Zeitschrift: Bulletin de la Société Vaudoise des Sciences Naturelles

Herausgeber: Société Vaudoise des Sciences Naturelles

Band: 11 (1871-1873)

Heft: 66

Artikel: Recherches sur la température de congélation des dissolutions salines

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

Autor: Coppet, L.-C. de

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

Nutzungsbedingungen

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

Conditions d'utilisation

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

Terms of use

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

Download PDF: 24.11.2025

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

RECHERCHES

SUR LA

TEMPÉRATURE DE CONGÉLATION

des dissolutions salines

leur sursaturation et leur constitution chimique,

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

PAR

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

(Suite*)

VI

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

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

Nous ne considérerons dans ce paragraphe que des dissolutions de cette espèce.

^{*} Voir le Bulletin n° [64, t. X, p. 535.

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

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

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

dans laquelle A désigne le poids atomique du sel anhydre; 18 est le poids atomique de H²O.

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

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

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

Lorsqu'on compare entre elles les valeurs du rapport $\frac{\mathbf{E}}{\mathbf{M}_n}$ pour

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

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

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

$$\mathbf{H}_n = (\mathbf{A} + \mathbf{18}n) \; h_n$$

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

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

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

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

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

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

A cet effet soit \mathbf{M}_n' , \mathbf{M}_n'' , \mathbf{M}_n''' , une série de valeurs particulières de \mathbf{M}_n telles que $\mathbf{M}_n' < \mathbf{M}_n'' < \mathbf{M}_n''' < \ldots$. Nous supposons que, par le fait de la dissolution, l'hydrate à n atomes d'eau se transforme en hydrate à n+r atomes d'eau, et que 30, dans les dissolutions préparées avec les quantités \mathbf{M}_n' , \mathbf{M}_n'' , \mathbf{M}_n''' , de l'hydrate à n atomes d'eau, il se trouve les quantités \mathbf{M}_n' , \mathbf{M}_{n+r}'' , \mathbf{M}_{n+r}'' , de l'hydrate à n+r atomes d'eau. Entre les quantités \mathbf{M}_n et \mathbf{M}_{n+r} il existe la relation exprimée par la formule (I), et l'on voit, d'après cette formule, que $\frac{\mathbf{M}_n'}{\mathbf{M}_{n+r}'} > \frac{\mathbf{M}_n''}{\mathbf{M}_{n+r}'} > \frac{\mathbf{M}_n'''}{\mathbf{M}_{n+r}''} > \cdots$. Si donc $\frac{\mathbf{E}}{\mathbf{M}_n}$ est décroissant, c'est-à-dire si $\frac{\mathbf{E}'}{\mathbf{M}_n'} > \frac{\mathbf{E}''}{\mathbf{M}_n''} > \frac{\mathbf{E}'''}{\mathbf{M}_n''} > \cdots$, à plus forte raison $\frac{\mathbf{E}'}{\mathbf{M}_{n+r}'} > \frac{\mathbf{E}''}{\mathbf{M}_{n+r}''} > \frac{\mathbf{E}'''}{\mathbf{M}_{n+r}''} > \cdots$, c'est-à-dire

 $^{^{50}}$ r ne peut jamais être négatif. On ne peut admettre, en effet, qu'une substance puisse être déshydratée par le seul fait de sa dissolution dans l'eau. Si n=0, cela est même absolument impossible, puisque alors la substance employée à préparer la dissolution se trouve déjà à l'état anhydre.

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

De ce qui précède il suit

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

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

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

ďoù

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

Comme cette inégalité, ainsi qu'il a été dit, ne peut jamais changer de sens, quelque petit que soit \mathbf{M}_n , il s'ensuit

(II)
$$\dots H_{n+r} \ge H_n$$
,

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

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

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

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

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

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

(III,4) . . .
$$r = \frac{100 (A + 18n)}{18} \cdot \frac{(M'_n E'' - M''_n E')}{M_n M''_n (E'' - E')}$$

⁵² Cette formule (III, 1) est la même, sous une autre notation, que celle de M. Rüdorff, reproduite au § I^{er},

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

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

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

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

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

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

$$\frac{\left[\Lambda+18\left(n+s\right)\right]100\left(1-\alpha\right)\ \mathbf{M}_{n}}{100\left(\Lambda+18n\right)-18\left[\alpha r+\left(1-\alpha\right)s\right]\ \mathbf{M}_{n}}=\mathbf{Q}_{s}$$

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

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

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

D'après la définition de l'abaissement atomique,

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

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

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

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

et l'on en tire:

$$\mathbf{H}_{n+r} = \frac{\frac{\mathbf{E}}{\mathbf{M}_{n}}(\mathbf{A} + 18n) - \frac{18\left[\alpha\left(r-s\right) + s\right]\mathbf{E}}{100} - (1-\alpha)\mathbf{H}_{n+s}}{\alpha}$$

$$\mathbf{H}_{n+s} = \frac{\frac{\mathbf{E}}{\mathbf{M}}(\mathbf{A} + 18n) - \frac{18\left[\alpha\left(r-s\right) + s\right]\mathbf{E}}{100} - \alpha\mathbf{H}_{n+r}}{1 - \alpha}.$$

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

$$\mathbf{H}_{n+r} \geq \mathbf{H}_{n+s}.$$

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

(V).
$$H_{n+r} \equiv \frac{E}{M^n} (A + 18n) - \frac{18r E}{100}$$

(VI)....
$$H_{n+s} \equiv \frac{E}{M_n} (A + 18n) - \frac{18s E}{100}$$
.

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

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

(IV,3)
$$\begin{cases} E' = \frac{100 \text{ M}'_n \text{ H}}{100 (A + 18n) - 18 \left[\alpha' r + (1 - \alpha') s\right] \text{ M}'_n} \\ E'' = \frac{100 \text{ M}''_n \text{ H}}{100 (A + 18n) - 18 \left[\alpha'' r + (1 - \alpha'') s\right] \text{ M}''_n}. \end{cases}$$

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

$$\varrho = \frac{100 \left(\Lambda + 18n\right) \left[(r - s) \left(\alpha'' \operatorname{M}_{n}'' - \alpha' \operatorname{M}_{n}'\right) + s \left(\operatorname{M}_{n}'' - \operatorname{M}_{n}'\right) \right]}{100 \left(\Lambda + 18n\right) \left(\operatorname{M}_{n}'' - \operatorname{M}_{n}'\right) + 18 \operatorname{M}_{n}' \operatorname{M}_{n}'' \left(\alpha'' - \alpha'\right) (r - s)}$$

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

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

$$(\alpha'')_{r} = \frac{100 (A + 18n) (M''_{n} - M'_{n}) + \alpha' M'_{n} [100 (A + 18n) - 18r M''_{n}]}{100 (A + 18n) M''_{n} - 18r M'_{n} M''_{n}}$$

$$(\alpha'')_{s} = \frac{\alpha' M'_{n} [100 (A + 18n) - 18s M''_{n}]}{M''_{n} [100 (A + 18n) - 18s M'_{n}]}.$$

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

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

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

$$(\boldsymbol{\alpha}'')_{o} = \frac{(r-s) \alpha' \mathbf{M}'_{n} - s (\mathbf{M}''_{n} - \mathbf{M}'_{n})}{(r-s) \mathbf{M}''_{n}}.$$

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

Toutes les fois que $\alpha'' = (\alpha'')_o$, on a $\frac{E'}{M'_n} = \frac{E''}{M''_n}$; quand $\alpha'' > (\alpha'')_o$,

on a $\frac{E'}{M'_n}$ < $\frac{E''}{M''_n}$; quand α'' < $(\alpha'')_o$, on a $\frac{E'}{M'}$ > $\frac{E''}{M''}$. — On peut s'as-

surer facilement que, étant données trois dissolutions préparées avec $\mathbf{M}_n', \mathbf{M}_n'', \mathbf{M}_n'''$ de sel à n atomes d'eau et contenant un mélange de deux

hydrates, il n'existe aucune relation entre les coefficients α' , α'' et α''' telle qu'il en résulterait $\frac{E'}{M'_n} = \frac{E''}{M''_n} = \frac{E'''}{M'''_n}$. Si, pour une série de va-

leurs M_n , le rapport $\frac{E}{M_n}$ est rigoureusement constant, on pourra

toujours en conclure avec certitude que les dissolutions ne contiennent que le seul hydrate à n atomes d'eau. On conçoit cependant qu'entre certaines limites pas trop éloignées de \mathbf{M}_n , le rapport

 $\frac{12}{M}$ puisse être très approximativement constant, lors même que les

dissolutions contiendraient un mélange de deux hydrates. -Nous avons vu que $\frac{E}{M_{-}}$ est toujours croissant si les dissolutions

contiennent un seul hydrate avec plus de n atomes d'eau. Si les dissolutions contiennent un mélange de deux hydrates, il pourra être croissant ou décroissant, suivant les proportions relatives de ce mélange.

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

Dans les applications, si $\frac{E}{M}$ est croissant, on cherche d'abord les valeurs de r que donne la formule (III, 1) pour une série de valeurs \mathbf{M}_n . Comme on ne peut savoir d'avance si ces valeurs sont ou non véritables, je les désignerai dans la suite par ϱ . Lorsque, entre certaines limites de M_n , on trouve des valeurs ϱ sensiblement égales, on peut en conclure qu'un seul hydrate à n+r atomes d'eau existe probablement dans les dissolutions; on admet alors $\varrho=r$. Si l'on possède des données sur l'abaissement du maximum, la formule (II.,1) doit donner, entre des limites correspondantes de température et de concentration, la même valeur pour ϱ (si réellement $\varrho=r$) avec les données sur le maximum et avec celles sur la congélation.— En général, pour calculer ϱ avec la formule (III, 1), il ne faut choisir les deux valeurs de \mathbf{M}_n ni trop petites ni trop rapprochées l'une de l'autre, afin de se soustraire le plus possible à l'influence des erreurs d'observation.

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

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

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

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

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

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

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

il faut

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

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

Pour que

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

il faut

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

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

VII

Expériences sur la température de congélation.

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

petits tubes en verre fermés.

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

⁵⁵ Tous les observateurs qui se sont occupés de la congélation des dissolutions salines, ont admis une séparation au moins partielle entre le sel et l'eau, qu'ils aient cru ou non à la séparation complète.

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

Comme un refroidissement local trop considérable paraît, à lui seul, pouvoir provoquer la solidification des dissolutions sursaturées, la fiole était le plus souvent refroidie dans un grand bain d'eau alcoolisée, entouré d'un mélange réfrigérant. La température de ce bain pouvait être facilement maintenue à 2 ou 3 degrés au-dessous de la température de congélation de la dissolution. Pendant la congélation, je tenais la fiole par le col et l'agitais incessamment. Si, pour une raison quelconque, la précipitation du sel avait lieu avant la formation de la glace, ou en même temps, je jetais la dissolution et recommençais l'expérience. Seulement, pour les dissolutions sursaturées de sulfate de soude, lorsqu'il s'y était formé des cristaux de Na²SO⁴, 7H²O, je me suis contenté quelquefois de les chauffer jusqu'à 30°, température à laquelle ces

cristaux sont complétement détruits 35.

