés Fahrenheit réduits en centigrades. Le sel employé par Blagden était impur, mais les expériences sur la congélation des dissolutions contenant un mélange de sels, expériences dont il sera question au § XI, me font croire que, dans le cas particulier, c'est une source d'erreur d'ordre secondaire. — Blagden a fait trois expériences avec le sulfate de zinc, dont deux concordent parfaitement avec les miennes (tableau XXIX); pour $M_7 = 10$ et $M_7 = 33,3$, il a trouvé $E = 0°,56$ C et $E = 1,86$; d'où $\frac{E}{M_7} = 0,056$ et 0,055.

Pour le sulfate de zinc et le sulfate ferreux, on peut admettre $h_7^{(e)} = 0,055$ (tab. XXIX et XXX), d'où, pour le sulfate de zinc (287 poids atomique de $ZnSO^4,7H^2O$),

$$H_7^{(e)} = 0,055 \times 287 = 15,8,$$

et pour le sulfate ferreux (278 poids atomique de $FeSO^4,7H^2O$),

$$H_7^{(e)} = 0,055 \times 278 = 15,3.$$

Pour le sulfate de zinc $ZnSO^4,7H^2O$, $T = -6,55$,[72] et $S = 37,3$.

Sulfate de cuivre.

Le sulfate de cuivre cristallise ordinairement avec $5H^2O$. M. Lecoq de Boisbaudran l'a obtenu avec 6 et avec 7 atomes d'eau. Ces deux modifications sont détruites par le contact d'un cristal de $CuSO^4,5H^2O$, comme l'hydrate $Na^2SO^4,7H^2O$ est détruit par le contact du sel de Glauber. Le sel à $5H^2O$, exposé à l'air sec à 82°, ne retient que 1 atome d'eau (Mulder); au-dessus de 200°, il devient anhydre. Le sulfate de cuivre anhydre attire fortement l'humidité.

De même que le rapport $\frac{E}{M_7}$ pour les sulfates de magnésie et de zinc, le rapport $\frac{E}{M_5}$ pour le sulfate de cuivre, est constant jusque vers $E = 3$, et croissant à partir de là (tab. XXXI).

Sur le maximum, Despretz a fait deux expériences seulement (tab. XXXII) dont les résultats sont d'accord avec ceux sur la congélation; pour $M_5 = 11,62$ le maximum est, dit-il, « vers — 6°. »

---

[72] L'expérience a duré 4 heures. Pendant 3 heures la température s'est élevée très lentement de — 7°,0 à — 6,55, puis est restée constante pendant une heure.

TABLEAU XXXI.

Sulfate de cuivre.

M_5	E	$\frac{E}{M_5}$
10	0°,72	0,072
15	1,05	0,070
20	1,4	0,070
30*	2,1	0,070
35*	2,45	0,070
40*	2,8	0,070
50*	3,9	0,078

TABLEAU XXXII. — (Despretz).

Sulfate de cuivre.

M_5	t	D	$\frac{D}{M_5}$
5,81	— 0°,62	4,62	0,795
11,62	— 6	10	0,861

Il paraît donc, d'après les expériences sur la congélation, que jusque vers — 3°, la dissolution de sulfate de cuivre contient l'hydrate $CuSO^4,5H^2O$. Dans ce cas $h_5^{(e)} = 0,070$ (tab.XXXI), et (249,5 poids atomique de $CuSO^4,5H^2O$)

$$H_5^{(e)} = 0{,}070 \times 249{,}5 = 17{,}5.$$

D'après le tableau XXXII, $h_5^{(d)} = 0{,}795$, d'où, comme approximations,

$$H_5^{(d)} = 0{,}795 \times 249{,}5 = 198$$

$$\frac{H_5^{(d)}}{H_5^{e}} = 11{,}3$$

$$\mu = 3{,}49$$

$$\tau = -0^{\circ}{,}39.$$

Pour le sulfate de cuivre $CuSO^4,5H^2O$, j'ai trouvé $T = -1^{\circ},6$, chiffre que je crois exact à $0^{\circ},05$ près; on en déduit $S = 13{,}5$.[73]

Sulfates de potasse et d'ammonium et chromate de potasse.

Ces trois sels forment des cristaux anhydres et isomorphes.

Les rapports $\frac{E}{M}$ et $\frac{D}{M}$ pour le sulfate de potasse (tab. XXXIII,

---

[73] Il a été difficile de déterminer T pour le sulfate de cuivre. Au commencement de l'expérience, le thermomètre marquait $-2^{\circ},15$; il s'est élevé lentement pendant une heure et demie jusqu'à $-1^{\circ},6$, puis pendant une heure et demie il a oscillé entre $-1^{\circ},5^3/_4$ et $-1^{\circ},6^1/_4$. — Par sa méthode, M. Rüdorff a trouvé $T = -2^{\circ},0$, d'où $S = 16{,}6$. Le chiffre $S = 13{,}5$ s'accorde mieux avec la solubilité à 0° telle qu'elle a été déterminée par M. Mulder, à savoir 15,0 à 15,5. — M. Mulder n'a pas pu, du reste, déterminer, avec l'exactitude ordinaire, la solubilité du sulfate de cuivre à 0°.

XXXIV et XXXV) et le rapport $\frac{E}{M}$ pour le chromate (tab. XXXVII) paraissent constants; le rapport $\frac{E}{M}$ pour le sulfate d'ammonium (tab. XXXVI) paraît constant jusque vers M = 30, et croissant à partir de là.

TABLEAU XXXIII. — (Rüdorff).
Sulfate de potasse.

M	E	$\frac{E}{M}$
2	0°,4	0,200
4	0,8	0,200
6	1,2	0,200
8	1,65	0,206
	Moyenne,	0,201

TABLEAU XXXIV[74]
Sulfate de potasse.

M	E	$\frac{E}{M}$
4	0°,9	0,225
6	1,35	0,225
7	1,55	0,221
	Moyenne,	0,224

Pour le sulfate de potasse, $h^{(d)} = 1,679$ (tab. XXXV), d'où (174 poids atomique de K^2SO^4)

$$H^{(d)} = 1,679 \times 174 = 292.$$

D'après le tableau XXXIII, $h^{(e)} = 0,201$, d'où

[74] J'ai observé que la dissolution M = 8 de sulfate de potasse a déposé une petite quantité de sel vers — 1°,9; je la crois légèrement sursaturée à la température de sa congélation.

TABLEAU XXXV. — (Despretz). *Sulfate de potasse.*

M	t	D	$\frac{D}{M}$	D moyenne	$\frac{D}{M}$ moyenne
0,62	+ 2,92°	1,08°	1,742	1,08°	1,742
1,24	+ 1,91	2,09	1,687	2,09	1,687
2,48	— 0,09	4,09	1,649	4,11	1,657
»	— 0,13	4,13	1,665		
3,71	— 2,14	6,14	1,665	6,28	1,693
»	— 2,42	6,42	1,730		
7,43*	— 7,95	11,95	1,608	12,37	1,665
»	— 8,65	12,65	1,703		
»	— 8,45	12,45	1,676		
»	— 8,43	12,43	1,673		
		Moyenne,	1,679		

$$H^{(e)} = 0,201 \times 174 = 35,0$$

et

$$\frac{H^{(d)}}{H^{(e)}} = 8,34$$

$$\tau = -0^{\circ},55$$

$$\mu = 2,74.$$

TABLEAU XXXVI,
Sulfate d'ammonium.

M	E	$\frac{E}{M}$
10	2°,8	0,280
20	5,45	0,273
30	8,2	0,273
40	11,0	0,275
»	11,2	0,280
50	14,4	0,288
55	16,2	0,297
60	18,0	0,300
65*	20,4	0,314

TABLEAU XXXVII.
Chromate de potasse.

M	E	$\frac{E}{M}$
10	2°,0	0,200
20	3,9	0,195
30	5,75	0,192
40	7,8	0,195
50	9,95	0,199
	Moyenne,	0,196

D'après le tableau XXXIV, $h^{(e)} = 0,224$, d'où

$$H^{(e)} = 0,224 \times 174 = 39,0$$

et

$$\frac{H^{(d)}}{H^{(e)}} = 7,49$$

$$\tau = -0^{\circ},62$$

$$\mu = 2,77.$$

Si le sulfate d'ammonium peut existsr comme tel dans sa dissolution aqueuse, ce doit être à l'état hydraté, à partir de — 11° environ (tab. XXXVI). Au-dessus de cette température, $\frac{E}{M}$ est constant, et en prenant la moyenne de ses valeurs, on trouve $h^{(e)} = 0,276$, d'où (132 poids atomique de Am^2SO^4)

$$H^{(e)} = 0,276 \times 132 = 36,4.$$

Pour le sulfate d'ammonium j'ai trouvé T = — 19,05, d'où S = 62,2. —

Pour le chromate de potasse, $h^{(e)} = 0,196$, d'où (194,5 poids atomique de K^2CrO^4)

$$H^{(e)} = 0,196 \times 194,5 = 38,1.$$

T = — 14°,3 (d'après M. Rüdorff — 12°,5), d'où S = 57,7.

Azotate de potasse.

Ce sel ne contient pas d'eau de cristallisation. D'après les expériences sur la congélation (tab. XXXVIII) il préexiste en dissolution à l'état anhydre. [75]

D'après le tableau XXXVIII, $h^{(e)} = 0,267$, d'où (101 poids atomique de KNO^3)

$$H^{(e)} = 0,267 \times 101 = 27,0.$$

J'ai trouvé T = — 2°,85 (M. Rüdorff a trouvé le même chiffre), d'où S = 10,7.

---

[75] Les résultats de Blagden concordent très bien avec ceux de M. Rüdorff. Une des dissolutions de Blagden, M = 12,5, était *sursaturée* ; elle s'est congelée à — 3°,33, ce qui donne $\frac{E}{M} = 0,266$. Une autre dissolution, M = 12,66, s'est congelée à — 3°,06, mais en déposant du sel.

TABLEAU XXXVIII (Rüdorff).

Azotate de potasse.

M	E	$\frac{E}{M}$
1	0°,25	0,250
2	0,55	0,275
4	1,1	0,275
6	1,6	0,267
8	2,15	0,269
10	2,65	0,265
	Moyenne	0,267

Sulfate de soude.

Le sulfate de soude cristallise généralement avec 10 atomes d'eau (sel de Glauber). De la dissolution dite sursaturée il peut se séparer des cristaux de $Na^2SO^4,7H^2O$. Ces derniers fondent à 25° et sont beaucoup plus solubles que les cristaux à 10 atomes d'eau.

Le sulfate de soude anhydre s'échauffe fortement au contact de l'eau froide. J'ai trouvé que, même au-dessus de 33°, il y a dégagement de chaleur — faible, il est vrai, mais pourtant sensible. Un petit ballon, contenant quelques grammes de sulfate de soude anhydre dans lequel plongeait la boule d'un thermomètre, a été maintenu submergé dans un bain d'eau à 35° jusqu'à ce que le thermomètre dans le ballon se soit élevé à 34°. J'ai fait alors passer rapidement un peu de l'eau du bain sur le sel dans le ballon, ce qui occasionna une élévation subite du thermomètre, de 34 jusqu'à 38°, suivie d'une chute lente jusqu'à 35°. En répétant l'expérience avec de l'eau à 38° et du sel à 37°, il y a eu élévation de température jusqu'à 40°.

La solubilité du sulfate de soude *anhydre* (qui a été chauffé à des températures supérieures à 33°) diminue avec la température croissante à partir de 18° (Lœwel); depuis 85° environ, cette diminution est presque insensible. La dissolution saturée à 18° et refroidie au-dessous de cette température dépose des cristaux de $Na^2SO^4,7H^2O$, ainsi que Lœwel l'a montré le premier.

