

Recherches sur la congélation de quelques dissolutions aqueuses

Autor(en): **Dufour, L.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Bulletins des séances de la Société Vaudoise des Sciences Naturelles**

Band (Jahr): **6 (1858-1861)**

Heft 47

PDF erstellt am: **14.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-252656>

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.

Si l'on fait cet essai sur la dissolution de caméléon usuelle dans les laboratoires, ou sur une dissolution du sel fourni par les fabriques, on trouvera peut-être, comme cela m'est arrivé, un rapport intermédiaire : j'ai trouvé celui de 1 à 4, 3 ; mais cela peut tenir à du manganate en mélange ou à l'existence de la combinaison $3\text{KOMn}^4\text{O}^{15}$ signalée par M. Gorgen.

En faisant l'essai sur des cristaux bien purs et choisis d'hypermanganate de potasse, j'ai trouvé le rapport de 1 à 5, 005. Les cristaux n'avaient été desséchés que dans le vide sur de l'acide sulfurique et contenaient encore une petite quantité d'eau.

L'hypermanganate de potasse existe donc réellement.

Ce sel, d'après M. Phipson (et d'autres auteurs), se change en manganate par l'action de la potasse caustique, et la dissolution devient alors verte.

J'ai pu me convaincre que cela n'arrive que lorsque la potasse caustique contient des matières organiques ou d'autres agents réducteurs.



RECHERCHES SUR LA CONGÉLATION DE QUELQUES DISSOLUTIONS AQUEUSES.

par **M. L. Dufour**,
professeur de physique à l'Académie de Lausanne.

(Séances des 21 mars, 16 mai 1860, etc.)

I.

Le phénomène de la congélation dans les dissolutions aqueuses a été étudié déjà à diverses reprises et par divers auteurs ; mais on est encore loin d'avoir des renseignements un peu complets sur un bon nombre des faits qui s'y rattachent.

On peut citer, entre autres, les travaux de Nairne¹, qui soutint que l'eau salée abandonne son sel en gelant ; puis, plus tard, ceux de Marcet². Les recherches antérieures de Blagden ont porté sur la

¹ Transactions philosophiques, LXVI, 1776.

² Annales de chimie et phys., XII, p. 225.

température de congélation dans diverses dissolutions. Erman en 1827¹ s'occupa de la densité des dissolutions salines à diverses températures et de leur maximum de densité; mais ce fut surtout M. Despretz qui traita plus tard ce sujet d'une manière remarquable. Ses recherches précises² ont mis hors de doute l'existence d'un maximum de densité pour toutes les dissolutions salines, et elles ont appris, en même temps, plusieurs faits importants relatifs à ce maximum et à la température de congélation de ces dissolutions.

Les recherches qui suivent ont eu pour but d'ajouter quelques renseignements aux notions déjà acquises sur cet ordre de faits. — En 1855 (Bulletin de la Soc. vaud. des sc. natur. année 1855), quelques expériences bien imparfaites m'avaient permis de soutenir que, dans la congélation de l'eau salée, il n'y a sûrement pas une séparation complète du sel et de l'eau, et je mettais en doute les assertions relatives à ces glaces parfaitement douces produites par la solidification de l'eau de mer. Je me promis, dès lors, de reprendre cette question d'une façon moins incomplète et d'étudier, à ce point de vue, la congélation de plusieurs dissolutions salines. En même temps, je fis des observations relatives aux caractères mêmes et à la température de la congélation.

II.

Les dissolutions examinées étaient obtenues en dissolvant dans une certaine quantité d'eau distillée (ordinairement 50 grammes) un poids déterminé aussi de matière solide. Malheureusement, je me suis assuré trop tard que si je pouvais compter sur la parfaite pureté des substances employées, je ne pouvais pas me fier à leur état de dessiccation. Plusieurs absorbent rapidement l'humidité de l'air et cela modifie naturellement la dose de substance proprement dite contenue dans un poids déterminé. Cette circonstance m'obligera, pour certaines dissolutions, à ne donner avec exactitude que la densité.

La détermination de la densité se faisait en pesant dans la dissolution un morceau de verre, en forme de cône de pin, suspendu à l'aide d'un cheveu au plateau d'une balance de précision. Ce fragment (que je nommerai V dans la suite) pesait 2^{gr.} 246 à l'air et 1^{gr.} 841 dans l'eau distillée à 10°. Son poids dans les diverses dissolutions permettait d'obtenir, à l'aide des calculs connus, la densité du liquide.

La congélation s'effectuait dans un vase de platine en forme de creuset, pouvant contenir environ 100 centimètres cubes; elle était produite par un mélange réfrigérant de glace et chlorure de calcium.

¹ Annales de chimie et phys., t. 38.

² Annales de chimie et phys., t. 70; Comptes-rendus, t. V, p. 21.

qui enveloppait le vase. Durant la congélation, le liquide était continuellement agité à l'aide du thermomètre ou d'une baguette en verre, et lorsqu'une portion du liquide, variant de un quart à trois quarts du tout, était solidifiée, on séparait la partie demeurée liquide de la glace formée. Cette séparation se faisait plus ou moins facilement dans les divers cas. Tantôt la glace était assez compacte et sèche, tantôt au contraire elle demeurait mouillée de liquide et on opérait alors une rapide filtration ou bien l'on pressait avec précaution la glace entre quelques feuilles de papier gris. Le liquide non gelé et celui provenant de la fusion de la glace étaient ensuite examinés quant à leur densité lorsqu'ils étaient revenus sensiblement à la température que possédait la dissolution primitive.

Ces expériences et ces mesures pratiquées sur des dissolutions diverses et sur des dissolutions semblables à doses différentes d'un même sel, donnaient seulement la densité. Il aurait été fort précieux de connaître toujours la proportion de substance dissoute (pour 100 d'eau) et de voir comment cette proportion varie dans la portion non gelée et dans celle qui gèle. Voici comment j'ai pu passer, dans certains cas, de la densité mesurée à la dose de sel.

On sait que les sels, en se dissolvant, provoquent une augmentation du volume du liquide; cette augmentation toutefois est inférieure au volume même du sel qui se dissout; il y a donc en définitive une sorte de contraction, étudiée par divers auteurs et entre autres avec beaucoup de soin récemment par M. Kremers¹. Soit k l'augmentation de volume que subit 1^{cc} d'eau par la dissolution de 1 pour 100 de substance. Soit a le nombre de cc d'eau employés ou de grammes et n la proportion de substance qui est en solution pour 100 d'eau. Il est évident que le volume a d'eau pure deviendra $a + a n k$ de dissolution. Le poids sera, en grammes, $a + n \frac{a}{100}$. Donc, la densité de la dissolution sera, en général :

$$d = \frac{a \left(1 + \frac{n}{100}\right)}{a (1 + n k)} = \frac{1 + \frac{n}{100}}{1 + n k}$$

On tire aisément de là les deux formules suivantes :

$$(1) \quad n = \frac{100 (d-1)}{1-100 k d.}$$

$$(2) \quad k = \frac{n-100 (d-1)}{100 n. d}$$

La première permet d'obtenir la fraction de substance en dissolution pour 100 d'eau lorsqu'on connaît k et la densité. La seconde permet de calculer k lorsqu'on connaît la dose de sel que comprend une certaine dissolution de densité d . Ces formules sont d'un calcul fa-

¹ Poggendorf's annalen, mai 1855.

cile et la première aboutit à une sorte de dosage rapide et simple, pourvu que l'on connaisse k et la densité de la dissolution. — Mais la quantité k est-elle constante? Est-ce que l'augmentation de volume qui résulte de la dissolution de 1 pour 100 dans 1^{cc} de liquide est toujours la même quelle que soit la proportion de sel qui se dissout? On ne peut point le dire a priori; mais il est facile de s'assurer que k ne varie, en tout cas, que de quantités assez faibles, et que ces variations deviennent tout à fait insensibles lorsqu'on compare des volumes qui se rapportent à des doses peu différentes de substance dissoute. Ainsi, k obtenu à l'aide de (2) et pour des dissolutions où n est, par exemple, 6, 7 et 8, se trouve très sensiblement le même. Il se manifeste quelques écarts lorsqu'on cherche cette sorte de coefficient d'augmentation de volume pour deux dissolutions à doses très différentes; ou, en d'autres termes, l'augmentation de volume n'est pas rigoureusement proportionnelle à la quantité de substance dissoute; mais la différence est insignifiante pour des doses voisines. — Voici d'ailleurs quelques vérifications des formules (1) et (2) et quelques preuves à l'appui des assertions précédentes.

M. Despretz¹ indique deux dissolutions de chlorure de sodium, la première renfermant 24,69 de sel pour 997,45 d'eau, sa densité est 1,018; la seconde renfermant 37,039 pour 997,45 d'eau, a pour densité 1,0269. En appliquant la formule 2 on trouve pour la première dissolution $k = 0,0027$ et pour la seconde, $k = 0,00269$, valeurs sensiblement égales. — M. Kremers² donne 1,030 et 1,061 pour les densités de deux dissolutions de nitrate de potasse renfermant 5,12 et 10,64 pour 100 d'eau. On trouve $k = 0,0040$ pour ces deux dissolutions à l'aide de la formule (2). Si maintenant on applique la formule (1) à déterminer la dose du même sel dans une dissolution dont la densité était 1,092, on trouve 16,33 pour 100. Cette proportion était en réalité de 16,34. — Suivant le même auteur, une dissolution de sulfate de potasse à 4,98 pour 100, a une densité de 1,0385. On en déduit $k = 0,0022$. Une autre dissolution à 10,21 pour 100, à densité 1,076, donne $k = 0,0023$. — On voit donc que k étant connu pour un certain sel, il sera possible de calculer, à l'aide de (1), la proportion de ce sel renfermée dans une dissolution dont on pourra déterminer la densité. Si cette densité diffère beaucoup de celle qui a servi à établir k , le résultat sera plus ou moins approximatif; mais il sera très sensiblement exact si on applique le calcul à des densités voisines. Or ce dernier cas est le seul qui se présente dans la suite.

