

Zeitschrift: Bulletin de la 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]
Kapitel: Constitution chimique de quelques dissolutions salines, d'après les expériences sur leur congélation et leur maximum de densité
Autor: Coppet, L.-C. de
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-257295>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. 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. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

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. [Voir Informations légales.](#)

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. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 15.10.2024

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

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

| Temps. Minutes. | Température de la dissolution. Degr. centigr. | Température du mélange réfrigérant. 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 $\frac{1}{2}$ | — 8,05 | — |
| 13 $\frac{1}{2}$ | — 8,0 | — |
| 18 | — 7,95 | — |
| 21 $\frac{1}{2}$ | — 7,9 | — |
| 28 $\frac{1}{2}$ | — 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 Despretz³⁹; celles sur l'abaissement du point de congélation sont empruntées en partie à Despretz⁴⁰ et à M. Rüdorff⁴¹, 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 sodium⁴².

Dorénavant les notations auront la signification suivante :

$M, M_1, M_2, M_3 \dots$, 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°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 $+4^\circ,0 \text{C}$ comme exact à $0^\circ,1$;

D , abaissement de t au-dessous de $+4^\circ,0 \text{C}$;

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 $+ 4^{\circ}$.

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 proportionnalité, et jusqu'à quel point cette proportionnalité 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 $-11^{\circ},5$, 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 $T = -11^{\circ},1$, d'où, pour $h^{(e)} = 0,455$ (tab. III), on aurait $S = 24,4$. M. Rüdorff a trouvé $T = -10^{\circ},85$, d'où, pour $h^{(e)} = 0,446$ (tab. II), $S = 24,3$. — En prenant la moyenne de $h^{(e)} (= 0,451)$ et $T = -11^{\circ},1$, 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, $\text{NaBr}, 2\text{H}_2\text{O}$ et $\text{NaI}, 2\text{H}_2\text{O}$. D'après Mitscherlich, le bromure de sodium *anhydre* ne cristallise de la dissolution aqueuse qu'au-dessus de $+30^{\circ}$, et le iodure de sodium anhydre seulement au-dessus de $+40^{\circ}$.

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 $\text{NaBr}, 3\text{H}_2\text{O}$.

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 |
| | 6,42 | 10,13 | 11,420 | 2,2 | 0,349 | 0,217 | 0,192 |
| 3,2 | 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 $\text{NaBr}, 4\text{H}^2\text{O}$. 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 |
| | 8,08 | 11,32 | 12,444 | 1,9 | 0,235 | 0,168 | 0,152 |
| 4,9 | 17,08 | 24,76 | 27,535 | 4,25 | 0,248 | 0,172 | 0,154 |
| 3,3 | 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 $\text{NaI}, 3\text{H}^2\text{O}$ plutôt que l'hydrate $\text{NaI}, 4\text{H}^2\text{O}$. 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, 3H²O 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, 3H²O, 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 différent 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, 2H²O et NaI, 2H²O. 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-

berg⁴⁵ et M. Frankenheim⁴⁶ ont montré que l'hydrate $\text{NaCl}, 2\text{H}_2\text{O}$ peut aussi se former à la température ordinaire, à $+15^\circ$ 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. Schröder⁴⁷ 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 solide⁴⁸; 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 $\text{NaCl}, 2\text{H}_2\text{O}$. Il paraît donc, d'après cette expérience, qu'à des températures inférieures à 0° , la combinaison $\text{NaCl}, 2\text{H}_2\text{O}$ 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 sursaturer⁴⁹. 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. Mulder⁵⁰, 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.*