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

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

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

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

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

apprécie sûrement à l'œil 1/4 de degré.

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

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

M. Rüdorff est satisfaisant.

VIII

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

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

³⁶ Pogg. Ann. Bd. 122, S. 337.

congélation de la dissolution saturée d'un sel, ou — ce qui revient au même, d'après la théorie développée par Blagden et par lui — le maximum de refroidissement que peut produire le mélange de ce sel avec de la neige, lorsqu'on connaît la loi qui relie les variations du point de congélation à celles de la concentration de la dissolution, et la relation entre la température et la solubilité. Il est évident qu'inversement, étant données par l'expérience les

variations du rapport $\frac{\mathbf{E}}{\mathbf{M}_n}$, et la température de congélation de la

dissolution normalement saturée, on peut en déduire la solubilité du sel à cette température ³⁷. J'ai calculé de cette manière la solubilité de quelques sels à la température de congélation de leur dissolution saturée. Je crois que, dans beaucoup de cas, on obtient ainsi des résultats plus exacts que ne le sont les données sur la solubilité à 0° déterminées par les procédés directs.

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

⁵⁷ Déjà Blagden (l. c. p.296) a proposé cette méthode de déterminer la solubilité.

^{**} L. c., p. 296.

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

Pour préparer une dissolution saline exactement saturée à la température à laquelle elle se congèle, j'ai saturé l'eau de sel à une température suffisamment élevée pour que, la dissolution venant à être refroidie, et agitée constamment pendant le refroidissement, il se séparat un excès considérable de sel dans un état de grande division. Lorsque la température de la dissolution était encore à 2 ou 3 degrés au-dessus du point de congélation, je projetais dans la liqueur un fragment de glace, afin de provoquer la congélation le plus tôt possible, et d'éviter un abaissement trop considérable de la température au-dessous du véritable point de congélation. Celle-ci une fois commencée, la température atteignait en peu de temps un point qui restait fixe jusqu'à la fin de l'expérience, ou bien elle s'élevait ou s'abaissait lentement pour devenir ensuite constante. Pendant toute la durée de l'expérience, la liqueur était incessamment agitée avec le thermomètre. Quelquesois il arrivait que les trois quarts de la dissolution se congelaient, sans que le thermomètre fût devenu stationnaire. Je retirais alors le vase du mélange réfrigérant, et, sans interrompre l'agitation, j'attendais jusqu'à ce que les trois quarts environ du contenu fussent de nouveau à l'état liquide, puis le vase était replacé dans le mélange réfrigérant. Il est clair que, de cette manière, j'agitais pendant longtemps une certaine quantité d'eau plus ou moins chargée de sel avec un grand excès de sel dans un état de division très grand, la température se rapprochant de plus en plus du véritable point de congélation, — et que, dans ces circonstances, l'eau devait tendre de plus en plus à se saturer normalement à la température voulue. Il a été quelquefois nécessaire de répéter plusieurs fois cette opération, mais j'ai toujours fini par obtenir une dissolution dont la moitié au moins s'est congélée sans que la température ait varié sensiblement. — En général j'ai obtenu de meilleurs résultats avec les sels anhydres qu'avec ceux contenant de l'eau de cristallisation. — Comme exemples je cite le détail des expériences avec l'azotate d'ammonium et le chlorure de baryum.

Dissolution saturée d'azotate d'ammonium NH4NO3.

Temps	Température de la dissolution.	Températu re. lu mélange réfrigérant.
Minute	bes. Degr. centigr.	Degrés centigr.
0	— 15,5	— 21
Un	fragment de glace est projeté dans la c	lissolution.
$3\frac{1}{2}$	— 17, 6	
$4\frac{1}{2}$	— 17,85	-
_	La congélation a commencé.	
7	- 17,4	
$9^{\frac{1}{2}}$	— 17, 35	
	La température de la dissolution ne va	rie plus.
2 9	— 17 ,35	— 20
54	— 17 ,35	— 17, 5
	Le mélange réfrigérant est renouv	velé.
56	— 17,35	— 21
77	— 17,35	
	Les 2/3 environ de la dissolution sont s	solidifiés.
116	— 17 ,35	— 18
i)	Tout est solidifié.	

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

Dissolution saturée de chlorure de baryum BaCl²,2H²O.

Temps.	Température de la dissolution.	Température du mélange réfrigérant.
Minutes.	Degr. centigr.	Degrés centigr.
0	 7,55	 1 7
Un fragmen	nt de glace est projeté dans l	a dissolution.
8	— 8,05	
	La congélation a commenc	é.
9	- 8,15	name of the same o
$10\frac{1}{2}$	- 8,05	
$13\frac{1}{2}$	— 8,0	
18	— 7,95	
$21\frac{1}{2}$	 7,9	province.
$28\frac{1}{2}$	 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 audessus de — 7°,85.

IX

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

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

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

Dorénavant les notations auront la signification suivante:

- M, M₁, M₂, M₃..., 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 + 40,0 C comme exact à 00,1;
 - D, abaissement de t au-dessous de $+4^{\circ}$, o 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 $1, 2, 3 \ldots$ 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.

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

⁴⁹ 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 proportionalité, et jusqu'à quel point cette proportionalité existe.

La colonne ϱ contiendra les valeurs de r fournies par la formule (III, 1) en remplaçant M'_n , M''_n par les valeurs de M, M_4 , 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 $\varrho = 3,2$, 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)
Chtorure de potassium.

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

TABLEAU V (Rüdorff)

lodure de potassium.

M	Ë	E M
3.76 $10,34$ $26,24$ $58,45$	0°,8 2,2 5,55 12,25	0,213 0,212 0,211 0,211
	Moyenne	0,212

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

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

Pour le chlorure de potassium KCl, $h^{(e)} = 0.446$ d'après le tab. II, et $h^{(e)} = 0.455$ d'après le tableau III; en moyenne $h^{(e)} = 0.451$. En multipliant $h^{(e)}$ par le poids atomique (A = 74.6) on obtient l'abaissement atomique

$$H^{(e)} = 0.451 \times 74.6 = 33.6.$$

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

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

Pour le iodure de potassium KI, $h^{(e)} = 0.212$ (tab. V), d'où, (A = 166.0)

$$H^{(e)} = 0.212 \times 166.0 = 35.2.$$

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

⁴⁵ 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, NaBr, 2H²O et NaI, 2H²O. D'après Mitscherlich, le bromure de sodium anhydre ne cristallise de la dissolution aqueuse qu'au-dessus de + 30°, et le iodure de sodium anhydre seulement au-dessus de + 40°.

D'après les expériences de M. Rüdorff (tab. VI), je crois que les dissolutions de bromure de sodium contiennent, à la température de leur congélation, l'hydrate NaBr, 3H²O.

TABLEAU VI (Rüdorff). — Bromure de sodium.

ę	М	M ₃	M ₄	E	E M	$\frac{\mathbf{E}}{\mathbf{M_3}}$	$\frac{\mathrm{E}}{\mathrm{M}_4}$
9,3 3,2 2,9	3,82 6,42 12,00 26,31	5,94 10,13 19,52 46,52	6,668 11,420 22,255 54,755	1°,25 2,2 4,25 10,1	0,327 0,349 0,354 0,384 Moyenne	0,210 0,217 0,218 0,217	0,487 0,492 0,494 0,485

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

M. Rüdorff a considéré le rapport $\frac{E}{M_4}$ comme sensiblement constant, et il a admis, pour le bromure de sodium en dissolution, la formule NaBr, $4H^2$ 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.

g	М	M ₃	M ₄	Е	E M	$\frac{\mathrm{E}}{\mathrm{M}_3}$	$\frac{\mathbf{E}}{\mathbf{M_4}}$
6,2 4,9 3,3	3,74 8,08 17,08 36,06	5,16 11,32 24,76 56,37	5,629 12,441 27,535 64,538	0,85 1,9 4,25 9,75	0,227 0,235 0,248 0,270	0,165 0,168 0,172 0,173	0,454 0,452 0,454 0,151
					Moyenne	0,170	0,152

D'après les données de M. Rüdorff sur le iodure de sodium (tab. VII), je crois aussi que r=3 plutôt que 4, c'est-à-dire, que les dissolutions contiennent l'hydrate NaI,3H2O plutôt que l'hydrate NaI,4H2O. Cela est moins évident cependant que pour le bromure, car des trois valeurs de $\boldsymbol{\xi}$, 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 $h_3^{(e)} = 0.470$, d'où, (A+18r = 203.9),

$$H_3^{(e)} = 0.470 \times 203.9 = 34.7.$$

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

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

Chlorure de sodium.

On sait que le chlorure de sodium cristallise ordinairement sans eau d'hydratation, mais qu'il se sépare de sa dissolution refroidie au-dessous de 0° en cristaux clinorhombiques à 2 atomes d'eau, isomorphes avec NaBr, 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-

berg 45 et M. Frankenheim 46 ont montré que l'hydrate NaCl, 2H2O peut aussi se former à la température ordinaire, à +15° et audessus.

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. Schræder ⁴⁷ a préparé la dissolution sursaturée de ce sel en refroidissant jusqu'au-dessous de — 10°, dans un vase bouché avec du coton, la dissolution saturée à chaud. La dissolution était préalablement filtrée et chauffée jusqu'à ébullition, afin d'enlever ou de dissoudre les parcelles de sel solide qui auraient pu rester suspendues dans le liquide et provoquer la cristallisation après le refroidissement.

J'ai observé la sursaturation de la dissolution de chlorure de sodium dans les conditions suivantes. Une dissolution saturée à chaud a été refroidie avec un excès de sel solide 48; il s'est déposé du sel pendant le premier refroidissement, mais je ne sais si cette déposition a continué lorsque la température a baissé au-dessous de zéro; celle-ci était encore de quelques degrés plus élevée que le point de congélation de la dissolution normalement saturée (-21° environ), lorsque, tout à coup, la dissolution s'est prise en une masse cristalline si compacte qu'il a été difficile d'en retirer le thermomètre qui servait d'agitateur. Les cristaux qui se sont ainsi formés subitement étaient probablement l'hydrate NaCl, 2H²O. Il paraît donc, d'après cette expérience, qu'à des températures inférieures à 0°, la combinaison NaCl, 2H2O ne se décompose pas au contact du chlorure de sodium anhydre, et que la présence de ce dernier à l'état solide n'empêche pas la dissolution de se sursaturer 49. En tout cas on voit que, pour que la dissolution

⁴⁸ 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.

⁴⁰ C'est la même observation que celle que j'ai faite sur les sulfate et carbonate de soude, et le sulfate de magnésie. (Bull. de la Soc. vaud., t. X, p. 145.)

se sursature par le refroidissement, il n'est indispensable ni de

filtrer, ni d'opérer le refroidissement en vase clos.

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

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

La dissolution saturée de chlorure de sodium contient 32,7 parties de sel à — 15° (Poggiale). Ce chiffre se rapporte, comme on voit, à la solubilité du chlorure de sodium hydraté, et non à celle du sel anhydre. D'après M. Mulder 5°, 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.