Malheureusement, les valeurs de k ne peuvent être obtenues avec exactitude qu'à l'aide du sel pur et *parfaitement sec*. J'ai déjà dit comment la plupart de mes matériaux ne m'inspirent pas assez de confiance sous ce dernier rapport pour que je puisse m'en servir

¹ Mémoire cité, p. 58.

² Mémoire cité, p. 121.

dans la recherche de k . Les déterminations de MM. Despretz et Kremers fournissent quelques indications qui ne sont cependant pas toujours parfaitement concordantes. Ainsi, pour le chlorure de sodium, les observations de Kremers donnent $k = 0,0031$; celles de Despretz, $0,0027$.

Les mesures relatives à la température ont été faites à l'aide d'un excellent instrument de Dörffel. La cuvette a 9^{mm} de diamètre, la graduation, sur échelle en ivoire dans enveloppe en verre, porte des degrés Réaumur de 3^{mm} , 7 divisés en cinq parties de 0^{mm} , 7 chacune. La colonne de mercure se détache très nette sur le fond blanc, on partage sûrement à l'œil chaque division en quatre et on apprécie ainsi $\frac{1}{20}^{\circ}$ Réaumur. Je me suis servi dans quelques cas d'un thermomètre Fastré plus sensible que le précédent. La tige est partagée en divisions arbitraires valant chacune $0^{\circ},128$ centigrade. Le degré comprend 4^{mm} , 1. On partage sûrement à l'œil la division en 5 et on apprécie ainsi $0^{\circ}, 04$. — Dans la suite, toutes les indications thermométriques sont en centigrades.

J'arrive maintenant aux détails des expériences. Je les décrirai d'abord au point de vue de l'influence du changement d'état sur la composition de la dissolution et ensuite au point de vue de la température.

III.

Dans mon vase de platine entouré d'un mélange réfrigérant, la congélation de l'eau pure commençait toujours par la formation d'une couche de glace dure et compacte, adhérente aux parois du vase. Cette croûte augmentait d'épaisseur de plus en plus lentement et le liquide intérieur demeurait parfaitement limpide, sans cristaux de glace flottants, jusqu'à ce que la croûte eût envahi toute la masse. Quant au thermomètre agité dans le liquide, il baissait promptement, puis un peu après que la première croûte de glace était formée, il arrivait à un point qui demeurait fixe jusqu'à la fin.

Les diverses dissolutions salines présentent une marche souvent différente dans leur congélation. La glace n'est jamais aussi dure, jamais aussi compacte, jamais aussi limpide que celle de l'eau pure. La croûte est parfois très molle, d'autrefois plus dure, et enfin il arrive très souvent que la congélation se produise un peu partout dans le sein de la dissolution, de telle façon que le vase métallique ne renferme plus qu'une sorte de magma qui s'épaissit et se durcit de plus en plus. — Ces caractères divers dépendent, comme on va le voir, de la nature du corps dissout et de sa proportion plus ou moins grande.

Nitrate de potasse ($\text{NO}^{\text{s}}\text{KO}$). Dissolution renfermant $9,69\%$ de sel. Poids de V dans la dissolution : $1^{\text{gr}}, 672$; densité : $1,056$.

La congélation commence par des plaques blanchâtres adhérentes au vase, puis une croûte molle s'épaissit de plus en plus. La liqueur est continuellement agitée ; puis, lorsque la moitié à peu près est devenue liquide, on sépare rapidement la glace un peu molle, on la presse entre du papier gris à plusieurs reprises. Un fragment de cette glace nage sur la dissolution et s'enfonce au contraire dans l'eau pure. Le liquide non gelé et revenu sensiblement à 10° est porté sous la balance. Sa densité est 1,067. Le liquide provenant de la portion gelée a une densité de 1,053. En appliquant la formule (2) à des observations de Kremers¹ je trouve que pour ce sel $k = 0,0040$. A l'aide de la formule (1) j'obtiens alors 11,9 % comme dose du sel dans la portion non gelée, et 9,4 % comme dose du sel dans la partie qui a gelé.

Nitrate de potasse. Deux solutions renfermant, la première, 2,9 % de sel, et la seconde 5,8 %. Leur congélation donne lieu à une glace plus compacte que la précédente, dure, plus légère aussi que la dissolution correspondante, mais plus lourde que l'eau.

Nitrate de potasse. Autre dissolution à 11,6 % de sel ; densité, 1,066. Il se forme très rapidement sur les parois des croûtes très blanches qui augmentent en même temps que des cristaux flottent dans la masse du liquide. Lorsque la moitié est gelée, il y a une croûte presque uniformément blanche et assez dure, semblable à l'acide stéarique, aussi sèche que la glace de l'eau pure. Cette glace donne, par sa fusion, un liquide dont la densité est 1,063, et qui renferme par conséquent 10,6 % de sel.

Nitrate de soude (NO^7NaO). Dissolution de 9,38 % de sel. Densité : 1,059. La congélation donne une glace plus molle que celle du nitrate de potasse, sans plaques blanches adhérentes aux parois. Des cristaux flottent dans la masse. On sépare aussi rapidement et aussi complètement que possible les parties solides de celles demeurées liquides à l'aide de papier à filtrer. La portion demeurée liquide a pour densité 1,066 ; celle qui a gelé : 1,056. En appliquant la formule (2) à des observations de Kremers, je trouve que pour cette substance $k = 0,0035$. — On en déduit facilement pour la première partie 10,5 % de sel et pour la seconde partie 8,61 %. La glace était aussi plus lourde que l'eau.

Nitrate d'ammoniaque ($\text{NO}^5\text{NH}^3 + \text{HO}$). Solution dans laquelle V pèse 1^{er}, 691. Densité : 1,041. La congélation donne une glace molle, nullement blanche, d'un gris nacré. Des cristaux flottent dans la masse qui devient un magma enveloppé d'une croûte molle. On sépare comme précédemment la partie demeurée liquide. La glace molle étant fondue fournit un liquide dont la densité est 1,036. La portion demeurée liquide a pour densité 1,042.

Sulfate de fer ($\text{SO}^3\text{FeO} + 7\text{HO}$). Solution dont la densité est 1,073. La congélation donne une croûte jaunâtre assez dure, quelques cristaux flottants. Glace plus lourde que l'eau.

Sulfate de fer. Autre dissolution dont la densité est 1,094. La con-

¹ Mémoire cité, p. 121.

gélation fournit une croûte d'un blanc jaunâtre, douce, compacte, qui se propage rapidement à l'intérieur des parois du vase. La couche de glace s'étant augmentée, on y distingue une première partie plus rapprochée de la paroi, plus dure, sèche, semblable à de l'acide stéarique, et une autre partie intérieure, moins blanche et humide. On sépare entièrement les fragments durs et compacts qui se laissent tailler au couteau ; ils sont plus légers que la dissolution, mais plus lourds que l'eau. Par leur fusion, on obtient un liquide dont la densité est 1,091. La glace intérieure molle et humide fournit une densité de 1,096.

Sulfate de fer. Autre dissolution à densité 1,048. Les deux liquides résultant de la séparation de la portion gelée et de celle demeurée fluide ont une densité 1,055 et 1,046.

Sulfate de cuivre ($\text{SO}^3\text{CuO} + 5\text{HO}$). Dissolution à 1,062 de densité. La congélation donne lieu aux mêmes remarques que pour le sulfate de fer. Il se produit aussi des croûtes d'un blanc bleuâtre, cornées, parfaitement sèches et dures. Cette glace, séparée de la partie demeurée fluide au centre, donne un liquide dont la densité est 1,055. La partie demeurée fluide a pour densité 1,070.

Sulfate de potasse (SO^3KO). Dissolution renfermant 5,6 % de sel. Sa densité est 1,043. La valeur de $k = 0,0022$ (Kremers). La congélation ne manifeste rien de remarquable ; croûte de glace blanche et dure ; cristaux en lamelles flottantes. La portion gelée et fondue a pour densité 1,037, ce qui correspond à 4,8 % de sel. La partie non gelée a pour densité 1,051 ou 6,6 % de sel.

Sulfate de soude ($\text{SO}^3\text{NaO} + 10\text{HO}$). Première dissolution à 1,036 de densité. Congélation semblable à celle du sulfate de potasse. La portion non gelée du liquide a pour densité 1,042 ; la portion qui a gelé donne, après sa fusion, un liquide dont la densité est 1,034.

Sulfate de soude. Autre dissolution à 1,031 de densité. La congélation partielle fournit une partie liquide : 1,034, et une partie devenue solide : 1,026.

Sulfate d'ammoniaque ($\text{SO}^3\text{NH}^3 + \text{HO}$). Dissolution présentant une densité de 1,050. La congélation fournit une glace assez molle qu'on dessèche promptement avec du papier à filtrer et qui donne un liquide à 1,047 de densité. La portion demeurée liquide a pour densité 1,058.

Sulfate d'alumine ($3\text{SO}^3\text{Al}^2\text{O}^3 + 18\text{HO}$). Dissolution de 1,041 de densité. La congélation donne une glace assez dure qu'on sépare du reste du liquide et qui, après fusion, présente une densité de 1,044. La portion demeurée liquide a pour densité 1,038.

