

|                     |  |
|---------------------|--|
| <b>Zeitschrift:</b> | Bulletin de la Société Vaudoise des Sciences Naturelles  |
| <b>Herausgeber:</b> | Société Vaudoise des Sciences Naturelles   |
| <b>Band:</b>        | 11 (1871-1873)   |
| <b>Heft:</b>        | 66   |
| <b>Artikel:</b>     | 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] |
| <b>Autor:</b>       | Coppet, L.-C. de   |
| <b>Kapitel:</b>     | XIII: Résumé et conclusion   |
| <b>DOI:</b>         | <a href="https://doi.org/10.5169/seals-257295">https://doi.org/10.5169/seals-257295</a>  |

### 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:** 11.01.2026

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

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<sup>94</sup>, 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*.

<sup>94</sup> 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 :

1<sup>o</sup> Lorsque, pour les dissolutions d'un même sel, les rapports  $\frac{E}{M}$  et  $\frac{D}{M}$  (<sup>95</sup>) 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*.

2<sup>o</sup> 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 lui-même 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<sup>o</sup> 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.

<sup>95</sup> Je rappelle que M désigne le poids de sel *anhydre* dissois 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.<sup>96</sup>

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

(*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<sup>98</sup> ; pour l'ammoniaque, il est beaucoup plus petit.

<sup>96</sup> n désigne le nombre d'atomes d'eau d'hydratation.

<sup>97</sup> 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*.

<sup>98</sup> 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 chimiques        | POIDS ATOMIQUES |         | Coefficients d'abaissement<br>$h_n^{(e)}$ | ABAISSEMENTS atomiques<br>$H_n^{(e)} = h_n^{(e)} \times (A + 18n)$ |
|-------------------------------|---------------------------|-----------------|---------|---|--|
|                               |                           | A               | A + 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           | »       | 0,212                                     | 35,2   |
| Chlorure de sodium. . . . .   | NaCl, 2H <sub>2</sub> O   | 58,5            | 94,5    | »   | = 33,8   |
| Bromure de sodium . . . . .   | NaCl, 3H <sub>2</sub> O * | 58,5            | 112,5   | »   | > 34,4   |
|                               | NaBr, 3H <sub>2</sub> O * | 103,0           | 157,0   | 0,216                                     | 33,9   |
| Iodure de sodium . . . . .    | NaI, 3H <sub>2</sub> O *  | 149,9           | 203,9   | 0,170                                     | 34,7   |
| Chlorure d'ammonium. . . . .  | NH <sup>4</sup> Cl        | 53,5            | »       | »   | = 34,8   |
| Potasse caustique . . . . .   | KHO, 2H <sub>2</sub> O    | 56              | 92      | »   | = 33,9   |
| Soude caustique. . . . .      | NaHO, 1½ H <sub>2</sub> O | 40              | 57      | »   | < 34,1   |

|                                |  |       |       |               |   |             |
|--------------------------------|--|-------|-------|---------------|---|-------------|
| Ammoniaque . . . . .           | (NH <sup>4</sup> ) H <sub>0</sub> *                  | 35    | —     | 0,542         | — | 19,0        |
| Chlorure de baryum. . . . .    | BaCl <sup>2</sup> , 4H <sub>2</sub> O *              | 208,2 | 478,2 | )             | ) | = 43,4      |
| Chlorure de strontium. . . . . | SrCl <sup>2</sup> , 15H <sub>2</sub> O *             | 158,5 | 428,5 | )             | ) | > 44,7      |
| Chlorure de calcium. . . . .   | CaCl <sup>2</sup> , 15H <sub>2</sub> O *             | 111   | 381   | 0,4135        |   | 43,2        |
| Chlorure cuivrique. . . . .    | CuCl <sup>3</sup> , 12H <sub>2</sub> O *             | 134,5 | 350,5 | 0,4127        |   | 44,5        |
| Chlorure manganéus. . . . .    | MnCl <sup>2</sup> , 12H <sub>2</sub> O *             | 126,2 | 342,2 | 0,4138        |   | 47,2        |
| Azotate de potasse. . . . .    | KNO <sup>3</sup>                                     | 101   | )     | 0,267         |   | 27,0        |
| Azotate de soude . . . . .     | NaNO <sup>3</sup>                                    | 85    | )     | 0,310         |   | 26,4        |
| Carbonate de potasse . . . . . | K <sub>2</sub> CO <sup>3</sup> , 6H <sub>2</sub> O * | 138   | 246   | 0,4161        |   | 39,6        |
| Chromate de potasse . . . . .  | K <sup>2</sup> CrO <sup>4</sup>                      | 194,5 | )     | 0,4196        |   | 38,4        |
| Sulfate de potasse. . . . .    | K <sub>2</sub> SO <sup>4</sup>                       | 174   | )     | 0,201 à 0,224 |   | 35,0 à 39,0 |
| Sulfate d'ammonium . . . . .   | (NH <sup>4</sup> ) <sub>2</sub> SO <sup>4</sup>      | 132   | )     | 0,276         |   | 36,4        |
| Sulfate ferreux . . . . .      | FeSO <sup>4</sup> , 7H <sub>2</sub> O                | 152   | 278   | 0,055         |   | 15,3        |
| Sulfate de zinc . . . . .      | ZnSO <sup>4</sup> , 7H <sub>2</sub> O                | 161   | 287   | 0,055         |   | 15,8        |
| Sulfate de magnésie . . . . .  | MgSO <sup>4</sup> , 7H <sub>2</sub> O                | 60    | 246   | 0,073         |   | 18,0        |
| Sulfate de cuivre . . . . .    | CuSO <sup>4</sup> , 5H <sub>2</sub> O                | 159,5 | 249,5 | 0,070         |   | 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 cuivreux*, et, peut-être, le *chlorure manganeux*.