ę	M	E	E M
	0,62	0,36	0,581
	1,24	0,71	0,573
	2,48	1,41	0,570
2,3	3,71	2,12	0,571
	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, audessous de — 9°, il s'y trouve combiné avec 2 atomes d'eau d'hydratation. A l'appui de cette hypothèse, M. Rüdorff rappelle

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.

g	M	M ₂	Е	E M	$\frac{\mathrm{E}}{\mathrm{M}_2}$
	1	»	$0^{\circ}_{,6}$	0,600	»
	2	»	1,2	0,600	»
	4	»	2,4	0,600	»
	6	»	3,6	0,600	»
	8	>>	4,8	0,600	»
,	12	»	7,2	0,600	»
	14	»	8,4	0,600	»
	15	26,70	9,2	0,613	0,345
	16	28,67	9,9	0,619	0,345
2,4	17	30,67	10,6	0,623	0,346
2,4	18	32,70	11,4	0,633	0,349
	19	34,76	12,1	0,637	0,348
	20	36,84	12,8	0,640	0,347

l'existence, à l'état solide, de l'hydrate NaCl, 2H2O, 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.

TARI	LEAU	X.	 Chlorure	de	sodium
TITLI		48.	and or will	we	Some alle.

ς	M	M ₂	E	<u>E</u> M	$\frac{\mathrm{E}}{\mathrm{M}_2}$
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
2,8	17,5	31,68	11,45	0,654	0,361
	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 $\frac{E}{M}$ 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 $\frac{D}{M}$. et cela depuis les plus petites jusqu'aux plus grandes valeurs de M. En outre, ainsi que je l'ai déjà rappelé, les recherches de de MM. Ehrenberg et Frankenheim ont montré que l'hydrate NaCl, 2H2O ne se forme pas seulement vers — 9°, mais aussi à des températures de beaucoup supérieures.

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

$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$									
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	۶	M	$ m M_2$	t	D	Q W	поуеппе	D M moyenne	$\frac{\mathbf{D}}{\mathbf{M_2}}$
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		•		7,1 +	2,73	2,203			
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$			G	1,20	2,80	2,258	6	6	1 00
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		1,24	7,07	+ 1,13	2,87	2,315	7,91	7,211	16e' I
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	33.2			+ 1,14	2,86	2,307			
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$				07,1	5,70	2,298			
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$			10	1,11	5,74	2,303	77. 5	6	V
$\begin{pmatrix} & -1,63 & 5,63 \\ & -4,80 & 8,80 \\ & -4,76 & 8,76 \\ & -4,73 & 8,73 \\ & -4,73 & 8,73 \\ & -4,73 & 8,73 \\ & -4,72 & 8,72 \end{pmatrix}$		7,48	10,4	1,72	5,72	2,306	60,0	4,234	T , 539
$\begin{pmatrix} & 4,80 & 8,80 \\ & -4,76 & 8,76 \\ & -4,73 & 8,73 \\ & -4,73 & 8,73 \\ & -4,72 & 8,72 \end{pmatrix}$				- 1,63	5,63	2,270			
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	6,3			4,80	8,80	2,372			_{(e}
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$				4,76	8,76	2,361			
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	_	i c	3	4,73	8,73	2,353	0	6	F 03
— 4,72 8,72		5,5	0,13	- 4,73	8,73	2,353	c, 'o \	60°,42	1,424
	6 7			4,72	8,72	2,350	2		
(- 4,77				4,77	8,77	2,364			
7,43 12,58 —16,00 ⁵³ 20,00 2,692		7.43	12,58	$-16,00^{53}$		2,695	20,0	2,692	1,590

55 Le chistre $t = -16^{\circ}$, 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 remarque dans les expériences précédentes; néanmoins le maximum est probablement déterminé à moins d'un demi-degré. » (Despretz, l. c., p. 61.)

Chlorure de sodium TABLEAU XII (Rossetti) 54

٥s	M	\mathbf{M}_2	E	E	*	D	D M	M_2
	Ċ	Ç	٥	Ć	°(
- 0	0,5	0,81	0.32	0,640	90,6	1,00	2,000	1,234
£0,3	-	1,63	0,65	0,650	+ 1,77	2,23	2,230	1,368
	61	3,27	1,27	0,635	0,58	4,58	2,290	1,402
7,6	က	4,93	1,90	0,633	3,24	7,24	2,413	1,468
69	4	6,62	2,60	0,650	- 5,63	9,63	2,408	1,450
	9	10,06	3,94	0,652	— 11, ₀₇	15,01	2,512	1,499
3,9	7	11,78	4,60	0,657	-13,69	17,69	2,527	1,502
	∞	13,59	5,12	0,640	— 16,e2	$20,_{62}$	2,578	1,517
	200					2223		

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 (1. c., p. 1424), M. Rossetti dit seulement qu'elles contenaient «0,5; 1;..... 8 pour cent de NaCl, » sans préciser si c'est pour 100 parties d'eau, ou pour 100 parties de dissolution; mais à la page 1443, en parlant de ce que j'ai appelé coefficient d'abaissement, il dit que

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

Les valeurs de ℓ (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 M croît avec M (comp.tab. XI et XII) pouvait être expliqué par l'hypothèse de M. Rüdorff, sur la préexistence dans la dissolution de l'hydrate NaCl, 2H²O, 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 M₂, tab. XII. Ainsi, M. R. a calculé que la dissolution à « 8 ⁰/o de NaCl » contiendrait (13,6 º/o de NaCl, 2H²O »; or 13,6 de NaCl, 2H²O, pour 100 de dissolution; tandis que 13,6 de NaCl, 2H²O, pour 100 d'eau, equivaut bien à 8 de NaCl, pour 100 d'eau. — Il paraît donc que, malgré les passages que nous avons cités (pp. 1443 et 1446), les chiffres 0,5; 1; 8 avaient bien, 'dans la pensée de M. Rossetti, la signification que nous leur avons attribuée dans le texte; on est d'autant plus autorisé à le croire que, dans l'autre supposition, la comparaison qu'il établit entre ses résultats et ceux de Despretz et de M. Rüdorff n'aurait aucun fondement.

lution contient les hydrates NaCl, 2H2O (connu à l'état solide) et NaCl, 3H2O (correspondant à LiI, 3H2O 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

$$H_3^{(e)} \equiv 0.755 \times 58,5 - \frac{18 \times 3 \times 23,6}{100},$$

ou, en effectuant les calculs,

$$H_3^{(e)} \equiv 31.4.$$

En comparant entre eux les chiffres des colonnes E (tab. VIII, IX et X) on voit que, pour M = 6, on peut admettre $E = 0.600^{56}$; d'après la formule (VI) on a donc, puisque s = 2 (par hypothèse),

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

ou, en effectuant les calculs,

$$H_2^{(e)} \gtrsim 33.8.$$

M. Rossetti ne paraît pas avoir pris la précaution de projeter dans ses dis solutions un fragment de glace, pour empêcher leur température de baisse 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.

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

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,

$$H_3^{(d)} = 2{,}_{692} \times 58{,}_5 - \frac{18 \times 3 \times 20{,}_0}{100},$$

ou, en effectuant les calculs,

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

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

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

ou

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

En consultant les colonnes $\frac{D}{M}$ (tabl. XI et XII), on voit que pour M=0.5, $\frac{D}{M}$ doit être au moins inférieurà 2.24. D'après la formule (VI), pour s=2, on a donc:

$$H_2^{(d)} = 2.24 \times 58.5 - \frac{18 \times 2 \times 1.12}{100}$$

ou

$$H_o^{(d)} \stackrel{=}{<} 130,6^{57}$$
.

⁸⁷ Eu égard à l'incertitude de 0°,1 dans la température du maximum de l'eau, on peut admettre, pour M=0.5, $D < \left[\frac{2.24}{0.5} + 0.1 = 1.22\right]$,

Nous verrons dans la suite que, pour un seul et même sel, le rapport $\frac{H_n^{(d)}}{H_n^{(e)}}$ doit avoir la même valeur, très approximativement du

moins, pour toutes les valeurs de n (c'est-à-dire, quel que soit l'état d'hydratation du sel). S'il en est ainsi, il est évident que, quels que soient les hydrates du sel que contiennent les dissolutions, on

pourra toujours trouver la valeur du rapport $\frac{H_n^{(d)}}{H_n^{(e)}}$, en cherchant

la valeur du rapport $\frac{D}{E}$ pour celle des dissolutions dont la température de congélation est égale à celle de son maximum de densité. — Soit, pour cette dissolution, $M = \mu$ et $t = -E = \tau$.

La différence

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

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

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

doù

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

TABLEAU XIII. — Clorure de sodium.

M	t moyerne (tabl. XI.)	D moyenne (tabl. XI.)	E (tabl. VIII.)	t + E	D E
1,24	+ 10,19	20,81	00,71	+ 1,90	3,96
2,48	— 1 ,69	5,69	1,41	- 0,28	4,04
3,71	- 4,75	8,75	2,12	— 2,63	4,13
7,43	16,0	20,0	4,34	11,66	4,61

En considérant la courbe des E et celle des t comme droites entre les abscisses M=1.24 et M=2.48, on ne commet pas d'erreur appréciable; on trouve alors pour les coordonnées du point d'intersection

$$\mu = 2,32$$
 $\tau = -1^{\circ},32$

ďoù

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

M. Rüdorff sur la congélation (tab. IX), on trouve

$$\mu = 2,30$$
 $\tau = -1^{\circ},38,$

d'où

$$\frac{\mathbf{H}_n^{(d)}}{\mathbf{H}_n^{(e)}} = 3,90.$$

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 NH⁴Cl,H²O; 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 NH⁴Cl), les formules <math>(V) et (VI) donnent

$$H_1^{(e)} = 0.685 \times 53.5 - \frac{18 \times 1 \times 13.7}{100}$$

ou

$$H_4^{(e)} = 34.2;$$

 $\frac{E}{M}$ déduites de ses expériences sont comprises entre 0,640 et 0,680.

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

TABLEAV XIV. — Rüdorff. Chlorure d'ammonium.

M	E	E
1	00,65	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.

ę	M	M ₁	E	$\frac{\mathbf{E}}{\mathbf{M}}$	$\frac{\mathrm{E}}{\mathrm{M}_{1}}$
0,8	, 2	2,69	10,3	0,650	0,483
0,8	10	13,83	6,65	0,665	0,481
	12	16,71	8,0	0,667	0,479
	14	19,63	9,45	0,675	0,481
0,8	46	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

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

ou

$$H^{(e)} = 34.8.$$

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

Chlorure de calcium.

Le chlorure de calcium CaCl² cristallise à la température ordinaire avec 6H²O. Ces cristaux retiennent 2H²O lorsqu'ils sont desséchés dans le vide (Graham), ou chauffés à 200° (Mitscherlich) 6°; chauffés plus fortement ils deviennent anhydres. — On ne connaît pas la composition des cristaux de bromure et de iodure de calcium.