Sulfate de magnésie ($\text{SO}^3\text{MgO} + 7\text{HO}$). Densité de la dissolution primitive, 1,045. Par la congélation, il se forme une glace dure et compacte, blanche, qu'on sépare parfaitement du liquide. Après sa fusion, on trouve pour densité 1,044. La portion demeurée fluide a pour densité 1,049.

Sulfate de zinc ($\text{SO}^3\text{ZnO} + 6\text{HO}$). Densité de la dissolution, 1,053. Il se forme une glace très dure, blanchâtre, sans cristaux

flottants dans la liqueur. Cette glace séparée donne un liquide à densité 1,050. La portion demeurée fluide a pour densité 1,056.

Carbonate de soude ($\text{CO}^2\text{NaO} + 10\text{HO}$). Dissolution à 1,0116 de densité. La congélation fournit une glace dure et semblable à celle de l'eau pure; elle se sépare complètement de la portion liquide. La portion liquide isolée laisse déposer bientôt quelques granulations blanchâtres qui semblent être du carbonate de soude séparé. Sa densité est 1,008, c'est-à-dire moindre que celle de la dissolution primitive. La glace fondue donne un liquide dont la densité est 1,007. Il y a aussi un léger dépôt.

Chlorate de potasse (ClO^3KO). Densité de la dissolution primitive, 1,0075. Il se forme une glace compacte et dure. La fusion fournit un liquide dont la densité est trouvée exactement 1,0075. Quant à la portion demeurée fluide, le flotteur V y pèse 1^{er}, 725, ce qui correspond à une densité de 1,012; c'est évidemment trop fort et l'expérience est entachée de quelque erreur.

Chlorure de potassium (Cl K). Dissolution renfermant 9,17 % de sel. Densité : 1,055. La congélation ne fournit qu'une glace molle qui forme d'abord une croûte grisâtre le long des parois. Des lambeaux de glace flottent au sein du liquide. On sépare par une filtration et par une pression rapide entre du papier la glace et les parties demeurées liquides. Ces dernières ont pour densité 1,063. La glace fondue donne un liquide à 1,049 de densité. En appliquant la formule (2) à des observations de Kremers, on trouve que pour ce corps $k = 0,0038$. D'où l'on déduit facilement 10,5 et 8,15 % pour les proportions de chlorure renfermées dans la portion liquide et dans la portion gelée.

Chlorure de sodium (Cl Na). Première dissolution à 2,62 % de sel. Densité : 1,019. La congélation donne une croûte peu compacte, blanchâtre, qu'on sépare facilement et complètement de la partie liquide. La portion non gelée a pour densité 1,021; la partie gelée, 1,019. En se basant sur les déterminations très précises de M. Despretz, relatives à cette substance, on trouve $k = 0,0027$; d'où l'on déduit à l'aide de la formule (1) 2,89 % comme dose de sel dans la portion demeurée liquide, et 2,62 dans la portion qui a gelé. En rapprochant ces chiffres du contenu de la dissolution primitive, on aperçoit qu'il y a nécessairement quelque erreur. Malgré cette erreur, en tout cas faible, il est bien évident que le sel ne s'est pas séparé durant la congélation.

Chlorure de sodium. Autre dissolution renfermant 5,24 % de substance. Densité : 1,0365. La glace est plus molle que la précédente, un peu grise, nacréée. On la sépare cependant parfaitement de la portion liquide et on la dessèche à l'aide de papier à filtrer. Portion liquide : densité, 1,043; portion gelée : 1,031. Les doses de sel correspondantes sont (en prenant $k = 0,0027$), 5,98 et 4,30 pour 100.

Chlorure de calcium (Cl Ca). Dissolution à 1,041 de densité, renfermant 4,98 % de substance. La glace qui se produit est molle, un

peu nacré, semblable à celle du chlorure de sodium. On sépare la partie gelée et on la dessèche aussi complètement que possible à l'aide de papier. Densité de la partie demeurée liquide, 1,046 ; densité de la portion qui a gelé, 1,035. En basant la formule (2) sur des mesures de M. Despretz, je trouve $k = 0,0017$ et j'en déduis facilement 5,59 et 4,24 ‰, comme expression de la quantité de chlorure dans ces deux parties de la dissolution primitive.

Chlorure d'ammonium (ClH NH⁵). Dissolution à 1,025 de densité. La congélation, qui se fait à une température plus basse que pour tous les corps précédents, donne une glace très molle avec de nombreux cristaux flottant au sein du liquide. On sépare et isole le mieux possible la glace qui, par sa fusion, donne un liquide à 1,023 de densité. La portion demeurée fluide a pour densité 1,030.

Chlorure d'ammonium Autre dissolution renfermant le double de sel ; densité 1,047. Congélation à une température fort basse (voir plus tard). Glace très molle ; mais il y a formation d'une croûte parfaitement blanche, adhérente au vase et tout autre d'aspect que la masse générale du magma. Cette croûte ressemble à celle du nitrate de potasse et du sulfate de fer. On l'isole le mieux possible d'une autre portion comprenant ce qui est demeuré fluide et la glace molle. On trouve pour densité des liquides correspondants 1,045 et 1,046. Il y a évidemment une petite erreur, mais on voit dans tous les cas que les portions gelées ou demeurées liquides ne diffèrent guère au point de vue de leur contenu en sel.

Chlorure de strontium (Cl St+6HO). Densité de la dissolution, 1,050. Glace moins molle que pour le sel précédent. Portion non gelée : densité, 1,055 ; portion gelée : 1,045.

Chlorure de fer (Cl Fe+6HO). Densité de la dissolution, 1,049. La congélation donne une glace molle avec des cristaux assez abondants, nageant au sein du liquide. On sépare et dessèche complètement la glace qui est colorée exactement de la même teinte jaune que la dissolution elle-même. Cette glace donne un liquide dont la densité est 1,042. La partie demeurée fluide a pour densité 1,054.

Chlorure de zinc (Cl Zn). Densité de la dissolution 1,080. La congélation ne donne qu'une glace molle, formant magma au sein du liquide. On isole le mieux possible la glace et la portion demeurée fluide. Leur densité sont 1,076 et 1,088.

Chlorure de baryum (Cl Ba+2HO). Densité, 1,067. Il se forme promptement par la congélation une croûte dure et blanche sur les parois. Cette couche semble du sel même déposé. On sépare la partie gelée et celle demeurée fluide. La densité de la première est 1,065 ; celle de la seconde, 1,070.

Potasse (KO). Dissolution à 1,044 de densité, renfermant 5,15 ‰ de substance. La congélation donne une glace assez dure, blanche, adhérente aux parois du vase. Cette glace fondue fournit un liquide à densité de 1,040 ; la portion demeurée fluide a pour densité 1,047. En appliquant la formule (2) à des observations de M. Despretz, je trouve pour cette dissolution $k = 0,0014$. On en déduit facilement

que la portion qui a gelé renfermait 4,69 % d'alcali, et l'autre 5,51 pour 100.

Soude (NaO). Première dissolution à 1,048 de densité. Glace plus molle que pour la potasse, cristaux abondants au sein du liquide. On sépare et dessèche la glace formée qui donne une dissolution à 1,047 de densité. La partie demeurée fluide a pour densité 1,052.

Soude. Autre dissolution renfermant le double de base. Densité, 1,079. La congélation ne produit qu'une glace très molle et pâteuse, dont on élimine le mieux possible tout ce qui est liquide. Densité de la portion gelée, 1,078; densité de l'autre partie, 1,081.

Soude. Dissolution faible, 1,024 de densité. Glace molle donnant un liquide à 1,023 de densité. Portion demeurée fluide, 1,026.

Acide chromique (CrO³). Dissolution à 1,059 de densité. Glace en croûte le long des parois, un peu molle, d'un rouge jaunâtre. Sa fusion donne un liquide dont la densité est 1,054. La densité de la portion demeurée fluide est 1,065.

Sucre (C¹²H¹¹O¹¹). Première dissolution renfermant 6 % de substance. Densité, 1,016. La valeur de k est 0,0071. La congélation qui se produit déjà un peu au-dessous de 0° donne une glace assez dure, blanche. Densité de la portion gelée : 1,019 (6,8 %). Densité de la portion demeurée liquide : 1,015 (5,7 %).

Sucre. Autre dissolution à 15 %. Densité, 1,049. $k = 0,0064$. Ainsi k diminue à mesure qu'on prend une dissolution plus concentrée; en d'autres termes, l'augmentation de volume qui résulte de la dissolution du sucre est relativement plus faible lorsqu'on dissout des doses de plus en plus fortes de substance. J'ai trouvé, par exemple, que pour une dissolution renfermant 3 % de sucre, $k = 0,0079$; pour une à 10 %, $k = 0,0066$. On ne pourrait évidemment pas, avec une de ces valeurs de k et en employant la formule (1), déterminer la dose de matière dans une dissolution dont la densité serait fort éloignée de celle qui a servi à trouver k ; mais on pourra toujours s'en servir très approximativement pour des densités voisines. — La dissolution à 15 % donne une glace d'un blanc de lait, semblable à l'acide stéarique. On la sépare facilement du liquide; elle donne une densité de 1,046 (13,9 %). La partie demeurée fluide a pour densité 1,051 (15,5 %).

Dextrine (C¹²H¹⁰O¹⁰). Dissolution à 1,030 de densité. Glace produite très peu au-dessous de 0°, dure, compacte, un peu cornée, ressemblant à du sucre d'orge. Sa fusion fournit un liquide dont la densité est sensiblement 1,030, c'est-à-dire la même que celle de la dissolution primitive.