Les tableaux XXXIX et XL résument les expériences sur l'abaissement du point de congélation des dissolutions de sulfate de soude, et le tableau XLI les expériences sur l'abaissement du maximum.

TABLEAU XXXIX (Rüdorff.)

Sulfate de soude.

M	E	$\frac{E}{M}$
1	0°,3	0,300
2	0,6	0,300
3	0,9	0,300
4	1,15	0,290

TABLEAU XL.

Sulfate de soude.

M	E	$\frac{E}{M}$
2	0°,6	0,300
2,03	0,6	0,295
4	1,2	0,300
4,06	1,2	0,295
5*	1,4	0,280
5,08*	1,45	0,285
6,09*	1,7	0,286
10*	2,75	0,275
10,15*	2,7	0,266
12,2*	3,05	0,250
15*	3,65	0,243
15,2*	3,65	0,240
20*	4,5	0,225

TABLEAU XLI. — (Despretz). — *Sulfate de soude.*

M	t	D	$\frac{D}{M}$	D Moyenne	$\frac{D}{M}$ Moyenne
0,62	+ 2°,52	1,48	2,387	1,48	2,387
1,24	+ 1,15	2,85	2,298	2,85	2,298
2,48	— 1,47	5,47	2,206	5,51	2,222
»	— 1,55	5,55	2,238		
3,71*	— 4,34	8,34	2,248	8,33	2,244
»	— 4,31	8,31	2,240		
7,43*	—12,10	16,10	2,167	16,26	2,187
»	—12,41	16,41	2,209		

Je n'ai réussi qu'une seule fois à faire congeler la dissolution M = 20, quoique l'expérience ait été répétée plus de vingt fois. Cette dissolution n'est pas seulement sursaturée de $Na^2SO^4,10H^2O$,[76] mais elle l'est aussi de la modification plus soluble $Na^2SO^4,7H^2O$ (dont la solubilité à — 3°55 est 14,5). D'après cela, on comprend pourquoi, dans mes expériences, il y avait toujours précipitation, quelquefois de $Na^2SO^4,10H^2O$, le plus souvent de $Na^2SO^4,7H^2O$, avant la formation de la glace, ou simultanément.

J'ai persisté à rechercher le point de congélation de la dissolution M = 20, parce qu'une fois, à l'occasion d'autres expériences, j'avais vu se congeler, sans précipitation de sel, une dissolution à 25 de sulfate de soude pour 100 d'eau. Je refroidissais lentement,

[76] Elle contient plus de 5 fois la quantité de sel (anhydre) que contient la dissolution saturée de sel de Glauber à la même température.

dans un bain d'eau alcoolisée, une série de petits tubes scellés, en verre mince, contenant une dissolution à 25 de sel. A la température — 7°,2 (la température du bain était depuis 50 minutes inférieure à —6°), il y eut formation spontanée de glace dans un des tubes, lequel fut immédiatement enlevé du bain et placé dans de l'eau à 0°. La glace s'étant en partie fondue, j'ai pu me convaincre qu'il n'y avait pas eu précipitation de sel. Avant que toute la glace fût refondue, j'ai remis le tube dans un bain à — 6°,45; la congélation a repris, et au bout de quelques instants le tube s'est fêlé par suite de la dilatation du contenu. — Le point de congélation de la dissolution M = 25 doit donc être supérieur à — 6°,45. Il est probablement très voisin de — 5°.

On voit, par les tableaux XL et XLI, que les rapports $\frac{E}{M}$ et $\frac{D}{M}$ diminuent très sensiblement avec M croissant; conséquemment, ce ne peut être à l'état anhydre, comme l'a pensé M. Rüdorff, que le sulfate de soude préexiste en dissolution.

J'ai dit, aux §§ II et IV, qu'on peut expliquer le cas de $\frac{E}{M}$ et $\frac{D}{M}$ décroissants, en admettant que les dissolutions contiennent un *mélange* dont les proportions varient avec la concentration. On peut supposer que ce mélange provient de la décomposition du sel même par l'action de l'eau, ou bien de la décomposition partielle d'un hydrate du sel.

Jusqu'à présent, nous avons trouvé, pour une vingtaine de sels, que *les abaissements atomiques du point de congélation de leurs dissolutions sont à peu près égaux entre eux, pour les sels appartenant à un même groupe chimique*, et cela quoique nous ayons dû admettre que certains de ces sels préexistent dans les dissolutions à l'état anhydre, d'autres à l'état hydraté. Il suit de là que *les abaissements atomiques correspondants aux différents états d'hydratation d'un seul et même sel doivent aussi être à peu près égaux entre eux.*

Si ces conclusions sont vraies, d'une manière générale, elles offrent un moyen de reconnaître, lorsque $\frac{E}{M}$ et $\frac{D}{M}$ sont décroissants, si c'est *le sel même* ou *un de ses hydrates* qui se trouve dans la dissolution à l'état partiellement décomposé.

Pour M = 1 et M = 20 (tab. XXXIX et XL) (142 poids atomique de Na^2SO^4), les formules (V) et (VI) donnent

$$H_r^{(e)} \geqq 0{,}300 \times 142 - \frac{18 \times r \times 0{,}3}{100}$$

$$H_s^{(e)} \leqq 0{,}225 \times 142 - \frac{18 \times s \times 4{,}5}{100},$$

ou, en effectuant les calculs,

$$H_r^{(e)} \geqq 42{,}60 - 0{,}054\, r$$

$$H_s^{(e)} \leqq 31{,}95 - 0{,}810\, s.$$

On voit qu'en supposant que la dissolution de sulfate neutre de soude ne contient qu'un mélange de différents hydrates de ce sel, les abaissements $H_r^{(e)}$ et $H_s^{(e)}$ ne pourraient pas être approximativement égaux, quelles que fussent les valeurs attribuées à r et à s.[77]

D'après le tableau XLI, pour $M = 0{,}62$ et $M = 7{,}43$, on trouve :

$$H_r^{(d)} \geqq 339 - 0{,}266\, r$$

$$H_s^{(d)} \leqq 311 - 2{,}927\, s.$$

Pour le sulfate de potasse, nous avons trouvé

$$H^{(e)} = 35{,}0 \text{ à } 39{,}0$$

$$H^{(d)} = 292.$$

---

[77] D'après ce qu'on connaît des hydrates solides de Na^2SO^4, il n'est pas admissible d'attribuer à r des valeurs aussi élevées que, par ex., 20 ou 30.

En supposant $s = 0$, ce qui est l'hypothèse la plus favorable que nous puissions faire, nous aurions, pour le sulfate de soude anhydre,

$$H^{(e)} \overset{=}{<} 31,95$$

$$H^{(d)} \overset{=}{<} 311.$$

Pour $H^{(d)}$, l'accord pourrait être considéré comme satisfaisant; quant à $H^{(e)}$, l'incertitude pour le sulfate de potasse est trop grande pour qu'on puisse rien conclure de la comparaison.[78]

Il semble cependant, d'après ce qui précède, que la dissolution de sulfate de soude ne contient pas uniquement un mélange de deux hydrates de ce sel, mais que — du moins dans la dissolution peu concentrée — *le sel lui-même est partiellement décomposé par l'action de l'eau*, comme c'est le cas, par exemple, pour les sels neutres de bismuth. Quant à l'espèce de décomposition que subirait le sulfate de soude en dissolution, les données suffisantes nous manquent pour faire aucune hypothèse à cet égard. Seulement, pour nous rendre compte de la décroissance des rapports $\frac{E}{M}$ et $\frac{D}{M}$, nous devons supposer que *la dissolution contient un mélange de combinaisons provenant de l'union d'une partie du dissolvant avec les produits de la décomposition du sel ;* et que *les proportions relatives de ce mélange varient avec la concentration de la dissolution.*

J'ai déjà dit (et je citerai plus tard des expériences à l'appui) que, lorsqu'une dissolution contient un mélange de deux sels, l'abaissement du point de congélation diffère très peu de la somme des abaissements que produisent les sels isolément.

D'après cela, on comprend très bien comment les abaissements du point de congélation peuvent être relativement plus grands pour la dissolution de sulfate de soude délayée que pour

---

[78] Il ne serait pas impossible, du reste, que, pour le sulfate de potasse, le rapport $\frac{D}{M}$ fût aussi un peu décroissant (comp. tabl. XXXV).

la dissolution concentrée. En outre, rien n'empêche de supposer que les produits de la réaction de l'eau sur le sel même, sont combinés avec de l'eau d'hydratation en quantité plus considérable dans la dissolution délayée que dans la dissolution concentrée, ce qui pourrait aussi contribuer à rendre $\frac{E}{M}$ et $\frac{D}{M}$ décroissants.

On sait depuis longtemps que certains sels en dissolution aqueuse peuvent être décomposés par l'action du dissolvant ; on a reconnu aussi, dans bien des cas, que l'action décomposante de l'eau augmente avec sa masse. Mais, dans la plupart des cas étudiés jusqu'à présent, le phénomène était rendu sensible par la précipitation d'un des produits de la réaction. On comprend cependant que cette décomposition ait souvent lieu, sans être manifestée par la formation d'un précipité.

Par rapport au sulfate de soude, je rappellerai que, suivant H. Rose [79], l'eau enlève aux *bisulfates* de soude et de potasse des quantités d'acide sulfurique d'autant plus grandes que sa masse est considérable comparée à celle des sels. —

Les coordonnées du point d'intersection de la courbe des E et de celle des t (déterminées de la même manière que pour le chlorure de sodium) sont [80]

$$\mu = 2,04$$

$$\tau = -0^{0},57.$$

Pour la dissolution saturée de $Na^2SO^4,10H^2O$, j'ai trouvé $T = -1^{0},2$ (d'après M. Rüdorff $T = -1^{0},15$), d'où $S = 4,0$.

En opérant en vase clos, j'ai trouvé pour l'hydrate $Na^2SO^4,7H^2O$, $T = -3^{0},55$, d'où $S = 14,5$.

---

[79] H. Rose. « *Ueber den Einfluss des Wassers bei chemischen Zersetzungen.* » Poggend. Ann., t. 82, p. 545.

[80] Les courbes sont supposées *droites* entre les abscisses $M = 1,24$ et $2,48$. J'ai pris $E = 0,36$ et $0,68$. Ces valeurs de E sont déduites des températures de congélation « à l'état d'agitation » tirées du mémoire de Despretz. Je les ai choisies de préférence à celles qu'on déduirait des tableaux XXXIX et XL, parce qu'elles sont un peu plus voisines de 0^{0}. Pour les dissolutions salines peu concentrées, la température de congélation spontanée est très souvent la même que la véritable température de congélation ; il va sans dire qu'elle ne peut jamais être supérieure à cette dernière.

Azotates de soude et d'ammonium.

On ne connaît pas d'hydrate de ces sels.

Les résultats des expériences sur la congélation de leurs dissolutions aqueuses sont consignés dans les tableaux XLII à XLV.

TABLEAU XLII.— (Rüdorff.)

Azotate de soude.

M	E	$\frac{E}{M}$
1	0,4	0,400
2	0,75	0,375
4	1,5	0,375
6	2,35	0,391
8	2,9	0,362
10	3,6	0,360
12	4,35	0,363
14	4,9	0,350
16	5,65	0,355

TABLEAU XLIII. — (Rüdorff.)

Azotate d'ammonium.

M	E	$\frac{E}{M}$
1	0,4	0,400
2	0,8	0,400
4	1,55	0,387
6	2,3	0,383
8	3,0	0,375
10	3,65	0,365
12	4,55	0,379

TABLEAU XLIV.

Azotate de soude.

