

**Propriétés chimiques.** — La chaleur est sans action sur la plupart des chlorures; cependant elle décompose le chlorure de platine et ramène le chlorure de cuivre  $\text{CuCl}$  à l'état de  $\text{Cu}^2\text{Cl}$ .

La lumière paraît avoir de l'action sur certains chlorures; tout le monde sait qu'elle décompose le chlorure d'argent, lui fait perdre une partie de son chlore et le rend insoluble dans l'hyposulfite de soude: c'est sur cette propriété que repose la photographie.

L'électricité décompose tous les chlorures. Certains métaux, comme le strontium, le baryum, n'ont pu être obtenus que de cette façon.

L'oxygène décompose un certain nombre de chlorures, comme les chlorures de fer, de cuivre, qui sont changés en oxydes, mais d'autres, tels que les chlorures de potassium ou de sodium, résistent complètement à son action.

L'hydrogène réduit facilement les chlorures des métaux des quatre dernières sections; il se dégage de l'acide chlorhydrique et le métal est mis en liberté.

Le soufre est sans action sur les chlorures des métaux des deux premières sections, mais il agit sur presque tous les autres, en produisant un sulfure métallique et du chlorure de soufre.

En général, les métaux d'une section réduisent les chlorures des métaux appartenant aux sections suivantes. Ainsi l'étain chauffé avec du bichlorure de mercure donne du bichlorure d'étain et du mercure métallique. De même, le potassium ou le sodium décomposent les chlorures de magnésium et d'aluminium.

Quelques chlorures sont décomposés par l'eau à la température ordinaire, ce sont les chlorures d'antimoine, de bismuth, de titane, etc. D'autres, tels que les chlorures de magnésium, d'aluminium, de fer, se décomposent lorsqu'on évapore leur dissolution: il se dégage de l'acide chlorhydrique, en même temps qu'il se produit l'oxyde correspondant. Enfin, presque tous peuvent être décomposés par la vapeur d'eau à une température suffisamment élevée.

**Classification des chlorures.** — Les chlorures peuvent être classés comme les oxydes et les sulfures, en chlorures basiques, acides, salins, indifférents et singuliers.

Les chlorures des métaux alcalins peuvent être considérés comme des chlorures basiques, car ils sont susceptibles de se combiner avec les chlorures d'étain, d'or, de platine qui jouent le rôle d'acides, et constituent ainsi de véritables sels.

Les chlorures indifférents sont des chlorures qui, comme ceux de magnésium et de manganèse, se combinent indifféremment avec les chlorures basiques et avec les chlorures acides.

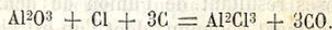
Enfin les chlorures singuliers ne se combinent pas avec les autres chlorures.

**Préparation des chlorures.** — On peut obtenir les chlorures:

1° Par l'action du chlore sur les métaux. On prépare ainsi les chlorures volatils, comme le chlorure d'antimoine, le bichlorure d'étain, et le sesquichlorure de fer.

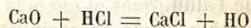
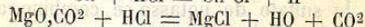
2° Par l'action de l'eau régale. L'eau régale, que l'on peut envisager comme une source de chlore, sert à préparer les chlorures d'or et de platine.

3° Par l'action simultanée du chlore et du charbon sur les oxydes. Le chlorure d'aluminium, par exemple, s'obtient en faisant passer un courant de chlore sur un mélange intime d'alumine et de charbon chauffé au rouge:



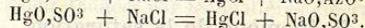
4° Par l'action de l'acide chlorhydrique sur les métaux, les oxydes, les sulfures ou les carbonates.

On peut préparer ainsi les chlorures des métaux des trois premières sections.



5° Par double décomposition entre un chlorure et un sel.

On obtient ainsi les chlorures insolubles ou volatils.



## GÉNÉRALITÉS SUR LES SELS.

Avant Lavoisier, le nom de *sel* était appliqué indistinctement à un certain nombre de corps dont la composition et les propriétés ne présentaient entre elles aucune analogie. Il suffisait qu'une substance fût solide, cristallisable, transparente, soluble dans l'eau, pour qu'on lui donnât le nom de *sel*. Lavoisier fixa le premier la véritable nature des sels et en donna la définition suivante:

*Un sel est un corps formé par la combinaison d'un acide avec une base, dans lequel les propriétés de l'acide et celles de la base se neutralisent mutuellement d'une manière plus ou moins complète.*

A l'époque où Lavoisier proposait cette définition du sel, les hydracides n'étaient pas encore connus. On pensait qu'un sel résultait nécessairement de la combinaison d'une base avec un oxyde et devait contenir les éléments de l'acide et de la base.