M. Rüdorff a conclu de ses expériences sur la congélation (tab. XVI) que le chlorure de calcium préexiste en dissolution à l'état de CaCl²,6H²O. 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 $M \equiv 3.71$), d'un hydrate contenant à peu près 15 atomes d'eau 61 .

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

⁶⁰ Suivant Legrand, la dissolution saturée à 1790,5, 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.

ę	M	M_{6}	Е	$\frac{\mathbf{E}}{\mathbf{M}}$	$\frac{\mathbf{E}}{\mathbf{M}_6}$
6,2 7,9	1 2 4 6 8 10 14 18	1,99 4,02 8,21 12,57 17,20 21,80 31,89 43,05	0,4 0,9 1,85 2,85 3,9 4,9 7,4 10,0	0,400 0,450 0,462 0,476 0,487 0,490 0,528 0,555	0,201 0,223 0,225 0,226 0,226 0,224 0,232 0,231

la température ordinaire, le contact de la plus petite parcelle de CaCl²,6H²O fait cesser immédiatement la sursaturation. Il n'en est plus ainsi à 0°. M. Kremers a observé qu'une dissolution de chlorure de calcium, saturée à la température ordinaire et placée dans de la glace fondante, est restée pendant trois heures fortement sursaturée, et cela malgré la présence dans la dissolution de cristaux de sel ordinaire qu'il y avait jetés à plusieurs reprises 6².—C'est le même phénomène que j'ai observé sur le chlorure de sodium.

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.

ę	M	M ₄₅	E	E M	$\frac{\mathrm{E}}{\mathrm{M}_{15}}$
19,8 15,4 13,9	0,62 1,24 2,48 3,71 7,43 14,85	2,46 4,39 9,07 14,01 31,46 79,84	0,22 0,53 1,03 1,61 3,56 8,91	0,356 0,429 0,417 0,435 0,481 0,601	0,402 0,424 0,414 0,415 0,414 0,412

TABLEAU XVIII (Despretz). — Chlorure de calcium.

ę	M	M ₁₅	t	D	D M	D moyenne	D M moyenne	$rac{ ext{D}}{ ext{M}}_{ ext{45}}$
	0,62	2,16	+ 3,24	0,76	1,223	0,76	1,223	0,352
	1,24	4,39	+2,08 + 2,02		1,548 1,597	1,95	1,573	0,444
	2,48	9,07	-0,09 + 0,20		1,649 1,532	3,94	1,593	0,434
38,4	3,71	14,01 }	_ 2,40	6,40	1,725	6,43	1,736	0,459
15,8			-2,47 $-10,38$		1,744 1,935	8		
	7,43	31,16	-10,48	14,48	1,949	14,43	1,942	0,463

Puisque les cristaux de CaCl²,6H²O 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 CaCl²,6H²O; 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 CaCl²,15H²O = 381,

$$H_{45}^{(e)} = 0,1135 \times 381 = 43,2.$$

D'après le tableau XVIII, on peut admettre $h_{45}^{(d)} = 0.46$, d'où

$$H_{45}^{(d)} = 0.46 \times 381 = 175.$$

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

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

et que
$$\frac{H_n^{(d)}}{H_n^{(e)}} = \frac{H_{15}^{(d)}}{\bar{H}_{15}^{(e)}}$$
 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.

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

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

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

d'où

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

 μ est plus grand pour le chlorure de calcium que pour le chlorure de sodium, mais τ a sensiblement la même valeur; ceci est

au reste une conséquence de ce que le rapport $\frac{H_n^{r}}{H_n^{(e)}}$ est le même

pour les deux sels. Ainsi, les dissolutions de chlorure de sodium et de chlorure de calcium qui se congèlent à la température de leur maximum de densité, ont sensiblement le même point de congélation (et la même température du maximum). Ceci est très probablement vrai pour tous les chlorures, bromures et iodures alcalins et alcalino-terreux.

Chlorure de strontium.

Le chlorure de strontium cristallise à la température ordinaire avec 6 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 complétement 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.

M	Е	<u>E</u> <u>M</u>
9 15	3 [°] ,05 5,45	0,334 0,363 0,398
	9	9 3°,05 15 5,45

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

$$H_{45}^{(e)} = 0.334 \times 158.5 - \frac{18 \times 15 \times 3.05}{100}$$

ou

$$H_{15}^{(e)} = 44.7.$$

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 H²O seulement, et il les perd à 100° (Mulder). — Le bromure et le iodure de baryum cristallisent avec 2 H²O. Croft a aussi obtenu le iodure avec 7 H²O (peut-être 6 H²O).

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 $M_2 \ge 20$ il se trouve l'hydrate BaCl², $2H^2O$, on aurait $h_2^{(e)} = 0$, 192 (tab. XXI), et comme (A + 18n) = 244, 2,

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

TABLEAU XXI (Rüdorff).

Chlorure de baryum.

M ₂	E	$\frac{\mathbf{E}}{\mathbf{M_2}}$
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	0,488
18	3,4	0,188
20	3,95	0,197
	Moy	yenne 0,192

Dans la dissolution M > 20, il faudrait admettre un mélange de BaCl²,2H²O et de BaCl²,6H²O; on aurait alors r=6-2=4, d'où, pour M₂ = 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.

ς	M_2	E	$\frac{\mathrm{E}}{\mathrm{M}_2}$
	5	1,02	0,204
	10	2,05	0,205
	14	2,85	0,204
٠.	20	4,2	0,210
5,6	24	5,15	0,215
	»	5,45	0,215
47.	25,27	5,75	0,228
17,4	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 BaCl²,6 H²O et d'un hydrate supérieur, avec peut-être 15 atomes d'eau. La formule (V) donne alors , pour $\mathbf{M}_2 = 30$ et r = 15-2=43,

$$H_{15}^{(e)} = 0.250 \times 244.2 - \frac{18 \times 13 \times 7.5}{100}$$

ou

$$H_{45}^{(e)} = 43,4.$$

En admettant, pour $M_2 = 14$, $\frac{E}{M_2} = 0.204$ (tab. XXI et XXII), la formule (VI) donne (s = 6 - 2 = 4)

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

ou

$$H_6^e = 47.8,$$

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"Cl² cristallise ordinairement avec 4 H²O. De la dissolution sursaturée de ce sel il peut se séparer des cristaux de même composition que les précédents (MnCl²,4H²O), mais de forme cristalline différente (Marignac). — Le bromure fournit aussi des cristaux à 4 H²O 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 $\frac{E}{\bar{M}_{42}}$ est constant.

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.

M ₄	M ₁₂	Е	$\frac{\mathbf{E}}{\mathbf{M}_{4}}$	E M ₁₂
4,03	7,172	10,0	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

TABLEAU XXIII (Rüdorff). Chlorure manganeux.

En admettant, comme l'a fait M. Rüdorff, que les dissolutions de chlorure manganeux contiennent l'hydrate MnCl², 12 H²O, et que $h_{12}^{(e)} = 0$, 138 (tab. XXIII), on trouve (342 poids atomique de MnCl, 12H²O)

Moyenne,

$$H_{12}^{(e)} = 0.138 \times 342 = 47.2.$$

Chlorure cuivrique.

J'ai déjà reproduit (tab. Ier, § Ier) les résultats obtenus par M. Rüdorff avec les dissolutions de chlorure cuivrique, et j'ai exposé, au § V, pour quelle raison je crois que la dissolution concentrée contient (à la température de sa congélation) un mélange de deux hydrates, et non pas seulement l'hydrate Cu''Cl², 4H²O, comme l'a pensé M. Rüdorff.

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

$$H_{42}^{(e)} = 0,127 \times 350,5 = 44,5.$$

Carbonate de potasse.

D'après les traités de chimie, la dissolution concentrée de carbonate de potasse dépose, par le refroidissement, des cristaux de K²CO³,2H²O. M. Mulder dit que le sel anhydre humecté puis desséché à 104° retient, à cette température, 2 atomes d'eau ⁶⁴. — D'un autre côté, M. Marignac a trouvé pour les cristaux de carbonate de potasse hydraté la composition 2K²CO³,3H²O ⁶⁵, et M. Pohl a trouvé la même composition pour des cristaux qui se sont formés dans une dissolution saturée, préparée depuis longtemps. Ces mêmes cristaux dissous dans l'eau produisirent une élévation de température, et desséchés à 100° ils ne retinrent que 1 atome d'eau ⁶⁶.

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

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

⁶⁴ Mulder. Bijdragen, etc., p. 98.

⁶⁸ Jahresbericht 1857, p. 135.

⁶⁶ Jahresbericht 1860, p. 115.

TABLEAU XXIV (Despretz).

Carbonate de potasse.

М	E	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
D	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	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.

ξ	M	M_6	E	E M	$\frac{\mathrm{E}}{\mathrm{M}_{6}}$
	2	3,62	$0^{\circ},6$	0,300	0,166
	6	11,23	1,9	0,317	0,169
2,0	7,5	14,21	2,4	0,320	0,169
	10	19,34	3,2	0,320	0,165
2,8	12	23,62	3,85	0,321	0,163
	14	28 03	4,55	0,325	0,162
	16,2	33,44	5,35	0,330	0,162
4,4	18	37,36	6,0	0,333	0,161
\	20	42,27	6,75	0,338	0,160
(»	»	6,75	0,338	0,160
6,0	23,6	51,60	8,25	0,350	0,160
	25	55,41	8,85	0,354	0,160
(30	69,89	11,15	0,372	0,160
6,3	35	85,96	13,8	(),394	0,161
(40	103,85	16,8	0,420	0,162
5,9	»))	16,6	0,415	0,160
5,6	50	146,49	23,45	0,469	0,161
,	60	201,64	31,6	0,527	0,157

TABLEAU XXVII — (Despretz) — Carbonate de potasse.

	M	$ m M_{6}$	+1	D	D M	D Moyenne.	D M	$\frac{\mathrm{D}}{\mathrm{M}_{6}}$
_	33	9	90,76	7,76	2,092	,	677 69	101
_			4,14	8,14	2,194		7,143	101.1
_	7 43	14.08	(-12,64)	16,64	2,240	16.51	6	107
۶		0,1	(-12,18]	16,18	2,178	;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;	7,203	7,107

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

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

•7 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 E R croìt 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 $M \gtrsim 20$ 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 K²CO³,6H²O)

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

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, Schræder). — Les cristaux ordinaires (à 7 atomes d'eau) des trois sels perdent 6H²O audessous 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 6H²O.

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 5H²O dès que la température s'élève au-dessus de 0°.

A 80°, le sulfate ferreux cristallise avec 4H2O (Regnault). — M. Lecoq de Boisbaudran l'a obtenu avec 6H2O.

Le sel à 7H²O exposé à l'air sec, à la température ordinaire, perd 3 atomes d'eau (Mulder); à 100°, il en perd 6; le septième n'est dégagé que vers 300°.

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

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

⁶⁸ Poggend. Ann., t. 42, p. 577.

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

De même que la dissolution saturée de sulfate de zinc, celle de sulfate ferreux se trouble lorsqu'on la chauffe (à l'abri de l'air)

au-dessus de 99°. 70

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

TABLEAU XXVIII. — Sulfate de magnésie.