M	E	$\frac{E}{M}$
12	4°,25	0,354
20	6,7	0,335
»	6,7	0,335
30	9,7	0,323
40	12,7	0,318
50	15,7	0,314
»	15,4	0,308
»	15,4	0,308
60*	18,8	0,313
»	18,6	0,310
70*	21,55	0,308
»	21,8	0,311

TABLEAU XLV.[81]

Azotate d'ammonium.

M	E	$\frac{E}{M}$
2	0°,83	0,415
5	2,03	0,406
6	2,4	0,400
10	3,85	0,385
12	4,55	0,379
20	6,9	0,345
30	9,35	0,312
»	9,35	0,312
40	11,75	0,294
50	13,6	0,272
60	15,6	0,260
70,24	17,4	0,248

D'après les tableaux XLIV et XLV, on voit que les rapports $\frac{E}{M}$, sont sensiblement décroissants. Ce fait n'aurait pas échappé à M. Rüdorff s'il avait fait une ou deux expériences avec des dissolutions plus concentrées.

[81] Je n'ai pas réussi à faire congeler, sans précipitation de sel, les dissolutions d'azotate d'ammonium M = 80 à 90.

Comme pour le sulfate de soude, et pour les mêmes raisons, je crois, d'après ces résultats, que les azotates de soude et d'ammonium en dissolution aqueuse, sont décomposés par l'action de l'eau.

Pour l'azotate de soude, le rapport $\frac{E}{M}$ est sensiblement constant à partir de M = 50 (tab. XLIV). — D'après cela, il paraîtrait que, dans ces dissolutions plus concentrées, la masse d'eau n'est pas suffisante pour décomposer le sel, et que ce dernier préexiste dans ces dissolutions concentrées à l'état d'azotate de soude anhydre. Ce qui confirme cette manière de voir, c'est qu'en prenant la moyenne des valeurs de $\frac{E}{M}$ à partir de M = 50, on trouve $h^{(e)} = 0{,}310$, d'où (85 poids atomique de $NaNO^3$)

$$H^{(e)} = 0{,}310 \times 85 = 26{,}4,$$

valeur très voisine de celle que nous avons trouvée pour l'abaissement atomique de l'azotate de potasse, à savoir

$$H^{(e)} = 27{,}0.$$

On peut se représenter que la dissolution concentrée d'azotate de soude ($M > 50$) ne contient que le sel $NaNO^3$, mais que, cette dissolution venant à être délayée, le sel neutre est décomposé par l'action de l'eau en proportion d'autant plus grande que la masse d'eau est plus considérable.

Pour l'azotate d'ammonium le rapport $\frac{E}{M}$ décroit indéfiniment. Même s'il devenait constant pour des valeurs de M plus grandes que 70,24 (tab. XLV), on aurait $h^{(e)} < 0{,}248$, d'où (80 poids atomique de $AmNO^3$)

$$H^{(e)} \leqq 0{,}248 \times 80$$

ou

$$H^{(e)} \leqq 19{,}8,$$

valeur très inférieure à celles trouvées pour les azotates de potasse et de soude.

On pourrait penser, d'après cela, que l'*azotate d'ammonium n'existe pas du tout en dissolution aqueuse*, ou bien que *sa constitution chimique n'est pas analogue à celle des azotates de potasse et de soude.*

Il est à remarquer cependant que, jusque vers M = 20, l'azotate d'ammonium, dont le poids atomique est un peu plus petit que celui de l'azotate de soude, abaisse un peu plus le point de congélation. —

Pour l'azotate de soude, j'ai trouvé T = — 18°,15 (M. Rüdorff, T = — 17°,75), d'où S = 58,5.

Pour l'azotate d'ammonium, T = — 17°,35 (d'après M. Rüdorff, T = — 16°,75), d'où S = 70 environ.

Carbonate de soude.

De même que le sulfate de soude, le carbonate de soude cristallise au-dessous de 33° environ, avec 10 atomes d'eau. La dissolution évaporée au-dessus de 33° dépose un sel qui, suivant les traités de chimie, contient 1 atome d'eau d'hydratation. Il peut se séparer de la dissolution sursaturée deux variétés de carbonate de soude contenant toutes deux 7 atomes d'eau, mais de forme cristalline et de solubilité différentes (Lœwel). Dans la dissolution ordinaire refroidie jusqu'à — 20°, il peut se former des cristaux à 15 atomes d'eau (Jacquelain). En outre, on a observé un carbonate de soude avec 5 atomes d'eau (Schindler, Berzelius, Persoz), un avec 6 (Mitscherlich) et un avec 9 atomes d'eau (Jacquelain).

Le carbonate de soude anhydre traité avec l'eau à la température ordinaire s'échauffe assez fortement. J'ai observé un dégagement de chaleur considérable, même vers 40°.

Les résultats des expériences sur la congélation et le maximum sont résumés dans les tableaux XLVI à XLVIII.

TABLEAU XLVI (Despretz.)

Carbonate de soude.

M	E	$\frac{E}{M}$
0,62	0°,24	0,387
»	0,24	0,387
1,24	0,46	0,371
»	0,49	0,394
2,48	0,95	0,383
»	0,95	0,383

TABLEAU XLVII.

Carbonate de soude.

M	E	$\frac{E}{M}$
1	0°,4	0,400
2	0,8	0,400
3	1,2	0,400
4	1,55	0,388
4,53	1,73	0,382
5	1,85	0,370
6*	2,2	0,367
8*	2,8	0,350

TABLEAU XLVIII. (Despretz.) — *Carbonate de soude.*

M	t	D	$\frac{D}{M}$	D Moyenne	$\frac{D}{M}$ Moyenne
3,71*	— 6,99	10,99	2,962	11,01	2,968
»	— 7,03	11,03	2,973		
7,43*	—17,19	21,19	2,852	21,30	2,866
»	—17,40	21,40	2,880		

Comme pour le sulfate de soude, les rapports $\frac{E}{M}$ et $\frac{D}{M}$ sont décroissants. En admettant que dans les dissolutions très concentrées le carbonate de soude peut exister sans subir de décomposition, on aurait, d'après le tableau XLVII, (106 poids atomique de Na^2CO^3),

$$H^{(e)} \gtreqless 0,350 \times 106$$

ou

$$H^{(e)} \gtreqless 37,1\,;$$

et d'après le tableau XLVIII,

$$H^{(d)} \gtreqless 2,866 \times 106$$

ou

$$H^{(d)} \gtreqless 304.$$

Ces valeurs de $H^{(e)}$ et de $H^{(d)}$ s'accorderaient avec celles trouvées pour le carbonate de potasse. Mais il est probable que les rapports $\frac{E}{M}$ et $\frac{D}{M}$ sont décroissants bien au-delà de $M = 8$.

En considérant la courbe des E comme droite entre les abscisses $M = 1,24$ et $M = 2,48$, et la courbe des t comme droite entre les abscisses $M = 0$ et $M = 3,71$ (tab. XLVI et XLVIII), on trouve pour les coordonnées du point d'intersection

$$\mu = 1,55$$

$$\tau = -0^{\circ},60.$$

$T = -2^{\circ},1$ pour $Na^2CO^3,10H^2O$ (d'après M. Rüdorff, $T = -2^{\circ},0$), d'où $S = 5,3$.

Azotates de baryum, de strontium, de calcium et de plomb.

L'azotate de baryum cristallise ordinairement sans eau d'hydratation. — L'azotate de strontium cristallise de sa dissolution concentrée chaude à l'état anhydre, et de sa dissolution froide moins concentrée à l'état de $Sr(NO^3)^2,2H^2O$.—L'azotate de calcium cristallise avec $2H^2O$. Ces cristaux sont très déliquescents. — Les cristaux d'azotate de plomb sont anhydres.

TABLEAU XLIX.
Azotate de baryum.

M	E	$\frac{E}{M}$
2,25	0°,4	0,178
4,5	0,7	0,156

TABLEAU L.
Azotate de strontium.

M	E	$\frac{E}{M}$
10	2°,0	0,200
20	3,7	0,185
25	4,6	0,184
30	5,3	0,177
35*	6,25	0,179

J'ai trouvé le rapport $\frac{E}{M}$ décroissant pour les azotates de baryum, de strontium et de plomb (tab. XLIX à LI). — D'après les expériences de M. Rüdorff (tab. LII), le rapport $\frac{E}{M}$ serait constant pour l'azotate de calcium; il en a conclu que ce sel préexiste en dissolution à l'état anhydre. Je ne crois pas qu'il en soit ainsi. L'azotate

TABLEAU LI.
Azotate de plomb.

M	E	$\frac{E}{M}$
8	0°,9	0,113
12	1,2	0,100
16	1,5	0,094
24	2,0	0,083
32	2,5	0,078

TABLEAU LII. (Rüdorff).
Azotate de calcium.

M	E	$\frac{E}{M}$
1,42	0°,4	0,281
5,02	1,4	0,279
6,99	1,9	0,272
11,12	3,05	0,274
11,86	3,3	0,278
14,92	4,15	0,276

de calcium anhydre développe une quantité de chaleur très considérable au contact de l'eau. Si ce sel peut exister en dissolution aqueuse il semble donc que ce doit être à l'état hydraté. Des expériences faites avec des dissolutions plus concentrées que celles employées par M. Rüdorff, montreraient, je crois, que le rapport $\frac{E}{M}$ est *croissant* (ainsi que je l'ai trouvé pour le carbonate de potasse), ou bien *décroissant* (comme pour les azotates de baryum et de strontium). —

Pour l'azotate de baryum, $T = -0°,7$, d'où $S = 4,5$.
Pour l'azotate de strontium, $T = -5,75$, d'où $S = 32,4$.
Pour l'azotate de plomb, $T = -2°,7$, d'où $S = 35,2$.

X

Constitution chimique de quelques dissolutions alcalines et acides, d'après les expériences sur leur congélation et leur maximum de densité.

Potasse caustique.

L'hydrate de potasse KHO s'échauffe très fortement, comme on sait, au contact de l'eau. La dissolution chaude concentrée dépose par le refroidissement des cristaux à $2H^2O$; desséchés dans le vide sur l'acide sulfurique, ces cristaux perdent 1 atome d'eau (Schœne)[82]. — La dissolution concentrée de potasse développe une quantité de chaleur très considérable lorsqu'on l'étend d'eau.

Les résulats des expériences sur la congélation et le maximum sont résumés dans les tableaux LIII et LIV. M désigne la proportion pour 100 d'eau de la combinaison KHO.

TABLEAU LIII (Rüdorff). — *Potasse caustique.*

ρ	M	M_2	E	$\frac{E}{M}$	$\frac{E}{M_2}$
	2,361	3,924	1°,45	0,614	0,395
6,4	3,968	6,681	2,55	0,643	0,382
	6,720	11,502	4,50	0,670	0,390
5,3	6,983	11,966	4,75	0,680	0,397
	9,345	16,282	6,6	0,706	0,404

[82] Poggend. Ann., t. 131, p. 147.

TABLEAU LIV (Despretz). — *Potasse caustique.*

ρ	M	t	D	$\frac{D}{M}$	D Moyenne.	$\frac{D}{M}$ Moyenne.
2,6	3,71	— 5°,75	9°,75	2,628	9,64	2,599
		— 5,53	9,53	2,569		
	7,43	— 15,83	19,83	2,669	19,95	2,685
		— 15,41	19,41	2,612		
		— 16,52	20,52	2,759		

Les rapports $\frac{E}{M}$ et $\frac{D}{M}$ sont croissants. M. Rüdorff a conclu de ses expériences (tab. LIII) que la dissolution de potasse contient l'hydrate $KHO,2H^2O$; mais ce qui est plus probable, c'est que les dissolutions contiennent un mélange de deux hydrates, car les valeurs de ρ sont différentes les unes des autres et supérieures à 2.