| ξ | 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 | » |
| 2,4 | 15 | 26,70 | 9,2 | 0,613 | 0,345 |
| | 16 | 28,67 | 9,9 | 0,619 | 0,345 |
| | 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 $\text{NaCl}, 2\text{H}_2\text{O}$, 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 M₂ 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 |
| | 10 | 17,21 | 6,1 | 0,610 | 0,354 |
| 3,3 | 15 | 26,69 | 9,7 | 0,647 | 0,363 |
| | 17,5 | 31,68 | 11,45 | 0,654 | 0,361 |
| 2,8 | 20 | 36,85 | 13,6 | 0,680 | 0,369 |
| | 21,87 | 40,82 | 15,05 | 0,688 | 0,369 |
| 2,5 | 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 MM. Ehrenberg et Frankenheim ont montré que l'hydrate $\text{NaCl}, 2\text{H}_2\text{O}$ 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 | $\frac{D}{\bar{M}}$ | D moyenne | $\frac{D}{\bar{M}}$ moyenne | $\frac{D}{M_2}$ moyenne |
|--------|------|-------|-----|-------|---------------------|-----------|-----------------------------|-------------------------|
| 3,2 | 1,24 | 2,02 | + | 2,73 | 2,202 | 2,81 | 2,271 | 1,397 |
| | | | | 2,80 | 2,258 | | | |
| | | | | 2,87 | 2,315 | | | |
| | | | | 2,86 | 2,307 | | | |
| 6,2 | 2,48 | 4,07 | - | 5,70 | 2,298 | 5,69 | 2,294 | 1,399 |
| | | | | 5,71 | 2,302 | | | |
| | | | | 5,72 | 2,306 | | | |
| | | | | 5,63 | 2,270 | | | |
| 9,7 | 3,71 | 6,13 | - | 8,80 | 2,372 | 8,75 | 2,359 | 1,427 |
| | | | | 8,76 | 2,361 | | | |
| | | | | 8,73 | 2,353 | | | |
| | | | | 8,73 | 2,353 | | | |
| 9,7 | 7,43 | 12,58 | - | 8,72 | 2,350 | 20,0 | 2,692 | 1,590 |
| | | | | 8,77 | 2,364 | | | |
| | | | | 20,00 | 2,692 | | | |

⁵³ Le chiffre $t = -16^\circ$, 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'abattement*, 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 $\text{NaCl}, 2\text{H}_2\text{O}$, 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 $\text{NaCl}, 2\text{H}_2\text{O}$ »; or 13,6 de $\text{NaCl}, 2\text{H}_2\text{O}$, pour 100 de dissolution, équivaut à 8,4 (et non à 8) de NaCl, pour 100 de dissolution; tandis que 13,6 de $\text{NaCl}, 2\text{H}_2\text{O}$, 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 $\text{NaCl}, 2\text{H}_2\text{O}$ (connu à l'état solide) et $\text{NaCl}, 3\text{H}_2\text{O}$ (correspondant à $\text{LiI}, 3\text{H}_2\text{O}$ 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

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

ou, en effectuant les calculs,

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

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

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

ou, en effectuant les calculs,

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

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 $r = 3$,

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

ou, en effectuant les calculs,

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

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

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

ou

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

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 inférieur à 2,24. D'après la formule (VI), pour $s = 2$, on a donc:

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

ou

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

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.

d'où

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

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

$$\mu = 2,32$$

$$\tau = -1°,32,$$

d'où

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

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

$$\mu = 2,30$$

$$\tau = -1°,38,$$

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

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

ou

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

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.

TABLEAU 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.*

| ξ | 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

$$H^{(e)} \leq 0,650 \times 53,5,$$

ou

$$H^{(e)} \leq 34,8.$$

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 $6\text{H}_2\text{O}$. Ces cristaux retiennent $2\text{H}_2\text{O}$ 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 iode 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 $\text{CaCl}_2,6\text{H}_2\text{O}$. 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 $M \geq 3,71$), d'un hydrate contenant à peu près 15 atomes d'eau⁶¹.

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 $179^{\circ},5$, 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.

| ξ | M | M_6 | E | $\frac{E}{M}$ | $\frac{E}{M_6}$ |
|-------|----|-------|------|---------------|-----------------|
| 6,2 | 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 | 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 $\text{CaCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$ 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 reprises⁶². — 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.*

| φ | M | M_{15} | E | $\frac{E}{M}$ | $\frac{E}{M_{15}}$ |
|----------------------|-------|----------|------|---------------|--------------------|
| 19,8 15,4 13,9 | 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 |
| | 3,71 | 14,01 | 1,61 | 0,435 | 0,115 |
| | 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.*

| φ | M | M_{15} | t | D | $\frac{D}{M}$ | D | $\frac{D}{M}$ | $\frac{D}{M_{15}}$ |
|--------------|-------|----------|--------|-------|---------------|---------|---------------|--------------------|
| | | | | | | moyenne | moyenne | moyenne |
| 38,4 15,8 | 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 | | | |
| | 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 $\text{CaCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$ 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 $\text{CaCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$; 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 $\text{CaCl}_2, 15\text{H}_2\text{O} = 381$,

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

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 $\frac{H^{(d)}}{H^{(e)}}$ 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 H²O, 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 complètement anhydre. — Les bromure et iodure de strontium cristallisent aussi avec 6 H²O (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 SrCl², 6 H²O 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 |
| | 15 | 5,45 | 0,363 |
| 12,0 | 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 $A = 158,5$,

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

ou

$$H_{15}^{(e)} \underset{>}{=} 44,7.$$

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 $2 \text{H}_2\text{O}$ seulement, et il les perd à 100° (Mulder). — Le bromure et le iodure de baryum cristallisent avec $2 \text{H}_2\text{O}$. Croft a aussi obtenu le iodure avec $7 \text{H}_2\text{O}$ (peut-être $6 \text{H}_2\text{O}$).

