Température de congélation des dissolutions saline saturées : solubilité des sels à cette température

Objekttyp: **Chapter**

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

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

Heft 66

PDF erstellt am: **30.04.2024**

Nutzungsbedingungen

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

Haftungsausschluss

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

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

http://www.e-periodica.ch

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

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

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

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

VIII

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

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

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

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

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

---

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

IX

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

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