ę	M ₇	E	$\frac{\mathbf{E}}{\mathbf{M}_7}$
	10 20	0°,74 1,48	0,074 0,074
	30	2,45	0,074
	» 40	2,2 2,9	0,073 0,073
6,5	50 60	3,84 4,95	0,077 0,083
6,3	\	4,9	0,082
3,6	70 * 80 *	6,1 7,2	0,087 0,090
3,8	90 *	8,4	0,093

⁶⁹ Mulder, l. c., p. 74

⁷⁰ Mulder, l. c., p. 140.

TABLEAU XXIX. —	Sulfat	e de	zinc.
-----------------	--------	------	-------

ę	M ₇	E	$\frac{\mathbf{E}}{\mathbf{M}_7}$
	30	10,65	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
	90	6,1	0,068
5,7	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 MgSO⁴,12H²O observés par Fritzsche. Ceci exigerait r=5.

TABLEAU XXX. — (Blagden).⁷¹
Sulfate ferreux

M ₇	E	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 MgSO⁴,7H²O)

$$H_7^{(e)} = 0.073 \times 246 = 18.0.$$

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 ZnSO4,7H2O),

$$H_7^{(e)} = 0.055 \times 287 = 15.8,$$

et pour le sulfate ferreux (278 poids atomique de FeSO⁴, 7H²O),

$$H_7^{(e)} = 0.055 \times 278 = 15.3.$$

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

Sulfate de cuivre.

Le sulfate de cuivre cristallise ordinairement avec 5H2O. 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 CuSO⁴,5H²O, comme l'hydrate Na²SO⁴,7H²O est détruit par le contact du sel de Glauber. Le sel à 5H2O, 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 $\frac{E}{M_{\pi}}$ pour les sulfates de magnésie et de

zinc, le rapport $\frac{E}{M}$ 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 M₅ = 11,62 le maximum est, dit-il, « vers — 6°.»

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

TABLEAU XXXI.

Sulfate de cuivre.

$\mathbf{M_{5}}$	Е	$\frac{E}{M_5}$
10	0,72	0,072
15	1,05	0,070
20	1,4	0,070
30*	2,1	O,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	D M ₅
5,81 11,62	$\begin{bmatrix} - & 0^{\circ}, 62 \\ - & 6 \end{bmatrix}$	4,62 10	0,795 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 CuSO⁴,5H²O. Dans ce cas $h_5^{(e)}=0$,070 (tab.XXXI), et (249,5 poids atomique de CuSO⁴,5H²O)

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

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 CuSO⁴,5H²O, j'ai trouvé $T=-1^{\circ}$,6, chiffre que je crois exact à 0°,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,

 $^{^{75}}$ Il a été difficile de déterminer T pour le sulfate de cuivre. Au commencement de l'expérience, le thermomètre marquait — $2^{\circ},45$; 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 — $1^{\circ},5^{\circ}/_{\star}$ et — $1^{\circ},6^{\circ}/_{\star}$. — Par sa méthode, M. Rüdorst a trouvé T = —2°,0, d'où S = 16,6. Le chistre 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 '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.

 $\begin{array}{|c|c|c|c|c|c|} \hline M & E & \frac{E}{M} \\ \hline 2 & 0,4 & 0,200 \\ 4 & 0,8 & 0,200 \\ 6 & 1,2 & 0,200 \\ 8 & 1,65 & 0,206 \\ \hline & Moyenne, 0,201 \\ \hline \end{array}$

TABLEAU XXXIV⁷⁴ Sulfate de potasse.

M	E	E M
4	00,9	0,225
6	1,35	0,225
7	1,55	0,221
	Moyenn	e, 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

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

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

M	t	D	D M	D moyenne	D M moyenne
0,62	$+$ $2,\overset{\circ}{92}$	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		4 000
»	— 0,13	4,13	1,665	4,11	1,657
3,71	_ 2,14	6,14	1,665	6 00	4 200
»	_ 2,42	6,42	1,730	6,28	1,693
7,43*	7 ,95	11,95	1,608		
»	- 8,65	12,65	1,703	19 27	A 00r
»	- 8,45	12,45	1,676	12,37	1,665
»	- 8,43	12,43	1,673		
	is.	Moyeni	ne, 1,679	30	9900

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

et

$$\frac{\mathrm{H}^{(d)}}{\mathrm{H}^{(e)}} = 8.34$$

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

$$\mu=2,74.$$

TABLEAU XXXVI,
Sulfate d'ammonium.

M	E	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	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
	Moyenn	e. 0.196

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

$$H^{(e)} = 0.224 \times 174 = 39.0$$

et

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

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

$$\mu = 2,77.$$

Si le sulfate d'ammonium peut exists 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 Am²SO⁴)

$$H^{(e)} = 0.276 \times 132 = 36.4.$$

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 K²CrO⁴)

$$H^{(e)} = 0.196 \times 194.5 = 38.1.$$

 $T = -11^{\circ}$,3 (d'après M. Rüdorff -12° ,5), d'où S = 57,7.

Azotate de potasse.

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

D'après le tableau XXXVIII, $h^{(e)} = 0.267$, d'où (101 poids atomique de KNO³)

$$H^{(e)} = 0.267 \times 101 = 27.0.$$

J'ai trouvé $T=-2^{\circ}$,85 (M. Rüdorff a trouvé le mème chiffre), d'où S=10,7.

 $^{^{78}}$ 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	Е	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	e 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 Na²SO⁴,7H²O. Ces derniers fondent à 25° et sont beaucoup plus solubles que les cristaux à 10 atomes d'eau.

Le sulfate de soude anhydre s'échausse 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 Na²SO⁴, 7H²O, 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.

TABLEAUXXXIX (Rüdorff.)

Sulfate de soude.

M	Е	E M
1	0,3	0,300
2	0,6	0,300
3	0,9	0,300
4	1,15	0,290

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

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

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

Je n'ai réussi qu'une seule fois à faire congeler la dissolution M=20, quoique l'expérience ait été répétée plus de vingt fois. Cette dissolution n'est pas seulement sursaturée de Na 2 SO 4 ,10H 2 O, 76 mais elle l'est aussi de la modification plus soluble Na 2 SO 4 ,7H 2 O (dont la solubilité à — 3 0 55 est 14,5). D'après cela, on comprend pourquoi, dans mes expériences, il y avait toujours précipitation, quelquefois de Na 2 SO 4 ,10H 2 O, le plus souvent de Na 2 SO 4 ,7H 2 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° ,2 (la température du bain était depuis 50 minutes inférieure à — 6°), il y eut formation spontanée de glace dans un des tubes, lequel fut immédiatement enlevé du bain et placé dans de l'eau à 0° . La glace s'étant en partie fondue, j'ai pu me convaincre qu'il n'y avait pas eu précipitation de sel. Avant que toute la glace fût refondue, j'ai remis le tube dans un bain à — 6° ,45; la congélation a repris, et au bout de quelques instants le tube s'est fêlé par suite de la dilatation du contenu. — Le point de congélation de la dissolution M = 25 doit donc être supérieur à — 6° ,45. Il est probablement très voisin de — 5° .

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

J'ai dit, aux §§ II et IV, qu'on peut expliquer le cas de $\frac{E}{M}$ et $\frac{D}{M}$ décroissants, en admettant que les dissolutions contiennent un $m\acute{e}$ -lange 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 = 4 et M = 20 (tab. XXXIX et XL) (142 poids atomique de Na²SO⁴), les formules (V) et (VI) donnent

$$H_r^{(e)} = 0.300 \times 142 - \frac{18 \times r \times 0.3}{100}$$

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

ou, en effectuant les calculs,

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

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

On voit qu'en supposant que la dissolution de sulfate neutre de soude ne contient qu'un mélange de différents hydrates de ce sel, les abaissements $\Pi_r^{(e)}$ et $\Pi_s^{(e)}$ 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 :

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

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

Pour le sulfate de potasse, nous avons trouvé

$$H^{(e)} = 35,0 \text{ à } 39,0$$

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

To 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,

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

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

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 ${\bf E}$ et de celle des t (déterminées de la même manière que pour le chlorure de sodium) sont 80

$$\mu = 2.04$$
 $\tau = -0^{\circ},57.$

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

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

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

 $^{^{80}}$ Les courbes sont supposées droites entre les abscisses M=1,24 et 2,48. J'ai pris E=0,36 et 0,68. Ces valeurs de E sont déduites des températures de congélation « à l'état d'agitation » tirées du mémoire de Despretz. Je les ai choisies de préférence à celles qu'on déduirait des tableaux XXXIX et XL, parce qu'elles sont un peu plus voisines de 0° . 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.

TABLEAU XLIII. — (Rüdorff.)

Azotate d'ammonium.

M	E	E M
1	0,4	0,400
2	0,75	0,375
4	1,5	0,375
6	2,35	0,394
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

M	E	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.

TABLEAU XLV.81

Azotate de soude.

Azotate d'ammonium.

M	E	$\frac{E}{M}$	M	Е	$\frac{E}{M}$
	0			0	
12	4,25	0,354	2	0,83	0,415
20	6,7	0,335	5	2,03	0,406
»	6,7	0,335	6	2,4	0,400
30	9,7	0,323	10	3,85	0,385
40	12,7	0,318	12	4,55	0,379
50	15,7	0,314	20	6,9	0,345
»	15,4	0,308	30	$9,_{35}$	0,312
»	15,4	0,308))	$9,_{35}$	0,312
60*	18,8	0,313	40	11,75	0,294
»	18,6	0,310	50	13,6	0,272
70*	21,55	0,308	60	15,6	0,260
»	21,8	0,311	70,24	17,1	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.

 $^{^{\}rm 81}$ 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, ontrouve $h^{(e)}=0$,310, d'où (85 poids atomique de NaNO3)

$$H^{(e)} = 0.310 \times 85 = 26.4$$

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 NaNO³, mais que, cette dissolution venant à être délayée, le sel neutre est décomposé par l'action de l'eau en proportion d'autant plus grande que la masse d'eau est plus considérable.

Pour l'azotate d'ammonium le rapport $\frac{E}{M}$ décroit indéfiniment. Même s'il devenait constant pour des valeurs de M plus grandes que 70,24 (tab. XLV), on aurait $h^{(e)} < 0$,248, d'où (80 poids atomique de AmNO³)

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

011

$$H^{(e)} = 19.8,$$

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 $T = -18^{\circ}$, 45 (M. Rüdorff, $T = -17^{\circ},75$), d'où S = 58,5.

Pour l'azotate d'ammonium, T = - 17°,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 33º environ, avec 10 atomes d'eau. La dissolution évaporée au-dessus de 33° dépose un sel qui, suivant les traités de chimie, contient 1 atome d'eau d'hydratation. Il peut se séparer de la dissolution sursaturée deux variétés de carbonate de soude contenant toutes deux 7 atomes d'eau, mais de forme cristalline et de solubilité différentes (Lœwel). Dans la dissolution ordinaire refroidie jusqu'à - 20°, il peut se former des cristaux à 15 atomes d'eau (Jacquelain). En outre, on a observé un carbonate de soude avec 5 atomes d'eau (Schindler, Berzelius, Persoz), un avec 6 (Mitscherlich) et un avec 9 atomes d'eau (Jacquelain).