Sucre de raisin (C¹²H¹⁴O¹⁴). Dissolution à 10 %; glace cornée et blanchâtre, sèche et dure. Elle est plus lourde que l'eau pure.

Acide tartrique (C⁸H⁴O¹⁰2HO). Dissolution à 1,041 de densité. Glace molle fournissant un liquide dont la densité est 1,039. La densité de la portion demeurée fluide est 1,042.

Acide citrique (C¹²H⁵O¹¹5HO). Dissolution à 1,0315 de densité. Glace plus lourde que l'eau.

Sucre de lait ($C^{24}H^{24}O^{24}$). Glace dure, blanche, plus lourde que l'eau.

Sulfate de quinine ($(C^{33}H^{24}N^2O^4HO)2SO^5+8HO$). Densité de la dissolution : 1,011. Glace d'un blanc laiteux, ne manifestant rien de particulier quant à la lumière, quoique la dissolution présentât la fluorescence connue. La glace est plus lourde que l'eau.

Le tableau suivant résume les données numériques des observations précédentes :

- A) Substance dissoute.
- B) Quantité de la substance dissoute p. 100 d'eau.
- C) Densité de la dissolution.
- D) Densité de la portion non gelée.
- E) Densité de la portion gelée.
- F) Quantité de la substance dissoute dans la portion non gelée (pour 100 d'eau).
- G) Quantité de la substance dissoute dans la portion gelée (pour 100 d'eau).

A.	B.	C.	D.	E.	F.	G.
Nitrate de potasse . .	9,69	1,056	1,067	1,053	11,9	9,4
id.	11,6	1,066		1,063		10,6
Nitrate de soude . .	9,38	1,059	1,066	1,056	10,5	8,61
Nitrate d'ammoniaque		1,041	1,042	1,036		
Sulfate de fer . . .		1,094	1,096	1,091		
id.		1,048	1,055	1,046		
Sulfate de cuivre . .		1,062	1,070	1,055		
Sulfate de potasse . .	5,6	1,043	1,051	1,037	6,6	4,8
Sulfate de soude . .		1,036	1,042	1,034		
id.		1,031	1,034	1,026		
Sulfate d'ammoniaque		1,050	1,058	1,047		
Sulfate d'alumine .		1,041	1,044	1,038		
Sulfate de magnésie .		1,045	1,049	1,044		
Sulfate de zinc . . .		1,053	1,056	1,050		
Carbonate de soude .		1,012	1,008	1,007		
Chlorate de potasse .		1,007	1,012	1,007		
Chlorure de potassium	9,17	1,055	1,063	1,049	10,5	8,15

A.	B.	C.	D.	E.	F.	G.
Chlorure de sodium .	2,62	1,019	1,021	1,019	2,89	2,62
» id. . .	5,07	1,037	1,043	1,031	5,98	4,30
» de calcium .	4,98	1,041	1,046	1,035	5,59	4,24
» d'ammonium		1,025	1,030	1,023		
» id. . .		1,047	1,046	1,045		
» de strontium		1,050	1,055	1,045		
» de fer . .		1,049	1,054	1,042		
» de zinc . .		1,080	1,088	1,076		
» de barym .		1,067	1,070	1,065		
Potasse	5,15	1,044	1,047	1,040	5,51	4,69
Soude		1,048	1,052	1,047		
id.		1,079	1,081	1,078		
id.		1,024	1,023	1,026		
Acide chrômique . .		1,059	1,065	1,054		
Sucre	6	1,016	1,019	1,015	6,8	5,7
id.	15	1,049	1,051	1,046	15,5	13,9
Dextrine		1,030	1,030	1,030		
Acide tartrique . .		1,041	1,042	1,039		

Les recherches qui précèdent montrent évidemment que, en général, la congélation d'une dissolution saline, alcaline, acide, organique n'aboutit point à séparer la partie aqueuse de la substance dissoute. Jusqu'ici, l'incertitude sur ce point se manifestait surtout à propos des dissolutions de sel ordinaire et de l'eau de mer. Dans le siècle passé, Nairne¹ affirma que l'eau salée abandonne son sel dans la congélation; il trouva 1,001 comme densité de l'eau provenant d'un glaçon d'eau de mer à 1,026 de densité. Le D^r Marcet², qui fit geler de l'eau salée semblable, obtint une glace donnant par sa fusion une eau à 1,015 de densité; la partie demeurée fluide avait pour densité 1,035, et il conclut que la séparation du sel est moins complète que le prétendait Nairne.

Lors de l'expédition arctique de 1857, D. Walker³, fit plusieurs déterminations de densité sur l'eau provenant de la fusion de la glace

¹ Trans. philos., v. LXVI.

² Ann. de ch. et phy., t. XII, p. 295.

³ Proceed. of the R. S. of Lond. V. IX. n° 34.

de l'eau de mer. Il a obtenu, entre autres, des valeurs 1,0078; 1,005; 1,07 et 0,7 p. ‰ de sel et il pense que l'eau douce que l'on prétend avoir obtenue par la fusion de glaçons marins provenait en réalité de glaçons d'eau de pluie ou de neige.

Dans les expériences que j'ai décrites ci-dessus, le liquide était continuellement agité durant la congélation et on laissait cette congélation se poursuivre jusqu'à ce qu'une fraction variable de la masse fût gelée. C'était tantôt plus tantôt moins de la moitié. Les chiffres obtenus montrent que pour tous ces corps, pour les dissolutions faibles comme pour les plus concentrées, pour les substances peu solubles comme pour celles qui le sont beaucoup, les cristaux de glace, en se formant et en s'agglomérant, retiennent en grande partie la matière dissoute dans l'eau.—Pendant que la congélation se produit, les portions encore liquides doivent, si elles ne sont pas saturées, dissoudre quelque peu de la substance saline qui vient de se solidifier, en quelque sorte, au milieu des particules de glace; de là une augmentation qui peut être plus ou moins considérable de la densité des portions les dernières liquides. On conçoit que cette augmentation, aux dépens du sel emprisonné dans la glace, dépendra de la solubilité de ce sel, du degré de concentration de la dissolution elle-même, de la température à laquelle la congélation se produit et enfin de l'état d'agitation ou d'immobilité du liquide. Il est très possible qu'un glaçon d'eau de mer, longtemps lavé et agité par l'eau même durant sa formation, puisse perdre une certaine quantité du sel qui y demeurerait sans cela enfermé et donner par suite une eau moins dense que celle qui s'obtenait dans mes expériences sur une petite échelle. La dissolution de chlorure de sodium à 2,62 p. ‰ de sel et 1,019 de densité m'a donné, en effet, une glace dont le sel n'avait pas été éliminé d'une manière appréciable, tandis que pour l'eau de mer et dans les circonstances de la nature la glace donnait à M. Walker une eau à 1,0078 de densité. Il est évident que cette eau étant fondue puis gelée de nouveau partiellement finirait par fournir une glace à peu près débarrassée de sel. Ces fusions et ces congélations successives peuvent-elles peut-être se produire parfois à la surface ou sur les côtes des mers polaires? Je l'ignore; mais elles constituent, en tout cas, le seul moyen par lequel je conçois la formation de glaçons donnant de l'eau douce et provenant originairement de l'eau de mer.

La congélation de l'eau tenant des matières solides en dissolution n'est sans doute pas sans analogie avec la congélation de l'eau tenant un gaz en dissolution. Si l'on soumet de l'eau chargée en excès d'acide carbonique à une température inférieure à 0°, on voit sur la croûte de glace qui se forme des bulles de gaz se produire tout à coup, comme les bulles d'hydrogène sur un morceau de zinc qu'on plonge dans l'eau acidulée. Une partie de ces bulles se dégage, ce sont ordinairement les plus volumineuses; une autre partie demeure emprisonnée dans la glace qui forme bientôt une masse poreuse,

d'un blanc neigeux et d'un aspect semblable à celui de la moelle de sureau. Cette glace est bien plus légère que celle qui provient de l'eau pure et la densité de trois fragments que j'ai déterminée était 0,745, 0,760 et 0,757. — Je me figure que dans la congélation des dissolutions étudiées ci-dessus, la matière solide se comportait à peu près comme les bulles d'acide carbonique de l'eau gazeuse. Au moment où une particule d'eau change d'état, la substance saline s'en sépare et reprend son état solide; tantôt le petit cristal demeure enveloppé dans les cristaux de glace, tantôt il arrive de nouveau au contact d'une portion encore liquide de la dissolution et il rentre dans cette dissolution qui se concentre ainsi quelque peu.

La plus grande partie de la substance solide demeurant dans la glace, la glace prend naturellement quelques caractères nouveaux. Elle cesse généralement d'être transparente, elle prend la teinte du sel lui-même (voir le sulf. de cuivre, l'acide chromique, etc.), elle prend un aspect corné, stéariné (voir le sucre, la dextrine, etc.) et enfin elle est toujours plus lourde que la glace ordinaire et même que l'eau pure. Ce dernier caractère, que j'ai omis d'indiquer pour chacune des expériences, est absolument général; toujours la glace saline ou alcaline ou acide est plus lourde que celle de l'eau, donc elle contient le sel, l'alcali, l'acide, dans son intérieur; toujours aussi elle est plus légère que la dissolution elle-même, donc il y a une dilatation lors du passage à l'état solide comme pour l'eau pure.