Pour M = 9,345 et 2,361 (tab. LIII), on a, d'après les formules (V) et (VI), (56 poids atomique de KHO),

$$H_r^{(e)} \geqq 0,706 \times 56 - \frac{18 \times r \times 6,6}{100}$$

$$H_s^{(e)} \leqq 0,614 \times 56 - \frac{18 \times s \times 1,45}{100},$$

ou

$$H_r^{(e)} \geqq 39,54 - 1,188\, r$$

$$H_s^{(e)} \leqq 34,38 - 0,261\, s.$$

On trouve de même, d'après le tableau LIV,

$$H_r^{(d)} \geqq 150,_4 - 3,_{59}\, r$$

$$H_s^{(d)} \leqq 145,_5 - 1,_{74}\, s.$$

Puisque déjà à la température ordinaire la dissolution concentrée dépose des cristaux à $2H^2O$, on ne peut guère attribuer à s une valeur inférieure à 2; pour que la différence entre $H_r^{(e)}$ et $H_s^{(e)}$ ne soit pas trop grande, il faut supposer $r \geqq 4$. En posant $s = 2$ il vient

$$H_2^{(e)} \leqq 33,_9$$

$$H_2^{(d)} \leqq 142.$$

En considérant la courbe des E comme droite entre $M = 0$ et $M = 3,_{968}$ (tab. LIII)[83], et celle des t comme droite entre $M = 0$ et $M = 3,_{71}$ (tab. LIV, on trouve

$$\mu = 2,_{04}$$

$$\tau = -1,_{30}^{\circ},$$

d'où

$$\frac{H_n^{(d)}}{H_n^{(e)}} = 4,_{08}.$$

---

[83]. Il paraît, d'après la colonne $\frac{E}{M_2}$ (tab. LIII), que la valeur de E est un peu trop élevée pour $M = 2,361$. C'est pourquoi j'ai choisi $M = 3,968$.

Soude caustique.

La dissolution de soude caustique peut déposer vers 0° des cristaux dont la composition, suivant les analyses de M. Hermes, est exprimée par la formule $2(NaHO),7H^2O$. Desséchés dans le vide, ces cristaux perdent $4H^2O$ et il reste $2(NaHO),3H^2O$[84].

Le tableau LV contient, d'après les expériences de M. Rüdorff, les abaissements du point de congélation des dissolutions de soude caustique. M désigne la proportion de NaHO pour 100 d'eau.

TABLEAU LV. (Rüdorff.) — *Soude caustique.*

ϱ	M	$M_{1\frac{1}{2}}$	E	$\frac{E}{M}$	$\frac{E}{M_{1\frac{1}{2}}}$
0,9	1,333	2,260	1°,15	0,863	0,508
	2,083	3,538	1,8	0,864	0,508
	4,950	8,585	4,3	0,869	0,501
	7,068	12,428	6,25	0,884	0,503
2,7	7,532	13,282	6,85	0,909	0,517
	10,376	18,699	9,6	0,925	0,513

M. Rüdorff a pensé que dans les dissolutions de soude caustique il se trouve la combinaison $2(NaHO),3H^2O$, ce qui exigerait $\xi = 1\frac{1}{2}$.

---

[84] Poggend. Ann., t. 119, p. 170.

Mais cela n'est guère probable, puisque vers 0° il se sépare de la dissolution concentrée l'hydrate plus riche $2(NaHO),7H^2O$. On peut supposer que les dissolutions contiennent un mélange de ces deux hydrates. On aurait alors $r = 3\frac{1}{2}$ et $s = 1\frac{1}{2}$, et, d'après les formules (V) et (VI), pour M = 10,376 et 2,083 (tab. LV), (40 poids atomique de NaHO),

$$H^{(e)}_{3\frac{1}{2}} \geqq 31,0$$

$$H^{(e)}_{1\frac{1}{2}} \leqq 34,1.$$

Quelles que soient du reste les valeurs de r et de s, il est évident que *les abaissemements atomiques sont à peu près les mêmes pour la soude et la potasse caustiques.*

Ammoniaque.

La solution saturée refroidie à — 40° dépose des cristaux en aiguilles.

Les résultats des expériences de M. Rüdorff sur la température de congélation sont résumés dans le tableau LVI. — M désigne la proportion pour 100 d'eau de la combinaison hypothétique $(NH^4)HO$.

TABLEAU LVI (Rüdorff). — *Ammoniaque.*

M	$M_{\frac{1}{2}}$	E	$\frac{E}{M}$	$\frac{E}{M_{\frac{1}{2}}}$
3,372	4,266	1°,8	0,534	0,421
5,818	7,410	3,15	0,541	0,425
7,775	10,016	4,25	0,547	0,424
12,799	16,620	7,0	0,547	0,421

M. Rüdorff a considéré le rapport $\frac{E}{M_{\frac{1}{2}}}$ comme constant, et il en a conclu que dans la dissolution d'ammoniaque préexiste la combinaison $2[(NH^4)HO],H^2O$, ou, comme il l'a écrit, $NH^4O + 2HO$ $(O = 8)$.

Si pour les deux premières dissolutions (tableau LVI) M. Rüdorff avait trouvé $E = 1,84$, au lieu de $1,8$, et $E = 3,18$ au lieu de $3,15$, le rapport $\frac{E}{M}$ aurait été rigoureusement constant pour les quatre valeurs de M. Comme ces petites différences dans les valeurs de E rentrent complètement dans la limite des erreurs d'expérience, il est plus naturel d'admettre que c'est le rapport $\frac{E}{M}$ et non le rapport $\frac{E}{M_{\frac{1}{2}}}$ qui est constant.

D'après les expériences sur la congélation, ce serait donc la combinaison $(NH^4)HO$ analogue à KHO et NaHO qui préexisterait dans la solution d'ammoniaque.

D'un autre côté, d'après le tableau LVI, $h^{(e)} = 0,542$ (moyenne des valeurs de $\frac{E}{M}$), d'où (35 poids atomique de $(NH^4)HO$)

$$H^{(e)} = 0,542 \times 35 = 19,0.$$

Cet abaissement atomique est très différent de ceux que nous avons trouvés pour la potasse et la soude ; d'où l'on pourrait conclure que *la constitution chimique de la solution d'ammoniaque n'est pas comparable à celle de ces substances.*

Acide sulfurique.

Les résultats des expériences de M. Rüdorff se trouvent dans le tableau LVII ; ceux de Despretz sur le maximum, dans le tableau LVIII. Dans le tableau LIX, colonne (E), j'ai reproduit les résultats de Despretz sur la congélation « à l'état d'agitation », parce que quelques-unes de ces données, notamment $(E) = 2,75$ pour $M = 7,43$, sont inférieures aux valeurs correspondantes de E cal-

culées d'après le tableau LVII [85]. — M désigne la proportion de H^2SO^4 pour 100 d'eau.

TABLEAU LVII (Rüdorff). — *Acide sulfurique.*

M	M_q	E	$\frac{E}{M}$	$\frac{E}{M_q}$
5,369	15,634	2°,05	0,382	0,131
10,805	34,898	4,5	0,416	0,129
21,998	91,798	11,75	0,534	0,128
27,805	136,519	17,5	0,629	0,129

TABLEAU LVIII (Despretz.) — *Acide sulfurique.*

M	t	D	$\frac{D}{M}$	D Moyenne	$\frac{D}{M}$ Moyenne
0,62	+ 2°,18	1°,82	2,935	1,82	2,935
1,24	+ 0,60	3,40	2,742	3,40	2,742
2,48	— 1,8	5,80	2,339	5,92	2,387
»	— 2,04	6,04	2,435		
3,71	— 4,94	8,94	2,410	9,02	2,431
»	— 5,10	9,10	2,453		
7,43	—13,89	17,89	2,408	17,72	2,384
»	—13,53	17,53	2,359		

[85] A l'exception de (E) = 1,09 pour M = 2,48, les valeurs de (E) (tab. LIX) indiquent probablement la véritable température de congélation à quelques centièmes près.

TABLEAU LIX. — *Acide sulfurique.*

M	M_9	t tab.	D Moyenne LVIII	(E) « Etat d'agitation »	$\frac{(E)}{M_9}$	$\frac{D}{(E)}$
0,62	1,662	+ 2°,18	1°,82	0°,21	0,126	8,67
1,24	3,359	+ 0,60	3,40	0,44	0,131	7,73
2,48	6,861	— 1,92	5,92	1,09	0,159	5,43
3,71	10,486	— 5,02	9,02	1,34	0,128	6,73
7,43	22,472	— 13,72	17,72	2,75	0,122	6,44

On voit que le rapport $\frac{E}{M}$ (tableau LVII) est *croissant*, et le rapport $\frac{E}{M_9}$ à peu près constant. M. Rüdorff a admis dans les dissolutions d'acide sulfurique l'existence de l'hydrate $H^2SO^4,9H^2O$.

D'un autre côté, le rapport $\frac{D}{M}$ est *décroissant* (tableau LVIII).

Je ne saurais trouver d'autre explication de ces faits que la suivante. La dissolution d'acide sulfurique contiendrait un mélange de deux combinaisons dont les proportions relatives varieraient avec la concentration ; pour celle de ces combinaisons qui préexisterait essentiellement dans les dissolutions peu concentrées, la valeur du rapport $\frac{H_n^{(d)}}{H_n^{(e)}}$ serait plus grande que pour l'autre des deux combinaisons, qui préexisterait surtout dans les dissolutions concentrées. — On pourrait supposer, par exemple, que la dissolution peu concentrée contient une combinaison pour laquelle $\frac{H_n^{(d)}}{H_n^{(e)}} = 7$ ou 11 environ (comme pour les sulfates de potasse ou de

cuivre), et la dissolution concentrée, une combinaison pour laquelle $\frac{H_n^{(d)}}{H_n^{(e)}} = 4$ environ (comme pour les chlorures de sodium et de calcium, et la potasse caustique). A mesure que M croîtrait, le rapport $\frac{D}{E}$ devrait passer par une série de valeurs comprises entre 11 ou 7 (environ) et 4; (comp. colonne $\frac{D}{E}$ tab. LIX).

En considérant la courbe des E et celle des t comme droites entre les abscisses $M = 1,24$ et $3,71$ on trouve, avec les données du tab. LIX

$$\mu = 1,78$$

$$\tau = -0^{\circ},63.$$

Acides chlorhydrique, iodhydrique et azotique.

En désignant par M la proportion, pour 100 d'eau, des combinaisons HCl; HI et HNO^3, on trouve, d'après les expériences de M. Rüdorff, que le rapport $\frac{E}{M_6}$ pour l'acide chlorhydrique, le rapport $\frac{E}{M_4}$ pour l'acide iodhydrique, et le rapport $\frac{E}{M_{4\frac{1}{2}}}$ pour l'acide azotique, sont à peu près constants [86]. M. Rüdorff a conclu à l'existence, dans les dissolutions, des combinaisons $HCl,6H^2O$; $HI,4H^2O$ et $2(HNO^3),9H^2O$. Il est probable qu'avec des expériences sur le maximum, on arriverait, pour l'acide azotique du moins, à d'autres conclusions.

---

[86] Les résultats numériques des expériences en question se trouvent: Poggend. Ann., t. 116, pp. 66 et 67.

XI

Abaissement du point de congélation de dissolutions contenant un mélange de deux sels neutres.

Blagden a fait plusieurs expériences sur la température de congélation de dissolutions saturées d'un sel, auxquelles il ajoutait un autre sel en proportions variables. Il a trouvé que le point de congélation de la dissolution du mélange est inférieur au point de congélation de la dissolution saturée de chaque sel séparément; il en a conclu que, *pour les mélanges réfrigérants, il y a avantage à employer deux sels à la fois*, et il a confirmé cette conclusion par des expériences directes.