Le carbonate de soude anhydre traité avec l'eau à la température ordinaire s'échauffe assez fortement. J'ai observé un dégage-

ment 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.

TABLEAU XLVII.

Carbonate de soude.

M	Е	$\frac{\mathrm{E}}{\mathrm{M}}$
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

М	E	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
i i	a t	1

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

M	t	D	$\frac{\mathrm{D}}{\mathrm{M}}$	D Moyenne	D M Moyenne
3,71* » 7,43*	- 6,99 - 7,03 -17,19	10,99 11,03 21,19	$egin{array}{c} 2,962 \ 2,973 \ 2,852 \ \end{array}$	\	2,968 $2,866$

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 2 CO 3),

$$H^{(e)} \ge 0.350 \times 106$$

ou

$$H^{(e)} \ge 37.1$$
;

et d'après le tableau XLVIII,

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

ou

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

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

$$\mu = 1,55$$

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

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

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

L'azotate de baryum cristallise ordinairement sans eau d'hydratation. — L'azotate de strontium cristallise de sa dissolution concentrée chaude à l'état anhydre, et de sa dissolution froide moins concentrée à l'état de Sr(NO3)2,2H2O.—L'azotate de calcium cristallise avec 2H2O. Ces cristaux sont très déliquescents. — Les cristaux d'azotate de plomb sont anhydres.

TABLEAU XLIX.

Azotate de baryum.

 $\begin{array}{|c|c|c|c|c|c|} \hline M & E & \frac{E}{M} \\ \hline & 2,25 & 0,4 & 0,478 \\ \hline & 4,5 & 0,7 & 0,456 \\ \hline \end{array}$

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 L1.

Azotate de plomb.

TABLEAU LII. (Rüdorff).

Azotate de calcium.

M	Е	E M	M	E	$\frac{\mathbf{E}}{\mathbf{M}}$
8 12 16 24 32	0,9 1,2 1,5 2,0 2,5	0,113 0,100 0,094 0,083 0,078	1,42 5,02 6,99 11,12 11,86 14,92	0,4 1,4 1,9 3,05 3,3 4,15	0,281 0,279 0,272 0,274 0,278 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 E 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.

X

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

Potasse caustique.

L'hydrate de potasse KHO s'échauffe très fortement, comme on sait, au contact de l'eau. La dissolution chaude concentrée dépose par le refroidissement des cristaux à 2H²O; desséchés dans le vide sur l'acide sulfurique, ces cristaux perdent latome d'eau (Schœne)⁸².

— La dissolution concentrée de potasse développe une quantité de chaleur très considérable lorsqu'on l'étend d'eau.

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

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

ξ	M	${ m M}_2$	Е	E M	$\frac{\mathrm{E}}{\mathrm{M}_2}$
	2,361	3,924	1,45	0,614	0,395
6,4	$\frac{3,968}{6,720}$	6,681	2,55 $4,50$	0,643 $0,670$	0,382 $0,390$
	$\begin{pmatrix} 6,720 \\ 6,983 \end{pmatrix}$	11,502	4,50	0,680	0,390 $0,397$
5,3	9,345	16,282	6,6	0,706	0,404

⁸² Poggend. Ann., t. 131, p. 147.

TABLEAU LIV (Despretz). — Potasse caustique.

ς	M	t	D	<u>D</u>	D Moyenne.	D M Moyenne.
	3,71	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$\overset{\circ}{9,75}$	$2{,}628$ $2{,}569$	9,64	2,599
2.6	7,43	$\begin{pmatrix} -15,83 \\ -15,41 \\ -16,52 \end{pmatrix}$	19,83 $19,41$ $20,52$	$egin{array}{c} 2,669 \ 2,612 \ 2,759 \ \end{array}$	19,95	2,685

Les rapports $\frac{E}{M}$ et $\frac{D}{M}$ sont croissants. M. Rüdorff a conclu de ses expériences (tab. LIII) que la dissolution de potasse contient l'hydrate KHO,2H2O; mais ce qui est plus probable, c'est que les dissolutions contiennent un mélange de deux hydrates, car les valeurs de ℓ sont différentes les unes des autres et supérieures à 2.

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

$$\mathbf{H}_r^{(e)} \overline{\ge} 0,706 \times 56 - \frac{18 \times r \times 6,6}{100}$$

$$H_s^{(e)} \equiv 0.614 \times 56 - \frac{18 \times s \times 1.45}{100},$$

ou

$${\rm H}_r^{(e)} \overline{\geq} 39,54 - 1,188 \, r$$

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

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

$$H_r^{(d)} \equiv 150,4 - 3,59 r$$

$$H_s^{(d)} = 145,5 - 1,74 s.$$

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

$$H_2^{(e)} \equiv 33.9$$

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

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

$$\mu=2,04$$

$$au = -1$$
,30,

ďoù

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

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

Soude caustique.

La dissolution de soude caustique peut déposer vers 0° des cristaux dont la composition, suivant les analyses de M. Hermes, est exprimée par la formule 2(NaHO),7H²O. Desséchés dans le vide, ces cristaux perdent 4H²O et il reste 2(NaHO),3H²O⁸⁴.

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

TABLEAU	LV.	(Büdorff.)		Soude	caustiane.
THE		(Trucolli,	Character (Front)	DOUGLE	Cititoto Citito.

ξ	М	$M_{1\frac{1}{2}}$	E	<u>E</u>	$\frac{E}{M_{1\frac{1}{2}}}$
0,9	$egin{pmatrix} 1,333 \\ 2,083 \\ 4,950 \\ 7,068 \end{bmatrix}$	2,260 $3,538$ $8,585$ $12,428$	$1^{\circ}_{,15}$ $1_{,8}$ $4_{,3}$ $6_{,25}$	0,863 $0,864$ $0,869$ $0,884$	0,508 $0,508$ $0,501$ $0,503$
2,7	7,532	13,282 18,699	6,85 9,6	0,909 ,0,925	0,517 0,513

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

⁸⁴ Poggend. Ann., t. 119, p. 170.

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

$$H_{3\frac{1}{2}}^{(e)} = 31,0$$

$$H_{1\frac{1}{2}}^{(e)} = 34,1.$$

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

Ammoniaque.

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

aiguilles.

Les résultats des expériences de M. Rüdorff sur la température de congélation sont résumés dans le tableau LVI. — M désigne la proportion pour 100 d'eau de la combinaison hypothétique (NH⁴)IIO.

TABLEAU LVI (Rüdorff). — Ammoniaque.

M	$M_{\frac{1}{2}}$	Е	E M	$\frac{E}{M_{\frac{1}{2}}}$
$egin{array}{c} 3,372 \ 5,818 \ 7,775 \ 12,799 \end{array}$	$egin{array}{cccc} 4,266 & & & & & & & & & & & & & & & & & & $	1°,8 3,45 4,25 7,0	0,534 0,541 0,547 0,547	0,421 0,425 0,424 0,421

M. Rüdorff a considéré le rapport $\frac{E}{M_{\frac{1}{2}}}$ comme constant, et il en a conclu que dans la dissolution d'ammoniaque préexiste la combinaison $2[(NH^4)HO],H^2O$, ou, comme il l'a écrit, $NH^4O+2HO(0=8)$.

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

D'après les expériences sur la congélation, ce serait donc la combinaison (NH⁴)HO analogue à KHO et NaHO qui préexisterait dans la solution d'ammoniaque.

D'un autre côté, d'après le tableau LVI, $h^{(e)}=0,542$ (moyenne des valeurs de $\frac{E}{M}$), d'où (25 poids atomique de (NH⁴)HO)

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

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

Acide sulfurique.

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

culées d'après le tableau LVII 85. — M désigne la proportion de II²SO⁴ pour 100 d'eau.

TABLEAU LVII (Rüdorff). — Acide sulfurique.

М	\mathbf{M}_q	Е	<u>E</u>	$\frac{\mathbf{E}}{\mathbf{M}_q}$
$egin{array}{c} 5,369 \ 10,805 \ 21,998 \ 27,805 \end{array}$	15,634 $34,898$ $91,798$ $136,519$	$2,\overset{\circ}{0}5$ $4,5$ $11,75$ $17,5$	0,382 0,416 0,534 0,629	0,434 0,429 0,428 0,429

TABLEAU LVIII (Despretz.) — Acide sulfurique.

M	t	D	<u>D</u> M	D Moyenne	D M Moyenne
0,62	$+2^{\circ}_{,18}$	1 ,82	2,935	1,82	2,935
1,24	+ 0,60	3,40	2,742	3,40	2,742
2,48	1,8	5,80	2,339		
»	- 2,04	6,04	2,435	5,92	2,387
3,71	- 4,91	8,94	2,410		
»	- 5,10	9,40	2,453	9,02	2,431
7,43	-43,89	17,89	2,408		
»	—13,53	17,53	2,359	17,72	2,384

^{*5} A l'exception de (E) = 1,09 pour M = 2,48, les valeurs de (E) (tab. LIX) indiquent probablement la véritable température de congélation à quelques centièmes près.

M	${ m M}_9$	t Moyer tab.	D nne LVIII	(E) « Etat d'agitation»	(E) M ₉	$\frac{\mathrm{D}}{(\mathrm{E})}$
0,62	1,662	+ 2,18	1,82	0,21	0,126	8,67
1,24	3,359	+ 0,60	3,40	0,44	0,131	7,73
2,48	6,861	- 1,92	5,92	1,09	0,159	5,43
3,71	10,486	-5,02	9,02	1,34	0,128	6,73
7,43	22,472	— 13,72	17,72	2,75	0,122	6,44

TABLEAU LIX. — Acide sulfurique.

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

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

Je ne saurais trouver d'autre explication de ces faits que la suivante. La dissolution d'acide sulfurique contiendrait un mélange de deux combinaisons dont les proportions relatives varieraient avec la concentration; pour celle de ces combinaisons qui préexisterait essentiellement dans les dissolutions peu concentrées,

la valeur durapport $\frac{H_n^{(d)}}{H_n^{(e)}}$ serait plus grande que pour l'autre des

deux combinaisons, qui préexisterait surtout dans les dissolutions concentrées. — On pourrait supposer, par exemple, que la dissolution peu concentrée contient une combinaison pour laquelle $\mathbf{x}^{(d)}$

 $\frac{\Pi_n}{\Pi_n^{(e)}} = 7$ ou 11 environ (comme pour les sulfates de potasse ou de

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

En considérant la courbe des E et celle des t comme droites entre les abscisses M=1,21 et 3,71 on trouve, avec les données du tab. LIX

$$\mu = 1.78$$
 $\tau = -0^{\circ}.63$

Acides chlorhydrique, iodhydrique et azotique.