Les *azotates de potasse et de soude* forment un troisième groupe, et les isomorphes  $K^2CrO_4$ ;  $K^2SO_4$  et  $(NH_4)_2SO_4$  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 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.*

| NOMS DES SUBSTANCES       | FORMULES chimiques.                                  | POIDS atomiques.<br>(A + 48n) | COEFFICIENTS d'abaissement<br>$h_n^{(a)}$ | ABAISSEMENTS atomiques<br>$H_n^{(a)} = h_n^{(a)} \times (A + 48n)$ |
|---------------------------|--|-------------------------------|---|--|
| Chlorure de sodium . . .  | { NaCl, 2H <sub>2</sub> O                            | 94,5                          | —   | = 130,6 à 142,3  |
|                           | { NaCl, 3H <sub>2</sub> O *                          | 112,5                         | —   | = 139,7 à 146,7  |
| Potasse caustique . . .   | KHO, 2H <sub>2</sub> O                               | 92                            | —   | = 142  |
| Chlorure de calcium . . . | CaCl <sup>2</sup> , 45H <sub>2</sub> O *             | 381                           | 0,46                                      | = 175  |
| Carbonate de potasse . .  | K <sup>2</sup> CO <sup>3</sup> , 6H <sub>2</sub> O * | 246                           | 1,467                                     | 287  |
| Sulfate de potasse . . .  | K <sup>2</sup> SO <sup>4</sup>                       | 174                           | 1,679                                     | 292  |
| Sulfate de cuivre . . .   | CuSO <sup>4</sup> , 5H <sub>2</sub> O                | 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  $\mu$  la proportion de substance anhydre, et par  $\tau$  la température de congélation et du maximum de densité de cette dissolution. Lorsque la quantité  $\mu$  de substance anhydre peut-être dissoute dans 100 parties d'eau à la température  $\tau$ , sans subir d'autre altération chimique qu'un changement dans son état d'hydratation, il doit évidemment exister entre le

rapport  $\frac{H_n^{(d)}}{H_n^{(e)}}$  et  $\tau$  la relation suivante (dans laquelle  $\theta$  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  $\mu$ , de  $\tau$  et de  $\frac{H_n^{(d)}}{H_n^{(e)}}$  que nous avons calculées aux §§ IX et X. Quant aux sulfat et carbonate de soude et à l'acide sulfurique, nous avons dû admettre que ces substances sont chimiquement altérées par l'action du dissolvant, ce qui ne nous a pas permis de calculer  $\frac{H_n^{(d)}}{H_n^{(e)}}$ .