Blagden a recherché aussi l'abaissement du point de congélation produit par des mélanges de chlorures de sodium et d'ammonium dans des dissolutions non saturées. Voici ses résultats, comparés aux sommes des abaissements produits par chaque sel séparément, calculées d'après les tableaux X et XV.

1er mélange.

Chlorure d'ammonium M = 10 ; E (observé, tab. XV)	=	6°,65
Chlorure de sodium ... M = 6,67 ; E (calculé, tab. X)	=	3 ,9
Somme		10 ,55
Mélange; E (observé, par Blagden)[87]	=	10°,7

2nd mélange.

Chlorure d'ammonium M = 10 ; E (observé, tab. XV)	=	6, 65
Chlorure de sodium ... M = 10 ; E (observé, tab. X)	=	6, 1
Somme		12°,75
Mélange; E (observé, par Blagden)[88]	=	12°,65

[87] Température de congélation + 12°3/4 F = — 10°,7C.

[88] Température de congélation + 9°1/4 F = — 12°,65C.

On voit que l'abaissement du point de congélation de la dissolution du mélange est sensiblement égal à la *somme* des abaissements produits par chaque sel isolément.

J'ai obtenu des résultats analogues avec d'autres mélanges. Je ne cite que l'expérience suivante, dans laquelle la dissolution de chaque sel a été préparée séparément, et son point de congélation observé directement avant de mélanger les dissolutions :

Chlorure d'ammonium $M = \frac{20,00}{2}$; E (calculé, tab. XV) = 6°,65

Azotate de soude..... $M = \frac{31,78}{2}$; E (calculé, tab. XLIV) = 5 ,5

Somme 12°,15

Chlorure d'ammonium M = 20,00 ; E (observé)..... = 13°,65
Azotate de soude..... M = 31,78 ; E (observé)..... = 10°,2

Moyenne 11°,925

Mélange ; E (observé) = 11°,75

L'abaissement du mélange est inférieur à l'abaissement calculé ; il est aussi un peu inférieur à la moyenne des abaissements observés pour les dissolutions séparées.

J'ai préparé deux dissolutions contenant, l'une un mélange de chlorure de potassium et de carbonate de soude, l'autre un mélange de chlorure de sodium et de carbonate de potasse — en quantités proportionnelles aux *équivalents* de ces sels. L'abaissement du point de congélation de chacune de ces dissolutions a été observé directement, puis comparé à la somme des abaissements qu'auraient produits, d'après le calcul, chacun des sels isoléments.

1er mélange.

Chlorure de potassium M = 10,19 ; E (calculé, tab. III) = 4°,64
Carbonate de soude . . M = 7,25 ; E (calculé, tab. XLVII) = 2 ,85

Somme 17,44 Somme 7°,22

Mélange M = 17,44 ; E (observé) = 7°,5

2nd mélange.

Chlorure de sodium M = 8,00; E (calculé, tab. X) = 4°,82
Carbonate de potasse M = 9,44; E (calculé, tab. XXVI) = 3 ,02

Somme 17,44 Somme 7°,84

Mélange M = 17,44 ; E (observé) = 7°,6

Moyenne des abaissements *calculés*, pour les deux mélanges : 7°,53

Moyenne des abaissements *observés*, pour les deux mélanges : 7°,55

Les abaisements observés diffèrent peu de la *somme* des abaissements calculés pour chacun des sels isolément. L'abaissement observé est un peu *plus grand* que l'abaissement calculé pour le premier mélange, et un peu *plus petit* que l'abaissement calculé pour le second mélange. Les moyennes des abaissements observés et calculés sont sensiblement égales.

Cette expérience indique que les deux dissolutions préparées, l'une avec du *chlorure de potassium et du carbonate de soude*, l'autre avec du *chlorure de sodium et du carbonate de potasse*, en *proportions équivalentes*, ont *la même constitution chimique;* mais elle ne donne aucun renseignement précis sur le *mode de groupement* des divers éléments dans la dissolution.

M. Rüdorff a mesuré l'abaissement du point de congélation de la dissolution d'un sel double, le *chlorure de cuivre et d'ammonium* $2NH^4Cl,CuCl^2,2H^2O$. Les résultats de ces observations sont dans le tableau LX. La première et la deuxième colonne contiennent les proportions de NH^4Cl et de $CuCl^2$ pour 100 d'eau; la troisième colonne contient la proportion de sel double *(anhydre)* $2NH^4Cl,CuCl^2$;[89] dans la quatrième et la cinquième colonne sont les abaissements du point de congélation que produiraient séparément les sels NH^4Cl et $CuCl^2$, calculés d'après les tableaux XIV et Ier ; dans la sixième colonne sont les abaissements calculés pour un mélange des deux sels;— ce sont les sommes des abaissements de la quatrième et de la cinquième colonne ; dans la septième colonne sont les abaissements produits par le sel double, tels qu'ils ont été observés par M. Rüdorff.

---

[89] Les chiffres de la troisième colonne sont les sommes de ceux des deux premières.

TABLEAU LX (Rüdorff). — *Chlorure de cuivre et d'ammonium.*

M NH^4Cl	M $CuCl^2$	M $2NH^4Cl,CuCl^2$	E NH^4Cl (tabl. XIV)	E $CuCl^2$ (tabl. I)	E $2NH^4Cl,CuCl^2$ calculé	E $2NH^4Cl,CuCl^2$ observé
2,40	3,02	5,42	1°,56	1°,09	2°,65	2°,65
2,65	3,34	5,99	1,72	1,21	2,93	2,9
3,17	3,99	7,16	2,06	1,45	3,51	3,5
6,32	7,94	14,26	4,11	3,18	7,29	7,3
9,90	12,43	22,33	6,44	5,31	11,75	11,55
10,67	13,41	24,08	6,94	5,82	12,76	12,6

La comparaison de la sixième et de la septième colonne fait voir que les abaissements observés sont sensiblement les mêmes que les abaissements calculés. On ne peut donc savoir, d'après les expériences sur la congélation, si, dans la dissolution de chlorure double de cuivre et d'ammonium, les chlorures de cuivre et d'ammonium sont combinés ou simplement mélangés.

Dans la plupart des exemples que nous venons de citer, on ne peut douter que les sels mélangés dans les dissolutions n'agissent chimiquement l'un sur l'autre; néanmoins, chaque sel abaisse le point de congélation à peu près comme s'il était seul dans la dissolution. Il paraît certain que si les substances mélangées n'exerçaient aucune action chimique réciproque, l'abaissement du point de congélation de la dissolution du mélange serait rigoureusement la somme des abaissements produits par chaque substance isolément. — Ceci justifie l'hypothèse que nous avons faite au §VI, à savoir que, lorsqu'une dissolution contient un mélange de deux hydrates d'un même sel, chaque hydrate abaisse le point de congélation de la même quantité qu'il l'abaisserait s'il se trouvait seul dans la dissolution.

XII

Constitution chimique de quelques dissolutions salines, d'après les expériences sur la tension de leur vapeur.

Les expériences de M. Wüllner sur la diminution de la force élastique de la vapeur d'eau émise par les dissolutions salines [90] ont été faites à des températures comprises entre 20° et 100° environ. Les résultats qui nous intéressent plus particulièrement sont les suivants.

En désignant par V la diminution de la force élastique de la vapeur, et par M la proportion de sel anhydre pour 100 d'eau, il résulte des expériences de M. Wüllner que, pour chaque température, le rapport $\frac{V}{M}$ a une valeur sensiblement *constante* pour certaines substances, *croissante* pour d'autres. M. Wüllner en a conclu que les premières préexistent dans les dissolutions à l'état anhydre, les dernières à l'état hydraté. Pour celles-ci, il a calculé le nombre r d'atomes d'eau d'hydratation qu'il faut supposer

---

[90] Poggend. Ann., t. 103, p. 529; t. 105, p. 85; t. 110, p. 387.

combinés avec le sel anhydre, pour qu'en désignant par M_r la proportion de cet hydrate pour 100 d'eau, on obtienne un rapport $\frac{V}{M_r}$ qui, pour chaque température, soit constant pour toutes les valeurs de M_r.

D'après ces expériences, les sels suivants préexisteraient en dissolution à l'état *anhydre* (entre 20° et 100° environ) :

Chlorure de potassium, KCl.*
Chlorure de sodium, NaCl.**
Azotate de potasse, KNO^3.*
Azotate de soude, $NaNO^3$.*
Azotate de chaux, $Ca(NO^3)^2$.
Sulfate de potasse, K^2SO^4.*
Sulfate de soude, Na^2SO^4.
Sulfate de cuivre, $CuSO^4$.
Sulfate de nickel, $NiSO^4$.
Phosphate de soude, Na^2HPhO^4.

Les substances qui, d'après les expériences de M. Wüllner, préexisteraient en dissolution à l'état hydraté, sont les suivantes:

Chlorure de calcium, $CaCl^2,6H^2O$**.
Potasse caustique, $KHO,2H^2O$.**
Soude caustique, $2(NaHO),3H^2O$**.

Dans ces deux listes, j'ai marqué d'*un* astérisque les formules des substances pour lesquelles les conclusions de M. Wüllner sont les *mêmes* que celles que j'ai déduites des expériences sur la congélation et le maximum de densité, — et de *deux* astérisques, celles pour lesquelles les conclusions de M. W. sont *compatibles* avec celles déduites des expériences sur la congélation et le maximum.

Pour ces dernières, le nombre d'atomes d'eau admis par M. Wüllner est inférieur à celui que j'ai supposé en combinaison avec les substances à la température de la congélation de leurs

dissolutions. Ceci est non seulement possible, mais probable, à cause de la différence de température.

M. Wüllner a mesuré la tension de la vapeur de trois dissolutions de chlorure de calcium : M = 7,5 ; = 15 ; = 30. Il a trouvé que le rapport $\frac{V}{M}$ croît avec M, mais que le rapport $\frac{V}{M_6}$ est constant, et il en a conclu que le chlorure de calcium préexiste en dissolution à l'état de $CaCl^2,6H^2O$ (ce qui est la composition des cristaux de ce sel qui se forment à la température ordinaire). Une circonstance seulement l'a fait hésiter : c'est que la dissolution saturée de chlorure de calcium à 35° environ et au-dessus, *contient moins de 6 atomes d'eau pour chaque atome de chlorure de calcium anhydre, y compris toute l'eau de la dissolution.* Il est donc impossible que, dans ces dissolutions saturées, *tout* le sel se trouve combiné avec 6 atomes d'eau. — La chose s'explique parfaitement par la théorie de la dissociation. L'existence du sel $CaCl^2$, $6H^2O$ dans les dissolutions employées par M. Wüllner est très possible, même à 100°, parce que ces dissolutions étaient très peu concentrées. S'il avait employé des dissolutions plus concentrées, il aurait sans doute trouvé $\frac{V}{M_6}$ décroissant.

Les conclusions de M. Wüllner par rapport à la constitution des dissolutions des *sulfates de cuivre et de soude* ne concordent ni avec les résultats déduits des expériences sur la congélation et le maximum, ni avec l'ensemble de nos connaissances sur les propriétés de ces sels.

Dans la dissolutiou de sulfate de cuivre, aux environs de 0°, j'ai admis l'existence de l'hydrate $CuSO^4,5H^2O$, parce que j'ai trouvé le rapport $\frac{E}{M_5}$ constant, et que les cristaux ordinaires de sulfate de cuivre ont cette même composition. M. Wüllner au contraire a supposé que ce sel préexiste en dissolution à l'état *anhydre.*

Les faits suivants suffisent pour montrer que cette dernière hypothèse est peu vraisemblable: la couleur des cristaux de $CuSO^4,5H^2O$ est *bleue*; c'est aussi la couleur de la dissolution même chauffée jusqu'à 100° ; le sulfate de cuivre anhydre est *blanc.* — Le sulfate de cuivre anhydre attire l'humidité avec une avidité telle qu'on a pu l'employer pour déshydrater l'alcool. — Enfin, les cristaux de $CuSO^4,5H^2O$ ne perdent leur cinquième atome d'eau qu'au-dessus de 200°, et le sel anhydre s'échauffe fortement au contact de l'eau, même à des températures élevées.