J'ai essayé de voir directement les cristaux de la matière solide au milieu de la glace. Des dissolutions d'acide chromique, de chlorure de fer et de sulfate de cuivre ont été gelées et ont fourni une glace colorée sensiblement comme la dissolution qui l'avait produite. Des fragments de cette glace étaient placés sur une plaque de verre reposant sur un mélange réfrigérant puis disposés sous le microscope, à l'air libre dont la température était -5° . — La glace de l'acide chromique est plutôt jaunâtre et moins rouge que la dissolution elle-même. Cette glace ne laissa distinguer aucun cristal isolé d'acide; les fragments de glace apparaissent uniformément jaunâtres sous le microscope sans qu'il soit possible d'apercevoir quelques formes qui rappellent les cristaux d'acide chromique. Les mêmes observations furent également infructueuses pour le sulfate de cuivre et le chlorure de fer. La glace du sulfate présente des aiguilles fines, comme soyeuses, appliquées les unes contre les autres, mais légèrement teintées de bleu comme si le sel de cuivre était répandu, disséminé et infiniment divisé dans la glace même.

Je crois pouvoir résumer les recherches qui précèdent par ces 5 conclusions :

1° Dans la congélation d'une dissolution aqueuse de corps solide, il n'y a jamais une séparation complète de la matière solide et du liquide.

2° Les proportions de substance qui se trouvent dans la glace ou dans la portion demeurée fluide dépendent des circonstances de la congélation, du degré de concentration de la dissolution, etc.

3° La proportion de substance que renferme la glace est généralement un peu moindre que celle de la dissolution elle-même.

4° La glace formée présente un aspect, une coloration, une densité qui dépendent de la substance qui s'y trouve. Elle est toujours plus dense que celle de l'eau pure.

5° La matière solide paraît être disséminée entre les cristaux de glace ; mais cette dissémination est trop complète pour qu'on puisse l'y reconnaître par une observation microscopique ordinaire.

IV.

Il était naturel de profiter des expériences précédentes pour examiner aussi ce qui concerne la température de la congélation dans les dissolutions aqueuses. On possède déjà sur ce point divers renseignements et entre autres les déterminations de M. Despretz ; cependant, il y a encore beaucoup de dissolutions qui n'ont pas été étudiées sous ce rapport et j'espère ajouter, par les détails suivants, quelques faits nouveaux à ceux déjà connus.

On sait que, pour l'eau pure, le passage à l'état solide se produit sensiblement à une température constante (0°) et c'est seulement dans quelques cas très exceptionnels que la température du liquide peut s'abaisser de plusieurs degrés au-dessous de 0. On sait combien de précautions délicates il faut pour obtenir cet abaissement anormal du thermomètre dans l'eau et combien cet état d'équilibre au-dessous du point de congélation est facilement détruit. Il en est autrement dans les dissolutions salines. La plupart et probablement toutes, du plus au moins, donnent assez facilement lieu à ce refroidissement inférieur à la température de congélation. Quelques-unes d'entre elles présentent *ordinairement* cet abaissement exagéré du thermomètre et permettent de réaliser avec une extrême facilité ce qui est toujours fort difficile à l'aide de l'eau pure.

Dans mes expériences, les dissolutions étaient refroidies dans un vase métallique plongé dans un mélange réfrigérant, un thermomètre plongeait continuellement dans le liquide et l'agitait ; enfin, les dissolutions n'avaient généralement pas été bouillies avant qu'on provoquât leur congélation. Aussi, dans la grande majorité des cas, je n'ai pas constaté l'abaissement exceptionnel du thermomètre la dissolution étant encore liquide ; j'obtenais, au contraire, un refroidissement régulier jusqu'au moment où une légère croûte de glace commençait à paraître sur les parois du vase et, à partir de ce moment, le thermomètre ne descendait plus. Si le refroidissement exceptionnel au-dessous du point vrai de congélation s'était produit, on s'en apercevait parce que, à un certain moment, des paillettes solides apparaissaient tout-à-coup au sein du liquide et au même instant le thermomètre remontait de quelques dixièmes de degré. La congélation se

poursuivait alors régulière. Il va sans dire que je n'ai considéré comme température de la congélation que la température à laquelle le *thermomètre se maintient sensiblement constant* pendant que la glace augmente et à partir du moment où il y a déjà de la glace formée dans le liquide.

Dans la plupart de mes expériences, à partir du moment où la congélation avait commencé, le thermomètre demeurait constant et souvent la croûte de glace pouvait augmenter notablement d'épaisseur sans que la colonne mercurielle éprouvât plus de changement que pendant la congélation de l'eau pure. Cette température fixe dépend de la nature du corps dissous et du degré de concentration de la dissolution. En répétant les expériences avec des dissolutions semblables, j'ai toujours retrouvé exactement le même point fixe du thermomètre pendant leur solidification. Ainsi, une dissolution de corps solide a aussi une température de congélation constante comme l'eau pure; cette température, inférieure à 0°, varie notablement d'une dissolution à l'autre.

Lorsqu'on produit la congélation d'un volume limité de dissolution — et c'était le cas dans mes expériences, — les conditions changent évidemment quelque peu après qu'une portion de la dissolution est devenue solide. Il résulte des expériences décrites dans les pages qui précèdent que la dissolution se concentre un peu à mesure que la glace se forme. Le tableau (1) le montre dans presque tous les cas. La conséquence de cette variation dans la densité de la dissolution doit être évidemment une variation dans la température puisque c'est un liquide de plus en plus concentré qui gèle. Dans toutes mes expériences, en effet, j'ai toujours vu, à partir du moment où $\frac{1}{4}$ ou $\frac{1}{3}$ du liquide était gelé, le thermomètre qui n'avait varié que d'une manière insensible jusque là baisser lentement, faiblement; mais d'une façon très visible à mesure que la partie liquide se réduisait davantage. Cet abaissement qui n'était souvent que de $\frac{1}{10}$ à $\frac{2}{10}$ de degré exprime donc, me paraît-il, la différence entre la température de congélation de la dissolution primitive et la température de congélation de la portion demeurée liquide (densité : colonne D du tableau I). Ainsi, par exemple, la dissolution de potasse à 1,044 de densité a gelé lorsque le thermomètre se maintenait constant à -4° ; tandis que, au bout d'un certain temps, à la fin de l'expérience, la dissolution qui demeurait liquide avait 1,047 de densité et le thermomètre s'était abaissé peu à peu à $-4^{\circ},2$. — Dans plusieurs cas, ainsi qu'on le verra ci-dessous, j'ai laissé la congélation se poursuivre jusqu'à ce qu'il ne demeurât plus qu'un faible reste liquide, un magma très fluide au centre du vase. Il est évident qu'alors la densité de ces dernières portions liquides était sensiblement plus forte que celle de la dissolution primitive et le thermomètre baissait sensiblement aussi. L'effet était plus ou moins prononcé suivant la substance dissoute. Pour des corps qui abaissent notablement la température de congélation, cette variation du thermomètre a parfois dépassé 1° .

J'ai dit que le retard exceptionnel de la congélation se produit plus

aisément dans les dissolutions aqueuses que pour l'eau pure ; les diverses dissolutions paraissent cependant être très inégalement propres à présenter ce retard. De nombreux essais ont surtout attiré mon attention sur certaines dissolutions organiques. Si l'on prend, par exemple, de l'acide citrique, de l'acide tartrique, du sucre, du sucre de raisin, du sucre de lait, du sulfate de quinine, puis qu'on fasse bouillir un instant la dissolution de ces corps pour en chasser l'air, puis enfin qu'on provoque la congélation dans une éprouvette à l'aide d'un mélange réfrigérant, le retard de la congélation sera plutôt la règle que l'exception. Une dissolution d'acide citrique à 1,0315 de densité gèle à $-0,9$ ou -1° dans les circonstances normales ; mais si cette dissolution est refroidie sans agitation violente, quoique au contact de l'air, elle s'abaissera souvent à -2° -3° , etc. jusqu'à -8 et 9° même sans geler ; puis tout à coup la solidification se produira dans toute la masse et le thermomètre remontera à -1° . Une dissolution de sucre de raisin gelant à $-0^{\circ},7$ dans les conditions ordinaires s'abaisse très facilement à -4 et 5° . Une dissolution de sucre de lait à 1,033 de densité gèle à $-0^{\circ},8$; mais très souvent, ordinairement même, le retard se produit, le thermomètre baisse jusqu'à -6° , -7° avant que la solidification ait lieu.

Cette sorte d'inertie de l'état liquide, dans les dissolutions dont je parle, est vraiment remarquable. On sait combien est fragile, en quelque sorte, ce maintien exceptionnel de l'état fluide pour l'eau pure ou pour une dissolution refroidie et concentrée de sulfate de soude ; on sait qu'un grain de sable jeté dans le liquide, un frémissement du vase, un cristal surtout provoquent immédiatement la solidification. Pour le sucre de lait, l'acide citrique, etc., cet état liquide exceptionnel est beaucoup plus stable. J'ai agité vivement dans une éprouvette ouverte à l'air libre une dissolution de sucre de lait à -5° , je l'ai agitée avec une baguette en verre, j'y ai projeté du sable, des cristaux de chlorure de sodium, etc. sans y provoquer la congélation ; mais un seul fragment de glace arrivant dans le liquide est bientôt le centre d'une cristallisation qui envahit promptement toute la masse ¹.