TABLEAU LXIII. — *Rapport entre les abaissements atomiques.*

| NOMS DES SUBSTANCES*         | FORMULES chimiques.             | POIDS atomiques | $\mu$      | $\tau$  | $\frac{H_n^{(d)}}{H_n^{(e)}}$ |
|------------------------------|---------------------------------|-----------------|------------|---|-------------------------------|
| Chlorure de calcium . . . .  | CaCl <sub>2</sub>               | 144             | 3,00       | - 1°,31 = - 0,32 $\frac{3}{4}$ × 4  | 4,05                          |
| Chlorure de sodium . . . .   | NaCl                            | 58,5            | 2,32       | - 1,32 = - 0,33 × 4   | 4,03                          |
| Potasse caustique . . . .    | KHO                             | 56              | 2,04       | - 1,30 = - 0,32 $\frac{1}{2}$ × 4   | 4,08                          |
| Carbonate de potasse . . . . | K <sup>2</sup> CO <sup>3</sup>  | 138             | 2,17       | - 0,64 = - 0,32 × 2   | 7,25                          |
| Sulfate de potasse . . . .   | K <sup>2</sup> SO <sup>4</sup>  | 174             | 2,7 à 2,77 | $\left\{ \begin{array}{l} - 0,55 = - 0,27\frac{1}{2} \times 2 \\ - 0,62 = - 0,31 \times 2 \end{array} \right\}$ | $8,34 \text{ à } 7,5$         |
| Sulfate de cuivre . . . .    | CuSO <sup>4</sup>               | 159,5           | 3,49       | - 0,39 = - 0,39 × 1   | 11,3                          |
| Carbonate de soude . . . .   | Na <sup>2</sup> CO <sup>3</sup> | 106             | 1,55       | - 0,60 = - 0,30 × 2   | —                             |
| Acide sulfurique monohydraté | H <sup>2</sup> SC <sup>4</sup>  | 98              | 1,78       | - 0,63 = - 0,31 $\frac{1}{2}$ × 2   | —                             |
| Sulfate de soude . . . .     | Na <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> | 142             | 2,04       | - 0,57 = - 0,28 $\frac{1}{2}$ × 2   | —                             |

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  $\tau$  et les rapports  $\frac{H_n^{(d)}}{H_n^{(e)}}$  sont sensiblement les mêmes. — On peut admettre comme moyenne  $\frac{H_n^{(d)}}{H_n^{(e)}}$  = 4,0, d'où  $\tau = -1^{\circ}33\frac{1}{3}$ . Pour un deuxième groupe (*carbonate et sulfate de potasse*), la température  $\tau$  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<sup>99</sup>. — Enfin, pour le *sulfate de cuivre*, la température  $\tau$  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 2<sup>e</sup> groupe, et 3 fois plus grand pour le 3<sup>e</sup> que pour le 1<sup>er</sup>*; ou bien, *l'abaissement du point de congélation de la dissolution qui se congèle à la température de son maximum de densité* ( $\tau$ ), *est 2 fois plus petit pour le 2<sup>e</sup> groupe, et 3 ou 4 fois plus petit pour le 3<sup>e</sup> que pour le 1<sup>er</sup>*. — Ces deux relations ne peuvent pas subsister simultanément : c'est ce que montre l'équation

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

<sup>99</sup> A ce 2<sup>me</sup> 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. — <sup>100</sup>

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.* <sup>101</sup>

Les quantités  $\mu$  (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-

<sup>100</sup> En passant en revue les calculs de  $\tau$  et de  $\frac{H_n^{(d)}}{H_n^{(e)}}$  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.

<sup>101</sup> 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<br>du point<br>de congélation<br>au-dessous<br>de zéro.<br>E | Abaissement<br>du<br>maximum<br>au-dessous de<br>+ 4° C.<br>D | Rapport entre<br>les quantités<br>D et E |
|---|--|---|--|
|   |  |   | D<br>—<br>E                              |
| <i>Chlorure de sodium</i> NaCl . .                                | 0,640 C.   | 2,420   | 3,78 } 3,775                             |
| <i>Chlorure de calcium</i> CaCl . .                               | 0,428  | 1,612   | 3,77 }                                   |
| <i>Sulfate de potasse</i> KO <sub>2</sub> SO <sup>3</sup> . .     | 0,227  | 1,698   | 7,47                                     |
| <i>Sulfate de soude</i> NaO <sub>2</sub> SO <sup>3</sup> . .      | 0,304  | 2,274   | 7,48                                     |
| <i>Ac. sulfurique monohydraté</i> HO <sub>2</sub> SO <sup>3</sup> | 0,350  | 2,620   | 7,48 } 7,485                             |
| <i>Carbonate de soude</i> NaO <sub>2</sub> CO <sup>2</sup> . .    | 0,390  | 2,934   | 7,54                                     |
| <i>Carbonate de potasse</i> KO <sub>2</sub> CO <sup>2</sup> . .   | 0,300  | 2,210   | 7,37                                     |

Ce tableau a été reproduit dans les Ann. de chimie et de physique, 4<sup>me</sup> série, t. 17, p. 370, et dans Poggend. Ann. Ergänzungsband 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 :

1<sup>o</sup> 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. A 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),

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

$$h^{(d)} = 0,285 \times 4 = 1,140,$$

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

Rend., t. 5, p. 21). — Pour le chlorure de sodium, M. R. s'est servi seulement des données déduites de ses propres expériences (§ IX, tab. XII), sans tenir compte des résultats très différents par rapport au point de congélation de Despretz et de M. Rüdorff (tab. VIII et IX).