Ce qui me semble probable, c'est qu'aux températures des expériences de M. Wüllner, le sulfate de cuivre en dissolution subit une décomposition partielle analogue à celle du sulfate de zinc et du sulfate ferreux observée par M. Mulder [91].

Les expériences de M. Wüllner sur la dissolution de sulfate de soude ont été faites à différentes températures comprises entre 26°,3 et 100°,6. A toutes ces températures, il a trouvé, pour $M = 5$; $= 10$; $= 15$; $= 20$; $= 25$, que $\frac{V}{M}$ est sensiblement constant, et il en a conclu que le sulfate de soude préexiste en dissolution à l'état *anhydre*, au-dessus comme au-dessous de 33°C.

Si l'on compare entre elles les données de M. Wüllner pour les dissolutions $M = 5$ et $M = 25$, on remarque que la valeur de $\frac{V}{M}$, telle qu'on la déduit de ces données, est presque constamment plus petite pour la dissolution $M = 25$ que pour la dissolution $M = 5$, du moins jusque vers 50°. Le rapport $\frac{V}{M}$ n'est donc pas rigoureusement constant, mais il paraît diminuer un peu à mesure que la dissolution se concentre. — Dans la deuxième et la troisième colonne du tableau suivant sont les valeurs de $\frac{V}{M}$ déduites des huit premières observations de M. Wüllner sur les dissolutions de sulfate de soude $M = 5$ et $M = 25$; [92] dans la première colonne sont les températures des expériences, et dans la quatrième, les différences entre les deux valeurs de $\frac{V}{M}$.

---

[91] M. Wüllner n'a pas publié le détail de ses expériences sur la dissolution de sulfate de cuivre.

[92] Poggend. Ann., t. 103, p. 543.

TEMPÉRATURE	$\frac{V}{M}$		DIFFÉRENCE
	M = 5	M = 25	
28°,7	0,118 mm	0,095 mm	−0,023
32,2	0,138	0,111	−0,027
35,7	0,148	0,129	−0,019
39,5	0,156	0,158	+0,002
42,7	0,176	0,164	−0,012
44,7	0,216	0,193	−0,023
47,2	0,220	0,196	−0,024
47,6	0,236	0,214	−0,022

Au delà de 50°, les différences sont tantôt positives, tantôt négatives; mais la somme des différences négatives dépasse de beaucoup la somme des différences positives.

Il va sans dire qu'on ne saurait conclure de ce qui précède que le rapport $\frac{V}{M}$ est réellement *décroissant* pour le sulfate de soude, d'autant plus qu'on retrouve la même particularité pour d'autres sels, — l'azotate de potasse, par exemple — pour lesquels il n'y a pas de raison suffisante pour supposer qu'ils sont partiellement décomposés par l'action du dissolvant, ou qu'ils préexistent en dissolution à l'état hydraté. [93].

---

[93] Parmi les sources d'erreur dans ses expériences, M. Wüllner signale les deux suivantes : malgré les soins pris pour chasser l'air de l'eau et des dissolutions salines, il en est presque toujours resté plus dans l'eau que dans les dissolutions. Cela a pour effet d'augmenter V pour toutes les dissolutions, et il peut en résulter que $\frac{V}{M}$ paraisse décroissant, quand, pour les valeurs réelles de V, il serait constant. — D'un autre côté, les dissolutions contenaient d'autant moins d'air qu'elles étaient plus concentrées, ce qui tend à faire paraître $\frac{V}{M}$ croissant.

D'après les expériences sur la congélation et le maximum de densité, il est certain que, pour le sulfate de soude, les rapports $\frac{E}{M}$ et $\frac{D}{M}$ décroissent avec M croissant. J'ai d'abord cherché à expliquer ce fait en supposant que les dissolutions contenaient un mélange de deux hydrates ; mais dans ce cas il faudrait admettre — contrairement à ce que nous avons trouvé pour un grand nombre de sels — que les abaissements atomiques du point de congélation ont des valeurs très différentes pour les différents degrès d'hydratation. En outre, pour les azotates de soude et d'ammonium, le rapport $\frac{E}{M}$ est aussi décroissant, et l'on ne connaît pas d'hydrate de ces sels à l'état solide. — Pour expliquer le cas de $\frac{E}{M}$ décroissant, j'ai donc eu recours à une autre hyothèse, à savoir que ce sont les sels mêmes qui sont décomposés, du moins partiellement, par l'action de l'eau, comme le sont les sels de bismuth, et, d'après les expériences de M. Mülder, le sulfate de zinc et le sulfate ferreux. Quelque opinion que l'on puisse avoir sur la valeur de cette hypothèse, je crois qu'elle paraîtra moins improbable, au point de vue chimique, que celle sur la préexistence en dissolution aqueuse des sulfates de soude et de cuivre à l'état *anhydre*.

M. Wüllner a calculé pour les dissolutions sur lesquelles il a expérimenté, une relation entre la température et la diminution de la tension de la vapeur, relation de la forme suivante

$$h^{(v)} = aT \pm bT^2,$$

dans laquelle a et b sont des coefficients, T la tension de la vapeur d'eau pure, et $h^{(v)}$ la diminution de cette tension produite par 1 partie de sel dissous dans 100 parties d'eau. Pour deux sels seulement — le chlorure de sodium et le sulfate de soude — le coefficient $b = 0$. On ne peut donc trouver de relation entre les poids atomiques des sels et les coefficients $h^{(v)}$, analogue à celle que nous avons trouvée entre les poids atomiques et les coefficients d'abaissement $h^{(e)}$ et $h^{(d)}$.

M. Wüllner a trouvé que la diminution de la force élastique de la vapeur émise par les dissolutions contenant un mélange de deux sels, est tantôt plus grande, tantôt plus petite que la somme des diminutions produites par chaque sel séparément. Cela a même

lieu quand les sels mélangés ont même acide ou même base. — Sous ce rapport, il n'y a donc pas d'analogie avec l'abaissement du point de congélation (Comp. § XI). M. E. Gerland, en continuant les expériences de M. Wüllner [91], a trouvé que, lorsqu'une dissolution contient un mélange de deux sels en *proportions équivalentes*, la diminution de la tension de la vapeur est la même, quel qu'ait été le groupement des bases et des acides avant la dissolution des sels. Ainsi un équivalent de *sulfate de potasse* mélangé à un équivalent de *chlorure de sodium* diminue la tension de la même quantité qu'un équivalent de *sulfate de soude* mélangé à un équivalent de *chlorure de potassium*.

XIII

Résumé et conclusions.

La méthode propre à rechercher la constitution chimique des dissolutions salines, méthode basée sur la connaissance de leurs températures de congélation et de maximum de densité, que nous avons développée au § VI et appliquée aux §§ IX et X, — repose sur deux hypotèses fondamentales.

La première de ces hypothèses est que *la combinaison des sels avec de l'eau d'hydratation et la décomposition de ces hydrates salins dans les dissolutions aqueuses, suivent une marche analogue à celle de la dissociation des hydrates solides dans un espace limité contenant de la vapeur d'eau.* — Cette théorie a été développée au § IV.

La seconde hypothèse fondamentale est que *l'abaissement du point de congélation d'une dissolution saline au-dessous de 0°C, et l'abaissement de la température de son maximum de densité au-dessous de celle du maximum pour l'eau pure, sont l'un et l'autre proportionnels au poids du sel (anhydre ou hydraté) dissous dans une quantité constante d'eau.*

---

[91] Poggend. Ann., t. 124, p. 179.

Des résultats obtenus par l'application de la méthode dans les §§ IX et X, il me paraît découler les trois règles suivantes :

1° Lorsque, pour les dissolutions d'un même sel, les rapports $\frac{E}{M}$ et $\frac{D}{M}$ [95] sont l'un et l'autre *constants* entre certaines limites déterminées de température et de concentration, on peut en conclure que, entre les dites limites, le sel préexiste dans les dissolutions à l'état *anhydre*.

2° Si les rapports $\frac{E}{M}$ et $\frac{D}{M}$ sont *croissants* avec M croissant, cela tient à ce que le sel dans les dissolutions a formé au moins *une* combinaison aux dépens du dissolvant. Les dissolutions contiennent alors un seul hydrate du sel, ou bien un mélange de deux hydrates ; ou bien peut-être, dans certains cas, le sel lui-même a été décomposé, du moins partiellement, par l'action du dissolvant. — Lorsque, entre certaines limites déterminées de température et de concentration, les dissolutions ne contiennent qu'un seul hydrate du sel, on peut reconnaître ce cas, et calculer le nombre d'atomes d'eau que contient l'hydrate, à l'aide de la formule (III,1), (§ VI).

3° Lorsque les rapports $\frac{E}{M}$ et $\frac{D}{M}$ sont *décroissants*, cela tient, en général, à ce que le sel dans les dissolutions a lui-même été altéré par l'action du dissolvant. Peut-être, dans certains cas, les dissolutions contiennent-elles seulement un mélange de deux hydrates du sel.

Le tableau LXI résume une partie des résultats obtenus dans les §§ IX et X :

Dans la première colonne sont les noms des substances.

Dans la deuxième colonne sont les formules chimiques des sels anhydres ou hydratés, supposés préexistant dans les dissolutions ; — lorsque ces états d'hydratation ne sont pas connus à l'état solide, les formules sont marquées d'un astérisque.

---

[95] Je rappelle que M désigne le poids de sel *anhydre* dissous dans 100 parties d'eau, E l'abaissement du point de congélation, et D l'abaissement du maximum de densité.

Dans les troisième et quatrième colonnes sont les poids atomiques A et (A + 18n) des sels anhydres et hydratés. [96]

Dans les cinquièmes et sixième colonnes sont les *coefficients d'abaissement* $h_n^{(e)}$ et les *abaissements atomiques* $H_n^{(e)}$ [97] du point de congélation. — Les abaissements atomiques calculés par les formules (V) et (VI) § VI sont précédés des signes $\overline{\overline{>}}$ et $\overline{\overline{<}}$.

(Voir le tab. LXI à la page suivante).

On voit que les substances faisant partie d'un même groupe chimique ont *à peu près le même abaissement atomique du point de congélation.* — Il est très difficile d'apprécier jusqu'à quel point les chiffres consignés dans le tableau LXI sont exacts ; je crois cependant que l'abaissement atomique, pour les chlorure, bromure et iodure de potassium, *augmente un peu avec le poids atomique du sel.*

La valeur moyenne de l'abaissement atomique, pour le groupe des *chlorures, bromures et iodures alcalins*, est à peu près 34,5. — Certains de ces sels — les chlorure, bromure et iodure de potassium, préexistent en dissolution à l'état anhydre ; d'autres — les chlorure, bromure et iodure de sodium, s'y trouvent à l'état hydraté ; pour tous l'abaissement atomique est cependant sensiblement le même. Il suit de là que *les abaissements atomiques du point de congélation qui correspondent aux différents états d'hydratation d'un même sel, doivent être approximativement égaux entre eux.* — D'après la théorie (§VI), l'abaissement atomique augmente avec le nombre d'atomes d'eau d'hydratation, ou bien il est le même pour tous les hydrates.

L'abaissement atomique pour la potasse et la soude caustiques doit être sensiblement le même que pour le groupe des chlorures, bromures et iodures alcalins [98] ; pour l'ammoniaque, il est beaucoup plus petit.

---

[96] n désigne le nombre d'atomes d'eau d'hydratation.