Cette propriété remarquable de quelques dissolutions organiques

¹ Ces dissolutions d'acide citrique, de sucre de lait, de sucre de raisin, etc., pourront être employées avec beaucoup d'avantages pour montrer ces retards de congélation à tout un auditoire. On échoue trop souvent lorsqu'on veut agir avec l'eau pure et on a au contraire beaucoup de chances de réussite et des manipulations bien plus faciles en prenant une de ces dissolutions dont la congélation normale est d'ailleurs très voisine de 0° . On pourra, par exemple, placer la dissolution dans une éprouvette ordinaire en verre, puis après l'avoir fait bouillir quelques instants (10 secondes) la laisser refroidir dans de la glace jusqu'à 0° . Pendant ce temps, on placera un flacon à large ouverture et rempli d'alcool ou d'eau alcoolisée dans un mélange réfrigérant de manière à abaisser sa température à -10 ou -15° . On placera enfin l'éprouvette dans ce flacon (sorte de bain-marie froid). Grâce à la parfaite transparence des milieux, on pourra suivre très bien l'abaissement du thermomètre et voir la production toujours si intéressante de cette cristallisation subite qui envahit à un moment donné tout le liquide.

appartient probablement à un plus grand nombre et cette espèce de résistance à la solidification qu'elles présentent à un si haut degré, n'est peut-être pas sans importance dans l'économie de la nature. On sait que les végétaux gorgés de sucs, les fruits, supportent parfois des températures bien inférieures à 0° sans qu'il se produise de congélation dans leur intérieur. La distribution capillaire des liquides dans les plantes est sans doute pour une bonne part dans cette conservation de l'état liquide, car de nombreuses expériences ont appris que dans des tubes de petite dimension l'eau ne gèle qu'au-dessous de 0°; mais il est fort possible aussi que les dissolutions végétales, à peu près immobilisées dans les tissus de la plante, possèdent à leur propriété de retarder la congélation. Si cette cause intervient, elle expliquerait peut-être pourquoi, dans des circonstances semblables, on voit souvent une plante ou un organe de plante qui a souffert du froid à côté d'autres demeurés intacts. Dans cette partie du végétal, les dissolutions organiques qui imbibent les tissus peuvent avoir gelé tandis que dans tel autre l'état liquide se sera maintenu. Il peut y avoir, sous ce rapport, dans les circonstances naturelles les mêmes irrégularités que celles que nous observons dans un laboratoire où des causes inappréciables et à coup sûr minimales, suffisent pour provoquer la congélation ou pour conserver l'état liquide dans des conditions en apparence parfaitement semblables.

J'arrive maintenant à quelques détails très brefs sur les expériences elles-mêmes au point de vue de la température de leur congélation.

Nitrate de potasse. Solution à 2,9 p. %; 1,017 de densité. Le thermomètre demeure assez longtemps à $-1^{\circ},5$; baisse vers la fin à $-1^{\circ},6$.

Nitrate de potasse. Solution à 5,8 p. %; densité, 1,034. Congélation à $-2^{\circ},3$.

Nitrate de potasse. 9,69 p. %; densité, 1,056. Thermomètre assez longtemps à $-3^{\circ},2$; baisse vers la fin à $-3^{\circ},5$.

Nitrate de potasse. 11,6 p. %; densité, 1,066. Le thermomètre se maintient sensiblement à $-3^{\circ},4$ pendant la congélation d'environ la moitié du liquide.

Nitrate de soude. Solution à 9,38 p. %; densité, 1,059. Congélation à -4° . Le thermomètre descend petit à petit jusque vers $-4^{\circ},5$.

Nitrate d'ammoniaque. Solution à 1,021 de densité. Congélation à $-2^{\circ},5$. Baisse vers la fin de l'expérience à $-2^{\circ},7$.

Nitrate d'ammoniaque. Solution à 1,041 de densité. Le double de substance de la précédente. Congélation à $-4^{\circ},6$. Plus tard, le thermomètre descend à $-4^{\circ},7$, $-4^{\circ},9$.

Sulfate de fer. Solution à 1,048 de densité. La première couche de glace se forme alors que le thermomètre est à peine à $-0^{\circ},2$. Il s'arrête sensiblement à $-0^{\circ},4$ ou $-0^{\circ},5$.

Sulfate de fer. Autre solution renfermant $\frac{2}{3}$ fois plus de sel que la précédente; densité, 1,073. Congélation à -1° . Lorsque le liquide

est presque entièrement gelé, le thermomètre plongeant dans les dernières portions liquides baisse à $-1^{\circ},2$.

Sulfate de fer. Deux fois plus de sel que la première solution ; densité, 1,094. Congélation à $-1^{\circ},5$. Le thermomètre indique vers la fin $-1^{\circ},7$.

Sulfate de cuivre. Dissolution à 1,062 de densité. Congélation à $-0^{\circ},7$.

Sulfate de cuivre. Dissolution renfermant $\frac{2}{3}$ fois plus de sel que la précédente. Densité, 1,091. Congélation à $-1^{\circ},2$.

Sulfate de potasse. Dissolution à 5,6 p. $\%$ d'eau ; densité, 1,043. Congélation à $-1^{\circ},5$. Légère baisse plus tard.

Sulfate de soude. Densité, 1,0315. Congélation à $-0^{\circ},7$.

Sulfate de soude. Autre. Densité, 1,036. Congélation à $-1^{\circ},4$; un peu plus tard $-1^{\circ},6$.

Sulfate d'ammoniaque. Densité, 1,050. Légère croûte de glace à $-2^{\circ},5$. Le thermomètre se maintient longtemps constant à ce point ; il baisse à la fin à $-2^{\circ},8$.

Sulfate d'alumine. Densité, 1,041. Thermomètre constant à $-0^{\circ},2$ pendant la congélation.

Sulfate de magnésie. Densité, 1,045. Congélation à $-1^{\circ},4$. Thermomètre baisse quelque peu plus tard.

Sulfate de zinc. Densité, 1,053. Formation d'une glace dure à -1° . Lorsque plus de la moitié du liquide est gelé, le thermomètre baisse légèrement.

Carbonate de soude. Densité, 1,012. Thermomètre à -1° , $-1^{\circ},3$ pendant que se produit une glace dure et compacte.

Chlorate de potasse. Densité, 1,0075. Congélation à $-0^{\circ},6$.

Oxalate de potasse. Dissolution renfermant environ 1 p. $\%$ de sel. On n'examine pas sa densité. Congélation à $-0^{\circ},4$.

Borate de soude. Dissolution dont on n'a pu examiner la densité ; à peu près 1 $\frac{1}{2}$ p. $\%$ de sel. Congélation à $-1^{\circ},2$.

Chlorure de potassium. Dissolution à 2,7 p. $\%$; densité, 1,017. Le thermomètre se maintient à $-1^{\circ},5$; $-1^{\circ},6$ pendant la congélation.

Chlorure de potassium. 5,4 p. $\%$ de substance ; densité, 1,033. Première croûte de glace lorsque le thermomètre indique $-2^{\circ},8$. Pendant que la congélation se poursuit et envahit la plus grande partie du liquide, il descend lentement jusqu'à -3° .

Chlorure de potassium. 9,17 p. $\%$; densité, 1,055. La première glace sur les parois du vase apparaît à $-4^{\circ},5$. Le thermomètre se maintient longtemps constant puis baisse peu à peu jusqu'à $-4^{\circ},9$.

Chlorure de sodium. Dissolution à 2,62 p. $\%$; densité, 1,019. Thermomètre assez constant à -2° durant la congélation ; baisse vers la fin à $-2^{\circ},2$.

Même dissolution. Première glace à $-1^{\circ},7$; le thermomètre baisse assez rapidement à -2° et y persiste longtemps. Descend à $-2^{\circ},2$ plus tard.

Chlorure de sodium. 5,24 p. $\%$; densité, 1,037. Un peu de glace

molle sur les parois à $-3^{\circ},7$. Le thermomètre arrive à -4° et y demeure pendant la plus grande partie de la congélation ; il baisse vers la fin à $-4^{\circ},3$.

Chlorure de sodium. 8,73 p. $\%$. Densité, 1,060. Quelques traces de glace déjà à -4° ; mais le thermomètre continue à baisser et se maintient assez longtemps à $-6^{\circ},2$. Au bout d'un certain temps, la plus grande partie du liquide étant gelée et le reste rempli de glace molle et flottante, il baisse à $-6^{\circ},5$.

Chlorure de sodium. 13,10 p. $\%$. Densité, 1,092. Quelques plaques de glace molle à $-8^{\circ},7$. Le thermomètre baisse constamment et lentement ; mais il se maintient vers -10° , $-10^{\circ},2$. Lorsque le centre est à l'état de magma de glace, $-10^{\circ},5$.

Chlorure de calcium. Dissolution à 4,98 p. $\%$. Densité, 1,041. Le thermomètre se maintient assez constant à $-3^{\circ},5$ pendant la congélation ; baisse légèrement vers la fin.

Chlorure d'ammonium. Dissolution à 1,016 de densité. Le thermomètre persiste de -4° à $-4^{\circ},2$ durant la plus grande partie de la congélation. Lorsqu'il n'y a plus qu'un peu de liquide rempli de glace flottante au centre, le thermomètre indique -5° . Le tout est solidifié quoique très mou : $-5^{\circ},8$, puis $-6^{\circ},5$:

Chlorure d'ammonium. Densité, 1,025. Première glace molle vers -5° ; mais le thermomètre baisse bientôt à $-6^{\circ},5$ puis -7° et se maintient assez longtemps à ce point-là. Lorsque le centre devient un peu magma, il baisse de nouveau à $-7^{\circ},4$.

Chlorure d'ammonium. Densité, 1,051. Le thermomètre arrive à $-12^{\circ},5$ sans qu'il y ait trace de congélation. Premiers cristaux vers -13° . La colonne mercurielle se maintient assez constante vers $-13^{\circ},7$, -14° . Vers la fin, alors qu'il y a un magma complet, baisse de 2 à 3 dixièmes de degré.