2<sup>o</sup> 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 complètement 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.

3<sup>o</sup> 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.  $\left\{ \begin{array}{ll} M = 3,71, & E = 1,92 \text{ au lieu de } 3,92 \\ M = 7,43, & E = 3,28 \quad \rightarrow \quad 5,28 \end{array} \right.$

Pour le sulfate de soude, dissol.  $M = 3,71, \quad E = 1,30 \quad \rightarrow \quad 2,30$

Pour le carbonate de soude, diss.  $M = 3,71, \quad E = 1,85 \quad \rightarrow \quad 2,85$

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 erronées, 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  $2H_2O$ . En admettant, ce qui est probable, que dans sa dissolution refroidie au-dessous de  $0^\circ$  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

$$h_3^{(e)} = \frac{34,5}{42,5 + 18 \times 3} = 0,358$$

$$h_3^{(d)} = 0,357 \times 4 = 1,432. \quad (102)$$

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

<sup>102</sup> D'après ces formules, une dissolution à 10 parties de *chlorure de rubidium* pour 100 d'eau doit se congeler à  $-2^\circ 85$  C., et avoir son maximum de densité à  $-7^\circ 40$ .

Une dissolution à 10 parties de *chlorure de césum* pour 100 d'eau, doit se congeler à  $-2^\circ 05$  et avoir son maximum de densité à  $-4^\circ 20$ .

Une dissolution à 5 parties de *chlorure de lithium anhydre* pour 100 d'eau, doit se congeler entre  $-4^\circ 2$  et  $-4^\circ 3$ , et avoir son maximum de densité entre  $-12^\circ 9$  et  $-13^\circ 4$ .

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. <sup>103</sup>

TABLEAU LXIV

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

| NOM DES SUBSTANCES  | TEMPÉRATURE<br>de<br>CONGÉLATION<br>T | SOLUBILITÉ.<br>S |
|---|---------------------------------------|------------------|
| <i>Chlorure de potassium</i> KCl. . . .                                       | — 11,4                                | 24,6             |
| <i>Chlorure de sodium</i> NaCl. . . .   | — 21,85                               | 29,6             |
| <i>Chlorure d'ammonium</i> NH <sup>4</sup> Cl. . .                            | — 15,8                                | 22,9             |
| <i>Chlorure de strontium</i> SrCl <sup>2</sup> . . .                          | — 18,7                                | —                |
| <i>Chlorure de baryum</i> BaCl <sup>2</sup> ,2H <sup>2</sup> O. .             | — 7,85                                | 25,1             |
| <i>Sulfate de zinc</i> ZnSO <sup>4</sup> ,7H <sup>2</sup> O. . .              | — 6,55                                | 37,3             |
| <i>Sulfate de cuivre</i> CuSO <sup>4</sup> ,5H <sup>2</sup> O. . .            | — 1,6                                 | 13,5             |
| <i>Sulfate d'ammonium</i> (NH <sup>4</sup> ) <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> . . | — 19,05                               | 62,2             |
| <i>Chromate de potasse</i> K <sup>2</sup> CrO <sup>4</sup> . . .              | — 11,3                                | 57,7             |
| <i>Sulfate de soude</i> { Na <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> ,10H <sup>2</sup> O | — 1,2                                 | 4,0              |
| { Na <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> ,7H <sup>2</sup> O.                         | — 3,55                                | 14,5             |
| <i>Carbonate de soude</i> Na <sup>2</sup> CO <sup>3</sup> ,10H <sup>2</sup> O | — 2,1                                 | 5,3              |
| <i>Azotate de potasse</i> KNO <sup>3</sup> . . . . .                          | — 2,85                                | 10,7             |
| <i>Azotate de soude</i> NaNO <sup>3</sup> . . . . .                           | — 18,45                               | 58,5             |
| <i>Azotate d'ammonium</i> NH <sup>4</sup> NO <sup>3</sup> . .                 | — 17,35                               | 70,0             |
| <i>Azotate de baryum</i> Ba(NO <sup>3</sup> ) <sup>2</sup> . . .              | — 0,7                                 | 4,5              |
| <i>Azotate de strontium</i> Sr(NO <sup>3</sup> ) <sup>2</sup> . .             | — 5,75                                | 32,4             |
| <i>Azotate de plomb</i> Pb(NO <sup>3</sup> ) <sup>2</sup> . . .               | — 2,7                                 | 35,2             |

<sup>103</sup> 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.*