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 $M_2 \leq 20$ il se trouve l'hydrate $\text{BaCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$, 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 $\text{BaCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ et de $\text{BaCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$; on aurait alors $r = 6 - 2 = 4$, d'où, pour $M_2 = 30$ (tab. XXII),

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

ou

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

TABLEAU XXII.
Chlorure de baryum.

| ξ | M_2 | E | $\frac{E}{M_2}$ |
|-------|-------|------|-----------------|
| | 5 | 1,02 | 0,204 |
| | 10 | 2,05 | 0,205 |
| | 14 | 2,85 | 0,204 |
| 5,6 | 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 $r = 15 - 2 = 13$,

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

ou

$$H_{15}^{(e)} \geq 43,4.$$

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

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

ou

$$H_6^e \leq 47,8,$$

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 $Mn^{II}Cl_2$ 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 ($MnCl_2 \cdot 4H_2O$), 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 ^o ,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 $\text{MnCl}_2, 12\text{H}_2\text{O}$, et que $h_{12}^{(e)} = 0,138$ (tab. XXIII), on trouve (342 poids atomique de $\text{MnCl}_2, 12\text{H}_2\text{O}$)

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

Chlorure cuivrique.

J'ai déjà reproduit (tab. I^{er}, § I^{er}) 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 $\text{Cu}''\text{Cl}_2, 4\text{H}_2\text{O}$, comme l'a pensé M. Rüdorff.

En admettant que la dissolution bleu pur contient l'hydrate $\text{CuCl}_2, 12\text{H}_2\text{O}$, on a $h_{12}^{(e)} = 0,127$ et (350,5 poids atomique de $\text{CuCl}_2, 12\text{H}_2\text{O}$)

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

Carbonate de potasse.

D'après les traités de chimie, la dissolution concentrée de carbonate de potasse dépose, par le refroidissement, des cristaux de $\text{K}_2\text{CO}_3, 2\text{H}_2\text{O}$. M. Mulder dit que le sel anhydre humecté puis desséché à 104° retient, à cette température, 2 atomes d'eau⁶⁴. — D'un autre côté, M. Marignac a trouvé pour les cristaux de carbonate de potasse hydraté la composition $2\text{K}_2\text{CO}_3, 3\text{H}_2\text{O}$ 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'eau⁶⁶.

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 |
| 6,0 | 20 | 42,27 | 6,75 | 0,338 | 0,160 |
| | » | » | 6,75 | 0,338 | 0,160 |
| | 23,6 | 51,60 | 8,25 | 0,350 | 0,160 |
| 6,3 | 25 | 55,41 | 8,85 | 0,354 | 0,160 |
| | 30 | 69,89 | 11,15 | 0,372 | 0,160 |
| 5,9 | 35 | 85,96 | 13,8 | 0,394 | 0,161 |
| | 40 | 103,85 | 16,8 | 0,420 | 0,162 |
| 5,6 | » | » | 16,6 | 0,415 | 0,160 |
| | 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. | $\frac{D}{\bar{M}}$ Moyenne. | $\frac{D}{\bar{M}_6}$ Moyenne. |
|-----------|------|-------|----------------------|-------|---------------|------------|------------------------------|--------------------------------|
| 6,0 | 3,71 | 6,81 | — 3 ^o ,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 $\frac{E}{\bar{M}_6}$ 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 $\frac{E}{\bar{M}}$ 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 $M \geq 20$ 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, Schröder). — Les cristaux ordinaires (à 7 atomes d'eau) des trois sels perdent $6\text{H}_2\text{O}$ 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 $6\text{H}_2\text{O}$.

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 $5\text{H}_2\text{O}$ dès que la température s'élève au-dessus de 0° .

A 80° , le sulfate ferreux cristallise avec $4\text{H}_2\text{O}$ (Regnault). — M. Lecoq de Boisbaudran l'a obtenu avec $6\text{H}_2\text{O}$.

Le sel à $7\text{H}_2\text{O}$ 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 (Regnault).

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 $\text{ZnSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$, 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 clair⁶⁹.

