

Zeitschrift:	Bulletin de la Société Vaudoise des Sciences Naturelles
Herausgeber:	Société Vaudoise des Sciences Naturelles
Band:	11 (1871-1873)
Heft:	66
Artikel:	Recherches sur la température de congélation des dissolutions salines leur sursaturation et leur constitution chimique, et sur la solubilité de quelques sels à des températures inférieures à 0° C [suite et fin]
Autor:	Coppet, L.-C. de
Kapitel:	XII: Constitution chimique de quelques dissolutions salines, d'après les expériences sur la tension de leur vapeur
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: 10.01.2026

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

Dans 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'exerçaient 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 salines⁹⁰ ont été faites à des températures comprises entre 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 température, le rapport $\frac{V}{M}$ 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 M_r la proportion de cet hydrate pour 100 d'eau, on obtienne un rapport $\frac{V}{M_r}$ qui, pour chaque température, soit constant pour toutes les valeurs de 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, Na₂HPO₄.*

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, KOH.2H₂O.***
- Soude caustique, 2(NaOH).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 constant,

stant, et il en a conclu que le chlorure de calcium préexiste en dissolution à l'état de $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (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 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 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 concentrées, 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 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, parce que j'ai trouvé le rapport $\frac{E}{M_5}$ 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 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 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 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 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. Mulder⁹¹.

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 $\frac{V}{M}$.

⁹¹ M. Wüllner n'a pas publié le détail de ses expériences sur la dissolution de sulfate de cuivre.

⁹² Poggend. Ann., t. 103, p. 543.

TEMPÉRATURE	$\frac{V}{M}$		DIFFÉRENCE
	M = 5	M = 25	
28,7	0,418 ^{mm}	0,095 ^{mm}	-0,023
32,2	0,438	0,441	-0,027
35,7	0,448	0,429	-0,019
39,5	0,456	0,458	+0,002
42,7	0,476	0,464	-0,012
44,7	0,216	0,493	-0,023
47,2	0,220	0,496	-0,024
47,6	0,236	0,214	-0,022

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 même 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.

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 $\frac{V}{M}$ paraîsse 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 degrés d'hydratation. En outre, pour les azotates de soude et d'ammonium, le rapport $\frac{E}{M}$ 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 hypothèse, 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

$$h^{(v)} = aT \pm bT^2,$$

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. Wüllner⁹⁴, 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 hypothèses 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 0°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.