Chlorure de strontium. Densité, 1,050. La congélation se produit à $-2^{\circ},5$.

Chlorure de fer. Densité, 1,049. Première glace à -3° , puis le thermomètre baisse et se maintient fort constant à $-3^{\circ},3$ durant la congélation de la moitié au moins du liquide.

Chlorure de zinc. Densité, 1,080. Aucune glace le thermomètre étant à $-3^{\circ},7$. Cristaux à $-4^{\circ},2$ où le thermomètre persiste longtemps. Il baisse un peu vers la fin à $-4^{\circ},4$.

Chlorure de baryum. Densité, 1,067. Le thermomètre se maintient à -2° durant la congélation de la moitié au moins du liquide.

Potasse. Dissolution renfermant 5,15 p. $\%$ de base. Densité, 1,044. Congélation à -4° ou $-4^{\circ},1$. Vers la fin le thermomètre baisse à $-4^{\circ},3$.

Soude. Première dissolution à 1,024 de densité. Première glace à $-1^{\circ},5$, puis le thermomètre baisse et se maintient à $-2^{\circ},4$.

Soude. Autre renfermant deux fois plus de substance que la précédente. Densité, 1,048. Température fixe durant la congélation, $-4^{\circ},5$; vers la fin baisse à -5° .

Soude. Autre dissolution ; densité, 1,079. Pas trace de glace à

—5°,5. Thermomètre très constant à —7°,1 pendant la congélation; légère baisse vers la fin.

Acide chrômique. Dissolution à 1,059 de densité. Congélation à —3°,1. Un peu de baisse vers la fin.

Mélange en parties égales d'acide chrômique et de chlorure de fer. Densité, 1,057. Congélation à —3°,2.

Sucre. Dissolution à 3 p. % de substance; densité, 1,006. Légère croûte de glace sur les bords du vase, le thermomètre étant à 0°. Baisse jusqu'à —0°,2, —0°,3 qui demeure le terme constant jusqu'à ce que la plus grande partie du liquide soit gelée.

Sucre. Dissolution à 6 p. %. Densité, 1,016. Le thermomètre se maintient constant à —0°,5.

Sucre. Dissolution à 10 p. %. Densité, 1,0315. Congélation à —0°,8; très constant.

Sucre. 15 p. %. Densité, 1,049. Congélation à —1° ou —1°,1. Température très constante.

Dextrine. Dissolution à 1,030 de densité. Dès que la première croûte de glace a commencé, le thermomètre baisse lentement de 0° à —0°,3 et se maintient constant à ce dernier terme.

Sucre de raisin. Dissolution à 1,032 de densité. Congélation à —0°,7; température très constante.

Sucre de lait. Densité, 1,033. Thermomètre constant à —0°,8 durant la congélation.

Acide tartrique. Densité, 1,041. Congélation à —1°,5.

Acide citrique. Densité, 1,0315. Congélation régulière à —1° ou —1°,1. Le thermomètre baisse un peu lorsque plus des trois quarts de la dissolution sont gelés.

Sulfate de quinine. Environ 5 p. % de sel. Dissolution à 0,007 de densité. Congélation à —0°,3. Baisse un peu vers la fin.

Dissolution d'acide carbonique. J'ai, à diverses reprises, tenté de voir à quelle température gèle l'eau chargée d'acide carbonique (eau de seltz ordinaire). En versant l'eau dans le vase métallique, beaucoup de gaz se dégage; il en reste cependant dans le liquide un excès qui se dégage encore en partie à mesure que la croûte de glace augmente. Le thermomètre se maintient sûrement plus bas que dans la congélation de l'eau pure, mais le résultat variait d'une expérience à l'autre, sans doute suivant la proportion de gaz demeurée dans l'eau. Dans une expérience, le thermomètre se maintenait très constant à —0°,2. Une autre fois —0°,16; une autre fois, il était entre 0° et —0°,08.

Sève de vigne. De la sève recueillie pendant la nuit du 16 au 17 juin fut congelée le lendemain. Environ 40 grammes gelèrent, le thermomètre se maintenant au-dessus de —0°,1 et très voisin de 0°.

Dans ces expériences, on voit souvent que la première couche de glace se formait le long des parois du vase avant que le thermomètre eût atteint le point indiqué comme constant. Cela tient évidemment à ce que les couches liquides voisines des parois étaient plus promp-

tement refroidies que le thermomètre non en contact avec ces parois ; l'instrument prenait donc un peu plus tard la vraie température de la congélation et lorsque tout le liquide y était arrivé.— Dans certains cas (chlorure de sodium, à 13,05 p. $\%$; chlorure d'ammonium, à 1,025 de densité, etc.) le thermomètre s'abaissait notablement vers la fin. Il s'agit alors d'expériences où on laissait la congélation envahir jusqu'au centre même du vase et où la cuvette du thermomètre s'agitait dans une glace molle. Cette glace pouvait évidemment jouer le rôle de corps conducteur entre les parois du vase et le mélange réfrigérant d'une part et le thermomètre d'une autre part. Ce refroidissement particulier ne se produisait jamais lorsque le thermomètre s'agitait au sein d'une portion encore liquide de la dissolution.

Le tableau suivant résume les principaux résultats numériques des expériences précédentes.

- A) Nom des substances en dissolution.
 B) Proportion de substance p. $\%$ d'eau.
 C) Densité de la dissolution.
 D) Nombres proportionnels aux quantités absolues dissoutes *d'une même substance*, lorsqu'il y a plusieurs dissolutions de cette substance-là.
 E) Température de la congélation.

A.	B.	C.	D.	E.
Nitrate de potasse	2,9	1,017	1	—1°,5
id. id.	5,8	1,034	2	—2°,3
id. id.	9,69	1,056	3 $\frac{1}{3}$	—3°,2
id. id.	11,6	1,066	4	—3°,4
Nitrate de soude		1,059		—4°
Nitrate d'ammoniaque . . .		1,021	1	—2°,5
id. id.		1,041	2	—4°,6
Sulfate de fer		1,048	1	—0°,4
id. id.		1,073	1 $\frac{1}{2}$	—1°
id. id.		1,094	2	—1°,5
Sulfate de cuivre		1,062	1	—0°,7
id. id.		1,091	1 $\frac{1}{2}$	—1°,2
Sulfate de potasse	5,6	1,043		—1°,5
Sulfate de soude		1,031	1	—0°,7
id. id.		1,036	1 $\frac{2}{3}$	—1°,4
Sulfate d'ammoniaque . . .		1,050		—2°,5

A.	B.	C.	D.	E.
Sulfate d'alumine . . .		1,041		—0°,2
Sulfate de magnésie . . .		1,045		—1°,4
Sulfate de zinc		1,053		—1°
Carbonate de soude		1,012		—1°,3
Chlorate de potasse		1,007		—0°,6
Chlorure de potassium . . .	2,7	1,017	1	—1°,5
id. id.	5,4	1,033	2	—3°
id. id.	9,17	1,055	3 $\frac{1}{3}$	—4°,5
Chlorure de sodium	2,62	1,019	1	—2°
id. id.	5,24	1,037	2	—2°
id. id.	8,73	1,060	3 $\frac{1}{3}$	—6°,2
id. id.	13,10	1,092	5	—10°,1
Chlorure de calcium	4,98	1,041		—3°,5
Chlorure d'ammonium		1,016	1	—4°,1
id. id.		1,025	1 $\frac{2}{3}$	—7°
id. id.		1,051	3 $\frac{1}{3}$	—13°,8
Chlorure de strontium		1,050		—2°,5
Chlorure de fer		1,049		—3°,3
id. de zinc.		1,080		—4°,2
id. de baryum.		1,067		—2°
Potasse	5,15	1,044		—4°
Soude		1,024	1	—2°,4
id.		1,048	2	—4°,5
id.		1,079	3 $\frac{1}{3}$	—7°,1
Acide chrômique		1,059		—3°,1
Sucre	3	1,006	1	—0°,2
id.	6	1,016	2	—0°,5
id.	10	1,031	3 $\frac{1}{3}$	—0°,8
id.	15	1,049	5	—1°
Dextrine		1,030		—0°,3

A.	i	C.	D.	E.
Sucre de raisin		1,032		—0°,7
Sucre de lait		1,033		—0°,8
Acide tartrique		1,041		—1°,5
id. citrique		1,031		—1°
Sulfate de quinine . . .		1,007		—0°,3

Il y aurait lieu maintenant de rechercher quels rapports peuvent exister entre l'influence de chaque substance dissoute sur la température de la congélation et les autres propriétés ou les autres caractères de cette substance-là. Des tentatives et des rapprochements nombreux, faits dans ce but, ne m'ont guère amené à des rapports bien certains; il faudrait pouvoir baser une semblable étude sur des observations beaucoup plus nombreuses et beaucoup plus variées que celles qui précèdent. — Je me contenterai de présenter, en terminant, quelques rapprochements et quelques remarques.