[97] J'ai appelé *coefficient d'abaissement* et *abaissement atomique* les nombres proportionnels aux abaissements produits par *1 partie en poids* et par *1 atome* de la substance dissoute dans 100 parties d'eau.

[98] On sait que dans ces dernières années, Schœnbein a cherché à faire revivre l'idée des anciens chimistes, d'après laquelle le chlore, le brome et le iode seraient des composés oxygénés, et qu'il leur a attribué une constitution chimique semblable à celle du bioxyde d'hydrogène. Dans ce cas la potasse et la soude caustiques auraient une constitution chimique analogue à celle des chlorures, bromures et iodures alcalins.

TABLEAU LXI. — *Abaissements atomiques du point de congélation.*

NOMS DES SUBSTANCES.	FORMULES chimiques	POIDS ATOMIQUES		Coefficients d'abaissement	ABAISSEMENTS atomiques
		A	A+18n	$h_n^{(e)}$	$H_n^{(e)} = h_n^{(e)} \times (A+18n)$
Chlorure de potassium . . .	KCl	74,6	»	0,451	33,6
Bromure de potassium . . .	KBr	119,1	»	0,292	34,8
Iodure de potassium.	KI	166,0	»	0,212	35,2
Chlorure de sodium	$NaCl,2H^2O$	58,5	94,5	»	$\leqq 33,8$
	$NaCl,3H^2O$ *	58,5	112,5	»	$\geqq 31,4$
Bromure de sodium	$NaBr,3H^2O$ *	103,0	157,0	0,216	33,9
Iodure de sodium	$NaI,3H^2O$ *	149,9	203,9	0,170	34,7
Chlorure d'ammonium. . . .	NH^4Cl	53,5	»	»	$\leqq 34,8$
Potasse caustique	$KHO,2H^2O$	56	92	»	$\leqq 33,9$
Soude caustique.	$NaHO,1\frac{1}{2}H^2O$	40	57	»	$\leqq 34,1$

Ammoniaque	$(NH^4)HO$ *	35	—	0,542	19,0
Chlorure de baryum.	$BaCl^2,15H^2O$*	208,2	478,2	»	$\geqq$ 43,4
Chlorure de strontium. . . .	$SrCl^2,15H^2O$*	158,5	428,5	»	$\geqq$ 44,7
Chlorure de calcium.	$CaCl^2,15H^2O$*	111	381	0,1135	43,2
Chlorure cuivrique.	$CüCl^3,12H^2O$*	134,5	350,5	0,127	44,5
Chlorure manganeux.	$MnCl^2,12H^2O$*	126,2	342,2	0,138	47,2
Azotate de potasse.	KNO^3	101	»	0,267	27,0
Azotate de soude	$NaNO^3$	85	»	0,310	26,4
Carbonate de potasse	$K^2CO^3,6H^2O$*	138	246	0,161	39,6
Chromate de potasse	K^2CrO^4	194,5	»	0,196	38,1
Sulfate de potasse.	K^2SO^4	174	»	0,201 à 0,224	35,0 à 39,0
Sulfate d'ammonium	$(NH^4)^2SO^4$	132	»	0,276	36,4
Sulfate ferreux	$FeSO^4,7H^2O$	152	278	0,055	15,3
Sulfate de zinc	$ZnSO^4,7H^2O$	161	287	0,055	15,8
Sulfate de magnésie	$MgSO^4,7H^2O$	60	246	0,073	18,0
Sulfate de cuivre	$CuSO^4,5H^2O$	159,5	249,5	0,070	17,5

Les *chlorures alcalino-terreux* (et sans doute aussi les bromures et les iodures) doivent avoir, à peu près, le même abaissement atomique. Il est presque d'un quart plus élevé que pour les chlorures alcalins. — A ce groupe paraît se rattacher le *chlorure cuivrique*, et, peut-être, le *chlorure manganeux*.

Les *azotates de potasse et de soude* forment un troisième groupe, et les isomorphes K^2CrO^4; K^2SO^4 et $(NH^4)^2SO^4$ un quatrième; à ce dernier se rattache peut-être le *carbonate de potasse*. — Un cinquième groupe est formé par les *sulfates magnésiens* ; l'abaissement est cependant un peu plus élevé pour les sulfates de magnésie et de cuivre que pour le sulfate de zinc et le sulfate ferreux.

La disposition du tableau LXII, contenant les coefficients d'abaissement et les abaissements atomiques du maximum de densité, est la même que celle du tableau LXI.

On voit, d'après le tableau LXII, que l'abaissement atomique du maximum doit être à peu près le même pour le *chlorure de sodium* et la *potasse caustique*. Les abaissements atomiques du maximum sont aussi sensiblement égaux pour les *carbonate* et *sulfate de potasse*.

D'après les valeurs de l'abaissement atomique du maximum pour le chlorure de sodium (tab. LXII), et par analogie avec ce que nous avons trouvé pour l'abaissement atomique du point de congélation, nous pouvons conclure que *les abaissements atomiques de la température du maximum de densité qui correspondent aux différents états d'hydratation d'un même sel, doivent être approximativement égaux entre eux.* —

En désignant d'une manière générale par $H_n^{(d)}$ et $H_n^{(e)}$ les abaissements atomiques du maximum et du point de congélation pour un hydrate contenant n atomes d'eau ($n = 0$ si la substance est anhydre), nous pouvons conclure de ce qui précède que, *pour un seul et même sel, le rapport des abaissements atomiques* $\frac{H_n^{(d)}}{H_n^{(e)}}$ *a toujours la même valeur, quel que soit l'état d'hydratation du sel* (c'est-à-dire, quelle que soit la valeur de n). Cette loi est probablement rigoureusement exacte ; en tout cas elle doit l'être très approximativement.

TABLEAU LXII. — *Abaissements atomiques de la température du maximum de densité.*

NOMS DES SUBSTANCES	FORMULES chimiques.	POIDS atomiques. $(A + 18n)$	COEFFICIENTS d'abaissement $h_n^{(d)}$	ABAISSEMENTS atomiques $H_n^{(d)} = h_n^{(d)} \times (A+18n)$
Chlorure de sodium . . .	$NaCl,2H^2O$	94,5	—	$\leqq$ 130,6 à 142,3
	$NaCl,3H^2O$ *	112,5	—	$\leqq$ 139,7 à 146,7
Potasse caustique	$KHO,2H^2O$	92	—	$\leqq$ 142
Chlorure de calcium . . .	$CaCl^2,15H^2O$ *	381	0,46	175
Carbonate de potasse . .	$K^2CO^3,6H^2O$ *	246	1,167	287
Sulfate de potasse	K^2SO^4	174	1,679	292
Sulfate de cuivre	$CuSO^4,5H^2O$	249,5	0,795	198

Les expériences de Despretz nous ont fourni, pour les dissolutions de neuf substances, des données sur la variation de la température de leur maximum de densité comme fonction de leur concentration. La comparaison de ces données avec celles sur l'abaissement du point de congélation fait voir que, pour toutes ces substances, une même quantité de matière ajoutée à l'eau abaisse la température du maximum de densité d'un nombre de degrés beaucoup plus grand qu'elle n'abaisse le point de congélation. Il résulte de cette comparaison qu'il doit exister une certaine dissolution de chacune de ces substances, de concentration telle que la température de son maximum de densité est la *même* que celle de sa congélation.

J'ai désigné précédemment par μ la proportion de substance anhydre, et par τ la température de congélation et du maximum de densité de cette dissolution. Lorsque la quantité μ de substance anhydre peut-être dissoute dans 100 parties d'eau à la température τ, sans subir d'autre altération chimique qu'un changement dans son état d'hydratation, il doit évidemment exister entre le rapport $\frac{H_n^{(d)}}{H_n^{(e)}}$ et τ la relation suivante (dans laquelle θ représente la température du maximum de densité de l'eau pure)

$$\frac{H_n^{(d)}}{H_n^{(e)}} = \frac{\tau - \theta}{\tau}.$$

Dans le tableau LXIII sont résumées les valeurs de μ, de τ et de $\frac{H_n^{(d)}}{H_n^{(e)}}$ que nous avons calculées aux §§ IX et X. Quant aux sulfate et carbonate de soude et à l'acide sulfurique, nous avons dû admettre que ces substances sont chimiquement altérées par l'action du dissolvant, ce qui ne nous a pas permis de calculer $\frac{H_n^{(d)}}{H_n^{(e)}}$.

TABLEAU LXIII. — *Rapport entre les abaissements atomiques.*

NOMS DES SUBSTANCES.	FORMULES chimiques.	POIDS atomiques	μ	τ	$\frac{H_n^{(d)}}{H_n^{(e)}}$
Chlorure de calcium	$CaCl^2$	111	3,00	$-1^\circ,31 = -0^\circ,32\frac{3}{4} \times 4$	4,05
Chlorure de sodium	NaCl	58,5	2,32	$-1,32 = -0,33 \times 4$	4,03
Potasse caustique	KHO	56	2,04	$-1,30 = -0,32\frac{1}{2} \times 4$	4,08
Carbonate de potasse. . . .	K^2CO^3	138	2,17	$-0,64 = -0,32 \times 2$	7,25
Sulfate de potasse	K^2SO^4	174	2,7 à 2,77	$-0,55 = -0,27\frac{1}{2} \times 2$ $-0,62 = -0,31 \times 2$	8,34 à 7,5
Sulfate de cuivre.	$CuSO^4$	159,5	3,49	$-0,39 = -0,39 \times 1$	11,3
Carbonate de soude	Na^2CO^3	106	1,55	$-0,60 = -0,30 \times 2$	—
Acide sulfurique monohydraté	H^2SO^4	98	1,78	$-0,63 = -0,31\frac{1}{2} \times 2$	—
Sulfate de soude	Na^2SO^4	142	2,04	$-0,57 = -0,28\frac{1}{2} \times 2$	—

En consultant le tableau LXIII, on voit que pour un premier groupe de substances (*chlorures de calcium* et *de sodium*, et *potasse caustique*), les températures τ et les rapports $\frac{H_n^{(d)}}{H_n^{(e)}}$ sont sensiblement les mêmes. — On peut admettre comme moyenne $\frac{H_n^{(d)}}{H_n^{(e)}} = 4{,}0$, d'où $\tau = -1^\circ{,}33\frac{1}{3}$. Pour un deuxième groupe (*carbonate* et *sulfate de potasse*), la température τ est environ de moitié moins éloignée de 0°, et le rapport $\frac{H_n^{(d)}}{H_n^{(e)}}$ environ deux fois plus grand que pour le premier groupe [99]. — Enfin, pour le *sulfate de cuivre*, la température τ est 3 ou 4 fois moins éloignée de 0°, et le rapport $\frac{H_n^{(d)}}{H_n^{(e)}}$ est environ 3 fois plus grand que pour le premier groupe.

Evidemment il y a ici quelque relation simple. Ou bien, *le rapport des abaissements atomiques* $\frac{H_n^{(d)}}{H_n^{(e)}}$ *est 2 fois plus grand pour le 2e groupe, et 3 fois plus grand pour le 3e que pour le 1er*; ou bien, *l'abaissement du point de congélation de la dissolution qui se congèle à la température de son maximum de densité* (τ), *est 2 fois plus petit pour le 2e groupe, et 3 ou 4 fois plus petit pour le 3e que pour le 1er*. — Ces deux relations ne peuvent pas subsister simultanément : c'est ce que montre l'équation

$$\frac{H_n^{(d)}}{H_n^{(e)}} = \frac{\tau - \theta}{\tau}.$$

---

[99] A ce 2me groupe se rattachent évidemment les *carbonate* et *sulfate de soude* et *l'acide sulfurique*.