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 ^o ,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 |
| | » | 7,25 | 0,073 |
| 7,3 | 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 $MgSO_4 \cdot 12H_2O$ 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 $E = 0^{\circ},56C$ 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 $\text{ZnSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$),

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

et pour le sulfate ferreux (278 poids atomique de $\text{FeSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$),

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

Pour le sulfate de zinc $\text{ZnSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$, $T = -6,55,^{72}$ et $S = 37,3$.

Sulfate de cuivre.

Le sulfate de cuivre cristallise ordinairement avec $5\text{H}_2\text{O}$. 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 $\text{CuSO}_4, 5\text{H}_2\text{O}$, comme l'hydrate $\text{Na}_2\text{SO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$ est détruit par le contact du sel de Glauber. Le sel à $5\text{H}_2\text{O}$, 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 $-7^\circ,0$ 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 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Dans ce cas $h_5^{(e)} = 0,070$ (tab. XXXI), et (249,5 poids atomique de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)

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

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 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 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 XXXIV⁷⁴*Sulfate de potasse.*

| M | E | $\frac{E}{M}$ |
|----------|-------------------|---------------|
| 4 | 0 ^o ,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 $-1^{\circ},9$; je la crois légèrement sursaturée à la température de sa congélation.

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

| M | t | D | $\frac{D}{\bar{M}}$ | D moyenne | $\frac{D}{\bar{M}}$ 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 exister 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)

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

$T = -14^{\circ},3$ (d'après M. Rüdorff $-12^{\circ},5$), 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 $T = -2^{\circ},85$ (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 $-3^{\circ},33$, ce qui donne $\frac{E}{M} = 0,266$. Une autre dissolution, $M = 12,66$, s'est congelée à $-3^{\circ},06$, 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 $\text{Na}^2\text{SO}^4, 7\text{H}^2\text{O}$. 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 $\text{Na}_2\text{SO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$, 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 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 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 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 $\text{Na}^2\text{SO}^4, 10\text{H}^2\text{O}$,⁷⁶ mais elle l'est aussi de la modification plus soluble $\text{Na}^2\text{SO}^4, 7\text{H}^2\text{O}$ (dont la solubilité à $-3^{\circ}55$ est 14,5). D'après cela, on comprend pourquoi, dans mes expériences, il y avait toujours précipitation, quelquefois de $\text{Na}^2\text{SO}^4, 10\text{H}^2\text{O}$, le plus souvent de $\text{Na}^2\text{SO}^4, 7\text{H}^2\text{O}$, 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 $-7^{\circ},2$ (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 $-6^{\circ},45$; 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 $-6^{\circ},45$. 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

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

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

ou, en effectuant les calculs,

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

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

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 abaisséments $H_r^{(e)}$ 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 :

$$H_r^{(d)} \stackrel{=}{>} 339 - 0,266 r$$

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

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,

$$H^{(e)} \leq 31,95$$

$$H^{(d)} \leq 311.$$

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

$$\begin{aligned}\mu &= 2,04 \\ \tau &= -0^{\circ},57.\end{aligned}$$

Pour la dissolution saturée de $\text{Na}_2\text{SO}_4, 10\text{H}_2\text{O}$, j'ai trouvé $T = -1^{\circ},2$ (d'après M. Rüdorff $T = -1^{\circ},15$), d'où $S = 4,0$.

En opérant en vase clos, j'ai trouvé pour l'hydrate $\text{Na}_2\text{SO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$, $T = -3^{\circ},55$, 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 Despréztz. 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° . 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 $\frac{E}{M}$ décroît 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)

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

ou

$$H^{(e)} < 19,8,$$

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 $T = -18^{\circ},_{15}$ (M. Rüdorff, $T = -17^{\circ},_{75}$), d'où $S = 58,5$.

Pour l'azotate d'ammonium, $T = -17^{\circ},_{35}$ (d'après M. Rüdorff, $T = -16^{\circ},_{75}$), 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 (Læwel). 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),

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

ou

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

et d'après le tableau XLVIII,

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

ou

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

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 $\text{Na}^2\text{CO}^3, 10\text{H}^2\text{O}$ (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 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. — L'azotate de calcium cristallise avec $2\text{H}_2\text{O}$. 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, $T = - 0^{\circ},7$, d'où $S = 4,5$.

Pour l'azotate de strontium, $T = - 5,75$, d'où $S = 32,4$.

Pour l'azotate de plomb, $T = - 2^{\circ},7$, d'où $S = 35,2$.