En désignant par M la proportion, pour 100 d'eau, des combinaisons HCl; HI et HNO³, on trouve, d'après les expériences de M. Rüdorff, que le rapport $\frac{E}{M_6}$ pour l'acide chlorhydrique, le rapport $\frac{E}{M_4}$ pour l'acide iodhydrique, et le rapport $\frac{E}{M_{4\frac{1}{2}}}$ pour l'acide azotique, sont à peu près constants 86. M. Rüdorff a conclu à l'existence, dans les dissolutions, des combinaisons HCl,6H²O; HI,4H²O et 2(HNO³),9H²O. Il est probable qu'avec des expériences sur le maximum, on arriverait, pour l'acide azotique du moins, à d'autres conclusions.

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

XI

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

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

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

1er mélange.

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

2nd mélange.

Chlorure d'ammonium M=10; E (observé, tab. XV) = 6, 65 Chlorure de sodium . . . M=10; E (observé, tab. X) = 6, 1 Somme $12^{\circ},75$

Mélange; E (observé, par Blagden)⁸⁸ = 12°,65

⁸⁷ Température de congélation $+ 12^{\circ 3}/_{4}$ F $= -10^{\circ}$,7C.

^{**} Température de congélation $+90^{\circ}$ /4 F = -12° ,65C.

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

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

Chlorure d'ammonium
$$M = \frac{20,00}{2}$$
; E (calculé, tab. XV) = 60,65
Azotate de soude.... $M = \frac{31,78}{2}$; E (calculé, tab.XLIV) = 5,5
Somme $12^{\circ},15$
Chlorure d'ammonium $M = 20,00$; E (observé).... = $13^{\circ},65$
Azotate de soude.... $M = 31,78$; E (observé).... = $10^{\circ},2$
Moyenne $11^{\circ},925$
Mélange; E (observé) = $11^{\circ},75$

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

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

1er mélange.

Chlorure de potassium M =
$$10,19$$
; E (calculé, tab. III) = $4^{\circ},64$ Carbonate de soude . . M = $7,25$; E (calculé, tab. XLVII) = $2,85$ Somme $17,44$ Somme $7^{\circ},22$

Mélange M = 17,44; E (observé) = $7^{\circ},5$

2nd mélange.

Chlorure de sodium M = 8,00; E (calculé, tab. X) = $4^{\circ},8^{\circ}$ Carbonate de potasse M = 9,44; E (calculé, tab. XXVI) = 3,02Somme 17,44 Somme $7^{\circ},84$

Mélange M = 17,44; E (observé) = $7^{\circ},6$

Moyenne des abaissements *calculés*, pour les deux mélanges: 7°,53 Moyenne des abaissements *observés*, pour les deux mélanges: 7°,55

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

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

M. Rüdorff a mesuré l'abaissement du point de congélation de la dissolution d'un sel double, le chlorure de cuivre et d'ammonium 2NH⁴Cl,CuCl²,2H²O. Les résultats de ces observations sont dans le tableau LX. La première et la deuxième colonne contiennent les proportions de NH⁴Cl et de CuCl² pour 100 d'eau; la troisième colonne contient la proportion de sel double (anhydre) 2NH⁴Cl,CuCl²;⁸⁹ dans la quatrième et la cinquième colonne sont les abaissements du point de congélation que produiraient séparément les sels NH⁴Cl et CuCl², calculés d'après les tableaux XIV et I^{er}; dans la sixième colonne sont les abaissements calculés pour un mélange des deux sels;— ce sont les sommes des abaissements de la quatrième et de la cinquième colonne; dans la septième colonne sont les abaissements produits par le sel double, tels qu'ils ont été observés par M. Rüdorff.

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

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

M NH ⁴ Cl	CuCl ²	M 2NH ⁴ Cl,CuCl ²	E NH ⁴ Cl (tabl. XIV)	E CuCl ² (tabl. I)	F SNH4Cl calculé	E 2NH4Cl,CuCl ² nlé observé
2,40	3,03	5,42	1,56	1,09	2,65	$\overset{\circ}{2,65}$
2,65	3,34	5,99	4,72	1,21	2,93	2,9
3,17	3,90	7,16	2,06	1,45	3,51	3,5
6,32	7,94	14,26	4,11	3,48	7,29	7,3
9,90	12,43	22,33	6,44	5,31	11,75	11,55
10,67	13,41	24,08	46,9	5,82	12,76	12,6

blement les mêmes que les abaissements calculés. On ne peut donc savoir, d'après les expériences sur la congélation, si, dans la dissolution de chlorure double de cuivre et d'ammonium, les chlorures de cuivre et d'ammonium sont combinés ou simplement mélangés. La comparaison de la sixième et de la septième colonne fait voir que les abaissements observés sont sensiDans la plupart des exemples que nous venons de citer, on ne peut douter que les sels mélangés dans les dissolutions n'agissent chimiquement l'un sur l'autre; néanmoins, chaque sel abaisse le point de congélation à peu près comme s'il était seul dans la dissolution. Il paraît certain que si les substances mélangées n'excerçaient aucune action chimique réciproque, l'abaissement du point de congélation de la dissolution du mélange serait rigoureusement la somme des abaissements produits par chaque substance isolément. — Ceci justifie l'hypothèse que nous avons faite au §VI, à savoir que, lorsqu'une dissolution contient un mélange de deux hydrates d'un même sel, chaque hydrate abaisse le point de congélation de la même quantité qu'il l'abaisserait s'il se trouvait seul dans la dissolution.

XII

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

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

En désignant par V la diminution de la force élastique de la vapeur, et par M la proportion de sel anhydre pour 100 d'eau, il résulte des expériences de M. Wüllner que, pour chaque tempé-

rature, le rapport $\frac{\mathbf{V}}{\mathbf{M}}$ a une valeur sensiblement constante pour certaines substances, croissante pour d'autres. M. Wüllner en a conclu que les premières préexistent dans les dissolutions à l'état anhydre, les dernières à l'état hydraté. Pour celles-ci, il a calculé le nombre r d'atomes d'eau d'hydratation qu'il faut supposer

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

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

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

Chlorure de potassium, KCl.*
Chlorure de sodium, NaCl.**
Azotate de potasse, KNO³.*
Azotate de soude, NaNO³.*
Azotate de chaux, Ca(NO³)².
Sulfate de potasse, K²SO⁴.*
Sulfate de soude, Na²SO⁴.
Sulfate de cuivre, CuSO⁴.
Sulfate de nickel, NiSO⁴.
Phosphate de soude, Na²HPhO⁴.

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

Chlorure de calcium, CaCl²,6H²O**. Potasse caustique, KHO,2H²O.** Soude caustique, 2(NaHO),3H²O**.

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

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

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

M. Wüllner a mesuré la tension de la vapeur de trois dissolutions de chlorure de calcium : M=7,5; =15; =30. Il a trouvé que le rapport $\frac{V}{M}$ croît avec M, mais que le rapport $\frac{V}{M_6}$ est con-

stant, et il en a conclu que le chlorure de calcium préexiste en dissolution à l'état de CaCl²,6H²O (ce qui est la composition des cristaux de ce sel qui se forment à la température ordinaire). Une circonstance seulement l'a fait hésiter : c'est que la dissolution saturée de chlorure de calcium à 35° environ et au-dessus, contient moins de 6 atomes d'eau pour chaque atome de chlorure de calcium anhydre, y compris toute l'eau de la dissolution. Il est donc impossible que, dans ces dissolutions saturées, tout le sel se trouve combiné avec 6 atomes d'eau. — La chose s'explique parfaitement par la théorie de la dissociation. L'existence du sel CaCl², 6H²O dans les dissolutions employées par M. Wüllner est très possible, même à 100°, parce que ces dissolutions étaient très peu concentrées. S'il avait employé des dissolutions plus con-

centrées, il aurait sans doute trouvé $\frac{V}{M_6}$ décroissant.

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

Dans la dissolution de sulfate de cuivre, aux environs de 0°, j'ai admis l'existence de l'hydrate $CuSO^4,5H^2O$, parce que j'ai trouvé le rapport $\frac{E}{M}$ constant, et que les cristaux ordinaires

de sulfate de cuivre ont cette même composition. M. Wüllner au contraire a supposé que ce sel préexiste en dissolution à l'état anhydre.

Les faits suivants suffisent pour montrer que cette dernière hypothèse est peu vraisemblable: la couleur des cristaux de CuSO⁴,5H²O est bleue; c'est aussi la couleur de la dissolution même chauffée jusqu'à 100°; le sulfate de cuivre anhydre est blanc. — Le sulfate de cuivre anhydre attire l'humidité avec une avidité telle qu'on a pu l'employer pour déshydrater l'alcool. — Enfin, les cristaux de CuSO⁴,5H²O ne perdent leur cinquième atome d'eau qu'au-dessus de 200°, et le sel anhydre s'échauffe fortement au contact de l'eau, même à des températures élevées.

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

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

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

⁹⁴ M. Wüllner n'a pas publié le détail de ses expériences sur la dissolution de sulfate de cuivre.

⁹⁸ Poggend. Ann., t. 103, p. 543.

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

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

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

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

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

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

$$h^{(v)} = a\mathbf{T} - b\mathbf{T}^2,$$

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

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

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

XIII

Résumé et conclusions.

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

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

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

⁹⁴ Poggend Ann., t. 124, p. 179.

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

1º Lorsque, pour les dissolutions d'un même sel, les rapports $\frac{E}{M}$ et $\frac{D}{M}$ (95) sont l'un et l'autre constants entre certaines limites

déterminées de température et de concentration, on peut en conclure que, entre les dites limites, le sel préexiste dans les dissolutions à l'état anhydre.

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

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

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

Dans la première colonne sont les noms des substances.

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

⁹³ Je rappelle que M désigne le poids de sel anhydre dissous dans 100 parties d'eau, E l'abaissement du point de congélation, et D l'abaissement du maximum de densité.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

TABLEAU LXI. — Abaissements atomiques du point de congélation.