Pour décider laquelle des deux existe réellement, il faut attendre des mesures plus exactes et plus nombreuses des températures de congélation et du maximum de densité. — [100]

Mais ce qui résulte avec certitude des données expérimentales que nous possédons déjà, c'est que, pour les *chlorures de calcium* et *de sodium* et *la potasse caustique*, l'abaissement atomique du maximum de densité est égal (ou peu s'en faut) à 4 fois l'abaissement atomique du point de congélation. Cette relation jointe à celles que nous avons déjà reconnues entre les abaissements atomiques et la constitution chimique des sels dans les dissolutions, nous autorise à conclure d'une manière générale que :

Pour tout le groupe des chlorures, bromures et iodures alcalins et alcalino-terreux, pour la potasse et la soude caustiques, et probablement pour un grand nombre d'autres substances, l'abaissement atomique de la température du maximum de densité de leurs dissolutions aqueuses est sensiblement 4 fois plus grand que l'abaissement atomique de leur point de congélation ; — celle d'entre les dissolutions de chacune de ces substances qui a son maximum de densité à la même température à laquelle elle se congèle, a, comme point de congélation et température du maximum, la température — 1°,33C. *à quelques centièmes de degré près.* [101]

Les quantités μ (tab. LXIII) n'offrent aucune particularité excepté celle d'augmenter apparemment (dans les limites d'un même groupe) avec le poids atomique de la substance en dissolution. —

Les relations entre les abaissements du point de congélation et du maximum de densité et les poids atomiques des sels, per-

---

[100] En passant en revue les calculs de τ et de $\frac{H_n^{(d)}}{H_n^{(e)}}$ que nous avons faits aux §§ IX et X, on reconnaît que les résultats numériques dont l'exactitude peut inspirer de beaucoup le plus de confiance sont ceux obtenus pour les *chlorures de sodium* et *de calcium* et le *carbonate de potasse*. D'après cela, la seconde relation serait plus probable que la première.

[101] M. Fr. Rossetti a calculé la moyenne du rapport $\frac{D}{E}$ (rapport entre les abaissements du maximum et du point de congélation) pour sept d'entre les neuf dissolutions étudiées par Despretz. Il a publié dans le mémoire que j'ai cité au § IX (*Atti del reale Istituto Veneto*, *serie terza*, t. 13, p. 1453, année 1868) le tableau suivant (j'y ai seulement remplacé la notation littérale de M. Rossetti par celle dont j'ai fait usage dans le texte) :

mettent, en l'absence d'expériences directes, *de trouver par le calcul, pour un grand nombre de sels, les coefficients d'abaissement du point de congélation et du maximum de densité de leurs dissolutions.*

NOM DE LA SUBSTANCE	Abaissement du point de congélation au-dessous de zéro. E	Abaissement du *maximum* au-dessous de + 4° C. D	Rapport entre les quantités D et E $\frac{D}{E}$	
Chlorure de sodium NaCl . .	0,640 C.	2,420	3,78	3,775
Chlorure de calcium CaCl . .	0,428	1,612	3,77	
Sulfate de potasse KO,SO^3 . .	0,227	1,698	7,47	7,485
Sulfate de soude NaO,SO^3 . .	0,304	2,274	7,48	
Ac. sulfurique monohydraté HO,SO^3	0,350	2,620	7,48	
Carbonate de soude NaO,CO^2 .	0,390	2,931	7,51	
Carbonate de potasse KO,CO^2 .	0,300	2,210	7,37	

Ce tableau a été reproduit dans les Ann. de chimie et de physique, 4me série, t. 17, p. 370, et dans Poggend. Ann. Ergænzungsband 5, S. 275. — M. Rossetti en a conclu que « le rapport entre l'abaissement moyen du *maximum* « et l'abaissement correspondant du point de congélation a une même va- « leur = 3,77 pour les chlorures, et une valeur sensiblement double = 7,48 « pour les sulfates et carbonates de potasse et de soude et pour l'acide sul- « furique monohydraté. » (Mémoire cité, p. 1456).

Les résultats numériques de M. R. sont d'une concordance frappante. Malheureusement il y a dans ses calculs trois importantes sources d'erreur, qui rendent entièrement inexacts la plus grande partie de ses résultats. Ces trois sources d'erreur sont les suivantes :

1° M. R. ne s'est pas servi pour ses calculs des données de Despretz sur la véritable température de congélation, lesquelles se trouvent dans les *Comptes-rendus*, t. 5, p. 21, et reproduites dans ce mémoire, § IX, tab. VIII, XVII, XXIV et XLVIII. A l'exception de celles sur le chlorure de sodium, (tab. VIII), qui se trouvent aussi dans le mémoire de Despretz sur le *maximum*, il ne paraît pas les avoir connues.— Il ne s'est pas servi non plus de celles de M. Rüdorff, quoiqu'il ait reproduit les principales à la page 1423 de son propre mémoire. Ce sont les données de Despretz sur la température de congélation *à l'état d'agitation* (comp. ce qui en a été dit au § I,) qui se trouvent *Ann. de chimie et de physique*, t. 70, p. 61 et suiv., qui ont servi de base aux calculs de M. R. Or Despretz dit expressément qu'on ne peut trouver *aucune relation régulière* entre l'abaissement de la température de congélation « à l'état d'agitation » et la quantité de matière ajoutée à l'eau, attendu que cet abaissement « *varie souvent de plusieurs degrés.* » (Compt.

Ainsi, les *chlorures de rubidium* et de *césium*, par exemple, cristallisent, comme le chlorure de potassium, sans eau d'hydratation ; il est très probable aussi que, comme le chlorure de potassium, ces sels préexistent en dissolution à l'état anhydre. En admettant (d'après le tab. LXI) le chiffre 34,5 comme valeur moyenne de l'abaissement atomique du point de congélation pour les chlorures alcalins, on trouve, pour le *chlorure de rubidium* (121 poids atomique de RbCl),

$$h^{(e)} = \frac{34,5}{121} = 0,285$$

$$h^{(d)} = 0,285 \times 4 = 1,140,$$

et pour le *chlorure de césium* (168,5 poids atomique de CsCl),

---

Rend., t. 5, p. 21). — Pour le chlorure de sodium, M. R. s'est servi seulement des données déduites de ses propres expériences (§ IX, tab. XII), sans tenir compte des résultats très différents par rapport au point de congélation de Despretz et de M. Rüdorff (tab. VIII et IX).

2° M. R. a négligé quelques-unes des données de Despretz sur la température de la congélation « à l'état d'agitation » qui, s'il en avait tenu compte, auraient complétement changé ses résultats. Il avait pourtant reproduit dans son mémoire deux de ces chiffres (ayant rapport au sulfate de potasse) dont il n'a pas fait usage.

3° Enfin, quatre d'entre les données de Despretz sur la température de congélation « à l'état d'agitation » ne se retrouvent pas les mêmes dans le mémoire de M. R. qu'on les voit dans le mémoire original de Despretz, (Ann. de chimie et de physique t. 70, p. 61 et suiv.). Ces chiffres sont :

Pour le chlorure de calcium, diss.	M = 3,71,	E = 1,92	au lieu de	3,92
	M = 7,43,	E = 3,28	»	5,28
Pour le sulfate de soude, dissol.	M = 3,71,	E = 1,30	»	2,30
Pour le carbonate de soude, diss.	M = 3,71,	E = 1,85	»	2,85

Avec les chiffres qui sont réellement dans le mémoire de Despretz, M. R. aurait trouvé pour le chlorure de calcium, par exemple, $\frac{D}{E} = 2,70$, au lieu de $\frac{D}{E} = 3,77$ comme dans le tableau ci-dessus ; et il ne lui aurait guère été possible d'en conclure, comme il l'a fait, que le rapport entre les deux abaissements a une valeur *identique* pour les chlorures de sodium et de calcium.

Il est difficile de comprendre comment, partant de données si erronnées, M. R. a même pu entrevoir la relation entre les deux abaissements dont il a été question dans le texte.

$$h^{(e)} = \frac{34,5}{168,5} = 0,205$$

$$h^{(d)} = 0,205 \times 4 = 0,820.$$

Le *chlorure de lithium* cristallise avec $2H^2O$. En admettant, ce qui est probable, que dans sa dissolution refroidie au-dessous de 0° il préexiste, comme le chlorure de sodium, en combinaison avec 2 ou 3 atomes d'eau, on trouve (42,5 poids atomique de LiCl)

$$h_2^{(e)} = \frac{34,5}{42,5 + 18 \times 2} = 0,439$$

$$h_2^{(d)} = 0,439 \times 4 = 1,756,$$

ou bien

$$h_3^{(e)} = \frac{34,5}{42,5 + 18 \times 3} = 0,358$$

$$h_3^{(d)} = 0,357 \times 4 = 1,432. \text{ [102]}$$

Il serait facile de multiplier ces exemples. Des expériences directes montreraient, je crois, que ces chiffres sont très voisins de la vérité.

---

[102] D'après ces formules, une dissolution à 10 parties de *chlorure de rubidium* pour 100 d'eau doit se congeler à — 2° 85 C., et avoir son maximum de densité à — 7°,40.

Une dissolution à 10 parties de *chlorure de césium* pour 100 d'eau, doit se congeler à — 2°,05 et avoir son maximum de densité à — 4°,20.

Une dissolution à 5 parties de *chlorure de lithium anhydre* pour 100 d'eau, doit se congeler entre — 4°,2 et — 4°,3, et avoir son maximum de densité entre — 12°,9 et — 13°,4.

Dans le tableau LXIV, j'ai réuni les données sur la *température de congélation des dissolutions saturées*, et la *solubilité* des sels (nombre de parties de sel *anhydre* dissous dans 100 parties d'eau) à cette température. [103]

TABLEAU LXIV

Température de congélation des dissolutions salines saturées et solubilité des sels à cette température.

NOM DES SUBSTANCES	TEMPÉRATURE de CONGÉLATION T	SOLUBILITÉ S
Chlorure de potassium KCl. . . .	— 11.1C	24,6
Chlorure de sodium NaCl.	— 21,85	29,6
Chlorure d'ammonium NH^4Cl. . .	— 15,8	22,9
Chlorure de strontium $SrCl^2$ . . .	— 18,7	—
Chlorure de baryum $BaCl^2,2H^2O$. .	— 7,85	25,1
Sulfate de zinc $ZnSO^4,7H^2O$. . .	— 6,55	37,3
Sulfate de cuivre $CuSO^4,5H^2O$. . .	— 1,6	13,5
Sulfate d'ammonium $(NH^4)^2SO^4$. .	— 19,05	62,2
Chromate de potasse K^2CrO^4 . . .	— 11,3	57,7
Sulfate de soude $Na^2SO^4,10H^2O$	— 1,2	4,0
Sulfate de soude $Na^2SO^4,7H^2O$.	— 3,55	14,5
Carbonate de soude $Na^2CO^3,10H^2O$	— 2,1	5,3
Azotate de potasse KNO^3	— 2,85	10,7
Azotate de soude $NaNO^3$	— 18,15	58,5
Azotate d'ammonium NH^4NO^3 . .	— 17,35	70,0
Azotate de baryum $Ba(NO^3)^2$ . . .	— 0,7	4,5
Azotate de strontium $Sr(NO^3)^2$ . .	— 5,75	32,4
Azotate de plomb $Pb(NO^3)^2$	— 2,7	35,2

[103] Je reviendrai sur ces chiffres dans une autre occasion.

Il me reste à faire remarquer que la congélation des dissolutions salines dites *sursaturées* (pour lesquelles, dans les tableaux du §IX, les valeurs de M sont marquées d'un astérisque) est en tout point semblable à celle des dissolutions non saturées. *La marche des abaissements du point de congélation et de la température du maximum de densité des dissolutions salines, comme fonctions de la concentration, n'offre aucune particularité lors du passage de la dissolution de l'état non saturé à l'état dit sursaturé.*