Ensuite d'expériences déjà anciennes, Blagden concluait que l'abaissement du point de congélation est proportionnel à la quantité de substance dissoute (pour les dissolutions semblables). Cette loi est souvent indiquée dans les auteurs. M. Despretz, après ses remarquables travaux sur ce sujet; dit que « l'abaissement de » la congélation au-dessous du zéro et l'abaissement du maximum » au-dessous de 4° sont sensiblement proportionnels à la quantité de » matière ajoutée à l'eau. » — Les chiffres du tableau précédent montrent que cette loi est, en effet, sensiblement exacte pour quelques substances; mais elle ne me paraît pas pouvoir s'appliquer à toutes. Ainsi, pour le chlorure de sodium, les quatre dissolutions renfermant des quantités de substances 1, 2, 3 $\frac{1}{3}$ et 5 abaissent la température de congélation de 2°, 4°, 6°,2 et 10°1; les chiffres exactement proportionnels seraient : 2°; 4°; 6°,6 et 10°. La loi est ainsi convenablement satisfaite. Pour le chlorure ammonique, les chiffres observés sont : 4°,1; 7° et 13°,8; la loi rigoureuse exigerait 4°,1; 6°,8 et 13°,6. C'est encore assez satisfaisant. Pour le sucre, les températures observées sont 0°,2; 0°,5; 0°8 et 1°; la loi exigerait 0°,2; 0°,4; 0°,7 et 1°. Dans ces cas-là, et d'autres encore, on peut admettre que la loi signalée se réalise sensiblement, surtout si l'on se souvient, en présence des petits écarts ci-dessus, combien il y a de causes qui peuvent modifier la vraie indication du thermomètre plongeant dans une dissolution qui gèle. Mais pour certaines dissolutions, cette proportionnalité ne me paraît pas se produire. Quatre dissolutions de nitrate de potasse renfermant des doses 1, 2, 3 $\frac{1}{3}$ et 4 de sel ont gelé à 1°,5; 2°,3; 3°,2 et 3°,4. La loi de proportionnalité eût exigé 1°,5; 3°; 5°; 6°, c'est-à-dire des valeurs toutes plus considérables que celles qui ont été observées. Le même fait se re-

produit pour le nitrate de soude. Les trois sulfates de fer, de cuivre et de soude donnent tous, au contraire, un abaissement plus considérable que celui indiqué par la loi de proportionnalité. Ainsi pour la sulfate de fer : $0^{\circ},4$; 1° ; $1^{\circ},5$, au lieu de $0^{\circ},4$; $0^{\circ},6$ et $0^{\circ},8$.

En comparant les diverses substances dissoutes, on aperçoit immédiatement que les différences de densité seules des dissolutions sont loin d'expliquer les grandes différences d'abaissement du point de congélation. Une dissolution de sulfate de fer de 1,070 de densité abaisse de 1° et une autre de chlorure d'ammonium, 1,025 de densité, abaisse de 7° . La nature de la matière en dissolution a une influence essentielle.

Pour établir complètement cette influence, il faudrait pouvoir comparer un groupe de dissolutions ayant la même proportion de substance étrangère, puis un autre groupe ramené à la même densité. Mes expériences sont malheureusement insuffisantes pour faire cette étude. Je l'ai dit en commençant, le degré de dessiccation de plusieurs des sels que j'employais m'ayant laissé des doutes après coup, je n'ai osé indiquer que les densités des dissolutions. En tenant compte de ce dernier caractère, on voit immédiatement comment les sels d'ammoniaque (nitrate, sulfate, chlorhydrate) présentent, chacun dans leur groupe, le maximum d'abaissement. On voit aussi que les nitrates abaissent le point de congélation plus que les sulfates; mais que ce sont surtout les chlorures d'ammonium, de sodium, de calcium et de potassium qui l'abaissent notablement. Il en est de même des dissolutions de potasse et de soude. Enfin, les dissolutions des sucres, la dextrine ne modifient que plus faiblement la température de congélation. Les acides tartrique et citrique ne l'abaissent aussi que d'une faible quantité.

Au point de vue de la solubilité des diverses substances, on peut remarquer que les nitrates et les chlorures, très solubles, ont généralement abaissé le point de congélation plus que les sulfates moins solubles. Cette remarque ne peut évidemment s'étendre aux substances organiques qui, quoique très solubles, donnent des dissolutions qui gèlent près de 0° .

Il pourrait être intéressant de rapprocher les chiffres du tableau II de ceux qui expriment l'abaissement de température produite au moment de la dissolution. Suivant MM. Favre et Silberman, Graham, etc. en dissolvant 1 de sel dans une quantité suffisamment grande d'eau, il y a absorption des quantités suivantes de chaleur (en calories):

Sulfate de potasse	35
» soude	49
» ammoniacque	11
» fer	11
» zinc	15
Chlorure de potassium	52
» sodium	89
» d'ammonium	65

Chlorure de strontium	25
Nitrate de potasse	70
» soude	45
» d'ammoniaque	66

On voit que, pour les sulfates, il ne paraît guère y avoir de relation entre la chaleur de dissolution et l'abaissement du point de congélation. Dans les chlorures, le chlorure d'ammonium a la plus forte chaleur latente de dissolution et abaisse aussi le plus le point de solidification. D'une autre part, ce rapprochement n'est pas possible pour le chlorure de sodium.

On peut se demander si peut-être chaque substance dissoute dans l'eau n'a pas la propriété plus ou moins prononcée de maintenir l'état liquide tout aussi bien dans le passage à l'état solide que dans le passage à l'état gazeux. On peut comparer, en d'autres termes, le retard du point d'ébullition avec le retard du point de congélation. Cette comparaison malheureusement n'est pas possible dans les termes précis où elle devrait être faite parce que les chiffres que l'on possède sur le retard du point d'ébullition se rapportent à des proportions inégales de substance dissoute. — M. B. Babington ¹ a cherché à déterminer quelle influence exercent divers sels dissous sur la quantité d'évaporation à l'air libre pendant un temps déterminé. En prenant des dissolutions à doses égales et semblablement disposées, il trouve que l'évaporation, pour les nitrates de potasse, de soude et d'ammoniaque pouvait être exprimée par les chiffres 24, 25 et 26 ; pour les sulfates correspondants, 30, 37 et 29 ; pour les chlorures enfin, 17, 18 et 19. On voit donc que les sulfates retardent le moins l'évaporation et parmi ces sels, c'est le sulfate d'ammoniaque qui exerce le plus grand retard : on se souvient des mêmes conclusions à propos du point de congélation. Si l'on compare les chlorures avec les nitrates, on trouve que les rapports sont encore les mêmes que pour le point de congélation ; mais ces rapports sont intervertis si l'on compare les nitrates et les chlorures entre eux.

En examinant, enfin, s'il y a quelque rapport entre le phénomène qui nous occupe et la proportion plus ou moins grande d'eau de cristallisation dans les sels, on ne trouve aucune relation qui mérite d'être signalée.

En résumant cette seconde partie, on peut poser (v. page 487 les conclusions de la première partie) les conclusions suivantes relatives aux 51 dissolutions qui ont été l'objet des recherches précédentes.

1° La température de la congélation est un terme fixe pour chaque dissolution. Ce terme est inférieur au 0° de l'eau pure.

2° Ces dissolutions peuvent, d'une manière exceptionnelle et plus ou moins facilement, demeurer liquides au-dessous de leur point de congélation. Certaines dissolutions organiques (acide citrique, sucre de lait, etc.) sont surtout remarquables sous ce rapport.

¹ Archives des Sc. phys. et nat. Juillet 1860, pag. 235.

3° L'abaissement du point de congélation, pour des dissolutions à doses inégales d'une même substance, est souvent sensiblement proportionnel à la quantité de substance dissoute. Il y a toutefois des exceptions à cette loi (nitrate de potasse, sulfate de fer, etc.).

4° L'abaissement du point de congélation ne dépend nullement de la densité de la dissolution.

5° L'abaissement du point de congélation varie avec la nature du sel. Il est généralement plus prononcé pour les chlorures et pour les nitrates que pour les sulfates. Dans ces trois groupes, les combinaisons ammoniacales abaissent le plus fortement le point de congélation. Les dissolutions organiques n'influent que plus faiblement.

6° Il ne paraît pas possible (à l'aide des expériences ci-dessus décrites) d'établir un rapport certain entre l'abaissement du point de congélation et les caractères suivants des substances dissoutes : solubilité, chaleur latente de dissolution, influence sur l'évaporation de l'eau, eau de cristallisation.

V.

En même temps que je poursuivais les recherches dont il est question dans les pages précédentes, j'ai exécuté un certain nombre d'expériences dans le but de déterminer la densité de la glace. La diversité des indications des auteurs sur ce point important a seule pu m'engager à aborder cette étude que des expérimentateurs plus habiles ont diverses fois entreprise. — J'ai déjà rendu compte de cette partie de mon travail dans les *Archives des sciences physiques et naturelles de Genève*, Juin 1860. Je me bornerai, en terminant, à en reproduire ici les conclusions :

« En prenant les vingt-deux résultats qui peuvent inspirer quelque confiance, et en cherchant la valeur moyenne, on trouve, comme densité de la glace, 0,9175. L'écart moyen est $\pm 0,0007$; l'écart maximum, $+0,0020$; l'écart minimum, $-0,0003$. D'après ce chiffre, un volume d'eau 1 à 0° produit, en gelant, un volume très-approximativement 1,090 de glace; ou bien, l'augmentation au moment de la solidification est $\frac{9}{100}$, sensiblement $\frac{1}{11,1}$ du volume à 0°.

» La valeur 0,9175 est supérieure à celle (0,908) que donne H. Kopp dans le travail le plus récent sur ce sujet. Le résultat 0,9175 est au contraire fort voisin de celui de Plücker et Geissler (0,920) et très-approximativement le même que celui de Brunner (0,918). Cette dernière coïncidence peut inspirer quelque confiance, puisque la méthode de ce savant était tout autre que celle que j'ai employée.

» Je crois donc que l'on peut très sensiblement admettre 0,9175 comme densité de la glace à 0°, 1 étant celle de l'eau à la même température. L'expansion au moment du gel est ainsi $\frac{1}{11}$ du volume de l'eau à 0°.»