NOMS DES SUBSTANCES.	FORMULES	POIDS AT	POIDS ATOMIQUES	Coefficients d'abaissement	ABAISSEMENTS
	cininiques	A	A+18n	$h_n^{(e)}$	$\mathbf{H}_n^{(e)} = h_n^{(e)} \times (\Lambda + 18n)$
Chlorure de potassium	KCl	74,6	((0,451	33,6
Bromure de potassium	KBr	119,1	*	0,292	34,8
Iodure de potassium	KI	166,0	۹	0,212	35,2
75 Jones of Section 1977	$NaCl, 2H^2O$	58,2	94,5	•	= 33,8
Chiorure de sodium.	NaCl,3H2O *	58,5	112,5	•	= 31,4
Bromure de sodium	NaBr,3H 2 O *	403,0	157,0	0,216	33,9
Iodure de sodium	NaI,3H2O *	149,9	$203,_{9}$	0,170	34,7
Chlorure d'ammonium	NH^4Cl	53,5	<u>«</u>	*	$\stackrel{=}{<} 34.8$
Potasse caustique	KHO,2H2O	56	92	A	= 33,9
Soude caustique	NaH0, $1\frac{1}{2}$ H20	40	57	*	= 34,1

Ammoniaque	(NH4) H0 *	35		0,549	. 19,0
Chlorure de baryum	BaCl ² ,15H ² O*	208,2	478,2	•	= 43,4
Chlorure de strontium	$ m SrCl^2, 15H^2O^{\star}$	158,5	428,5	•	=44,7
Chlorure de calcium	$CaCl^2, 15H^2O^*$	111	384	0,4135	43,2
Chlorure cuivrique	CüCl³,12H²O*	134,5	350,5	0,127	44,5
Chlorure manganeux	$ m MnCl^2, 12H^2O^{\star}$	126,2	$342,_{2}$	0,138	47,2
Azotate de potasse	KNO3	101	•	0,267	27,0
Azotate de soude	$NaN0^3$	285	•	0,310	26,4
Carbonate de potasse	K2CO3,6H2O*	138	246	0,161	39,6
Chromate de potasse	$ m K^2C_{ m I}O^4$	194,5	*	0,196	38,1
Sulfate de potasse	K2SO4	174	*	0,201 à 0,224	35,0 à 39,0
Sulfate d'ammonium	$(NH^4)^2SO^4$	132	~	0,276	36,4
Sulfate ferreux	FeSO ⁴ , 7H ² O	152	278	0,055	15,3
Sulfate de zinc	$\mathrm{ZnSO^4,7H^2O}$	161	287	0,055	15,8
Sulfate de magnésie	${ m MgSO^4,7H^2O}$	09	976	0,073	18,0
Sulfate de cuivre	$\mathrm{CuSO^4,5H^2O}$	159,5	249,5	0,000	17,5

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

Les azotates de potasse et de soude forment un troisième groupe, et les isomorphes K²CrO⁴; K²SO⁴ et (NH⁴)²SO⁴ un quatrième; à ce dernier se rattache peut-être le carbonate de potasse. — Un cinquième groupe est formé par les sulfates magnésiens; l'abaissement est cependant un peu plus élevé pour les sulfates de magnésie et de cuivre que pour le sulfate de zinc et le sulfate ferreux.

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

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

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

En désignant d'une manière générale par $H_n^{(d)}$ et $H_n^{(e)}$ les abaissements atomiques du maximum et du point de congélation pour un hydrate contenant n atomes d'eau (n = 0 si la substance est anhydre), nous pouvons conclure de ce qui précède que, pour un

seul et même sel, le rapport des abaissements atomiques $\frac{H_n^{(d)}}{H_n^{(e)}}$ a toujours la même valeur quel que soit $\frac{H_n^{(e)}}{H_n^{(e)}}$

jours la même valeur, quel que soit l'état d'hydratation du sel (c'est-à-dire, quelle que soit la valeur de n). Cette loi est probablement rigoureusement exacte; en tout cas elle doit l'être très approximativement.

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

Chlorure de sodium	chimiques.	atomiques. $(A + 18n)$	COEFFICIENTS d'abaissement $h_n^{(d)}$	ABAISSEMENTS atomiques $H_n^{(d)} = h_n^{(d)} \times (A + 18n)$
•	Q	0 7		= 430 6 3 4 49 3
·	* 02	112,5	1	< 139,7 à 146,7
Potasse caustique KHO,2H2O	02	65	ı	7 143 V
Chlorure de calcium CaCl ² ,15H ² O*	H ₂ O *	381	0,46	175
Carbonate de potasse K ² CO ³ ,6H ² O *	¥ 0zH	246	1,167	287
Sulfate de potasse K ² SO ⁴		174	1,679	292
Sulfate de cuivre • CuSO4,5H2O	H ₂ 0	249,5	0,795	198

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

J'ai désigné précédemment par μ la proportion de substance anhydre, et par τ la température de congélation et du maximum de densité de cette dissolution. Lorsque la quantité μ de substance anhydre peut-être dissoute dans 100 parties d'eau à la température τ , sans subir d'autre altération chimique qu'un changement dans son état d'hydratation, il doit évidemment exister entre le

rapport $\frac{H_n^{(a)}}{H_n^{(e)}}$ et τ la relation suivante (dans laquelle θ représente la

température du maximum de densité de l'eau pure)

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

Dans le tableau LXIII sont résumées les valeurs de μ , de τ et de $H_n^{(d)}$.

 $\frac{\Pi_n}{\Pi_n^{(e)}}$ que nous avons calculées aux §§ IX et X. Quant aux sul-

fate et carbonate de soude et à l'acide sulfurique, nous avons dû admettre que ces substances sont chimiquement altérées par l'ac-

tion lu dissolvant, ce qui ne nous a pas permis de calculer $\frac{H_n^{(d)}}{H_n^{(e)}}$.

TABLEAU LXIII. — Rapport entre les abaissements atomiques.

	Ī				
NOMS DES SUBSTANCES,	FORMULES chimiques.	POIDS atomiques	3	H •	$\frac{H_n^{(d)}}{H_n^{(e)}}$
Chlorure de calcium	CaCl2	111	3,00	-1 , $31 = -0$, $32\frac{3}{4} \times 4$	4,05
Chlorure de sodium	NaCl	58,5	2,32	$-1,32 = -0,33 \times 4$	4,03
Potasse caustique	KHO	56	2,04	$-1,_{30} = -0,_{32\frac{1}{2}} \times 4$	4,08
Carbonate de potasse	K2CO3	138	2,17	$-0.64 = -0.32 \times 2$	7,25
Sulfate de potasse	K2SO+	174	2, 7 à 2, 77	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	8,34 à 7,5
Sulfate de cuivre	CuSO4	159,5	3,49	$-0.39 = -0.39 \times 1$	11,3
Carbonate de soude	Na^2CO^3	106	4,55	$-0.60 = -0.30 \times 2$	
Acide sulfurique monohydraté	$\mathrm{H}^{2}\mathrm{SO}^{4}$	86	1,78	$-0.63 = -0.31\frac{1}{2} \times 2$	
Sulfate de soude	Na ² SO 1	142	2,04	$-0.57 = -0.28\frac{1}{2} \times 2$	1

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

que pour le premier groupe 99. $\frac{n}{}$ Enfin, pour le sulfate de cuivre, la température r est 3 ou 4 fois moins éloignée de 0°, et

le rapport $\frac{H_n^{(d)}}{H_n^{(e)}}$ est environ 3 fois plus grand que pour le premier groupe.

Evidemment il y a ici quelque relation simple. Ou bien, le rapport des abaissements atomiques $\frac{H_n^{(d)}}{H_n^{(e)}}$ est 2 fois plus grand pour le

2e groupe, et 3 fois plus grand pour le 3e que pour le 1er; ou bien, l'abaissement du point de congélation de la dissolution qui se congèle à la température de son maximum de densité (τ), est 2 fois plus petit pour le 2e groupe, et 3 ou 4 fois plus petit pour le 3e que pour le 1er. — Ces deux relations ne peuvent pas subsister simultanément : c'est ce que montre l'équation

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

^{••} A ce 2me groupe se rattachent évidemment les carbonate et sulfate de soude et l'acide sulfurique.

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

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

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

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

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

En passant en revue les calculs de au et de $\dfrac{\operatorname{H}^{(d)}_n}{\operatorname{H}^{(e)}_n}$ que nous avons faits

aux §§ IX et X, on reconnaît que les résultats numériques dont l'exactitude peut inspirer de beaucoup le plus de confiance sont ceux obtenus pour les chlorures de sodium et de calcium et le carbonate de potasse. D'après cela, la seconde relation serait plus probable que la première.

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

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

NOM DE LA SUBSTANCE	Abaissement du point dec. ngélation au-dessous de zéro. E	du	Kapport entre les quantités D et E <u>D</u> E
Chlorure de sodium NaCl	0,640 C.	2,420	$\left\{\begin{matrix} 3,78 \\ 3,77 \end{matrix}\right\}$ 3,775
Chlorure de calcium CaCl	0,428	1,612	3,77 / 7,47 \
Sulfate de potasse KO,SO ³ Sulfate de soude NaO,SO ³	0,227 $0,304$	1,698 2,274	$\begin{bmatrix} 1,47\\7,48 \end{bmatrix}$
Ac. sulfurique monohydraté HO, SO		2,620	$\begin{vmatrix} 7,48 \\ 7,48 \end{vmatrix}$ 7,485
Carbonate de soude NaO,CO ² .	0,390	2,931	7,51
Carbonate de potasse KO,CO ² .	0,300	2,210	$ _{7,37} $

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

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

trois sources d'erreur sont les suivantes:

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

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

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

$$h^{(d)} = 0.285 \times 4 = 1,110,$$

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

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

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

Pour le chlorure de calcium, diss. $\begin{cases} M = 3,71, & E = 1,92 \text{ au lieu de } 3,92 \\ M = 7,43, & E = 3,28 & \text{``} 5,28 \end{cases}$ Pour le sulfate de soude, dissol. M = 3,71, & E = 1,30 & `` 2,30 Pour le carbonate de soude, diss. M = 3,71, & E = 1,85 & `` 2,85

Avec les chiffres qui sont réellement dans le mémoire de Despretz, M. R. aurait trouvé pour le chlorure de calcium, par exemple, $\frac{D}{E}=2,70$, au

lieu de $\frac{D}{E}$ = 3,77 comme dans le tableau ci-dessus; et il ne lui aurait guère

été possible d'en conclure, comme il l'a fait, que le rapport entre les deux abaissements a une valeur *identique* pour les chlorures de sodium et de calcium.

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

$$h^{(e)} = \frac{34.5}{168.5} = 0.205$$

$$h^{(d)} = 0.205 \times 4 = 0.820.$$

Le chlorure de lithium cristallise avec 2II²O. En admettant, ce qui est probable, que dans sa dissolution refroidie au-dessous de 0º il préexiste, comme le chlorure de sodium, en combinaison avec 2 ou 3 atomes d'eau, on trouve (42,5 poids atomique de LiCl)

$$h_2^{(e)} = \frac{34.5}{42.5 + 18 \times 2} = 0.439$$

$$h_2^{(d)} = 0.439 \times 4 = 1.756,$$

ou bien

$$h_3^{(e)} = \frac{34.5}{42.5 + 18 \times 3} = 0.358$$

$$h_3^{(d)} = 0.357 \times 4 = 1.432.$$
 (102)

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

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

congeler à - 20,05 et avoir son maximum de densité à - 40,20.

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

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

TABLEAU LXIV

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

NOM DES SUBSTANCES	température de congélation T	solubilitė, S
Chlorure de potassium KCl	- 11.1C - 21,85 - 15,8 - 18,7 - 7,85 - 6,55 - 1,6 - 19,05 - 11,3 - 1,2 - 3,55 - 2,1 - 2,85 - 18,15 - 17,35	24,6 29,6 22,9 — 25,1 37,3 13,5 62,2 57,7 4,0 14,5 5,3 10,7 58,5 70,0
Azotate de baryum $Ba(NO^3)^2$ Azotate de strontium $Sr(NO^3)^2$ Azotate de plomb $Pb(NO^3)^2$	$\begin{array}{c c} - & 0,7 \\ - & 5,75 \\ - & 2,7 \end{array}$	4,5 32,4 35,2

¹⁰³ Je reviendrai sur ces chiffres dans une autre occasion.

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