Zeitschrift: Bulletin de la Société Vaudoise des Sciences Naturelles

Herausgeber: Société Vaudoise des Sciences Naturelles

Band: 11 (1871-1873)

Heft: 66

Artikel: 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: Coppet, L.-C. de

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

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-257295

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 08.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

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.