Plus tard, on reconnut l'existence d'une nouvelle classe d'acides, les *hydracides*, qui, en s'unissant aux bases, forment de l'eau et des composés binaires.

Les chimistes se trouvèrent alors placés dans l'alternative, ou d'abandonner la définition donnée par Lavoisier, ou de rejeter de la classe des sels des corps qui, tout en présentant les propriétés générales des sels, s'en éloignent par la composition, le sel marin, par exemple.

Berzelius proposa de donner le nom de *sels haloïdes* aux composés binaires résultant de la réaction des hydracides sur les bases. Les chlorures, bromures, iodures, fluorures, cyanures, sulfures, ont été considérés par Berzelius comme des *sels haloïdes*.

On a même donné plus d'extension encore à la définition du sel, et l'on a proposé d'appliquer indistinctement le nom de sel à tous les composés résultant de l'union de deux composés binaires ayant un élément commun, dont l'un est électro-négatif, et l'autre électro-positif. Ainsi, la combinaison du perchlore d'or  $Au^2Cl^3$  avec un autre chlorure devient un *chlorosel*. Les combinaisons des sulfures entre eux ont été nommées des *sulfosels*.

Les sels qui sont formés par les oxacides, et que l'on nomme *oxysels*, peuvent s'unir entre eux pour former des sels doubles : c'est ainsi que le sulfate de potasse se combine avec le sulfate d'alumine et constitue l'alun.

Il arrive souvent qu'un oxyde se combine avec un oxysel ou avec un sel haloïde : tels sont les sous-sulfates, les sous-azotates de mercure, de fer ; les oxychlorures de calcium, de mercure, etc.

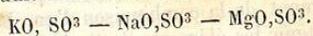
Quelquefois enfin un oxysel peut se combiner avec un sel haloïde (Ex. : azotate d'argent et cyanure de mercure).

#### Phénomène de la saturation.

Lorsqu'on fait agir peu à peu une base sur un acide, on reconnaît que les propriétés de l'acide et celles de la base s'affaiblissent graduellement. Il vient un moment où ces deux corps ont perdu leur saveur caractéristique, leur action sur la teinture de tournesol, etc. ; on dit alors que l'acide est saturé par la base.

On a donné d'abord le nom de *sels neutres* aux composés salins dans lesquels les propriétés respectives de l'acide et de la base se trouvent *neutralisées*. On verra que cette expression de *sel neutre* a pris plus tard une autre signification.

Berzelius, en analysant des sulfates neutres de potasse, de soude et de magnésie, a trouvé que dans ces sels la quantité d'oxygène de l'acide est triple de la quantité d'oxygène de la base ; c'est ce qui se trouve traduit dans les formules de ces sels :



On voit donc que, dans ces sels, le rapport de l'oxygène de l'acide est à l'oxygène de la base comme 3 : 1.

On reconnaît le moment où la neutralité est complète, à l'aide

des substances colorantes qui se modifient facilement sous l'influence des acides ou des bases.

Ainsi la teinture de tournesol, le sirop de violettes, la dissolution de la matière colorante du bois de campêche (hématine), le curcuma, etc., pourront être employés pour obtenir la neutralité d'une liqueur, en saisissant le moment où l'acide et la base auront cessé d'agir sur ces réactifs colorés.

La teinture de tournesol est le réactif coloré le plus fréquemment employé pour reconnaître la présence des acides et des bases.

Le tournesol bleu doit être regardé comme un véritable sel résultant de la combinaison d'une base, la chaux, avec un acide organique particulier (l'acide litmique), qui est rouge (M. Chevreul).

Un acide rougit le tournesol, parce qu'il isole l'acide rouge qui existe dans la teinture du tournesol.

Le sulfate de potasse ne réagit plus sur le tournesol, parce que l'acide sulfurique et la potasse ont une affinité mutuelle assez forte pour que l'acide sulfurique ne puisse se porter sur la base unie à l'acide rouge du tournesol et mettre ce dernier acide en liberté.

Mais si l'on fait agir sur le tournesol un sel formé par la combinaison de l'acide sulfurique avec une base plus faible, comme l'oxyde de cuivre, bien que l'acide soit saturé de cet oxyde, il y aura coloration en rouge de la teinture de tournesol. C'est que dans ce cas il y a eu double décomposition des sels en présence, il s'est formé du sulfate de chaux et du litmate de cuivre, qui est rouge.

Les indications données par les matières colorantes végétales ne suffisent donc pas pour faire connaître l'état de saturation de l'acide qui entre dans la constitution des différents sels.

Nous définirons donc la neutralité des sels par des considérations tirées de leur composition, et non de leur action sur la teinture de tournesol. Nous appellerons, par exemple, *sulfates neutres* les sulfates dans lesquels la quantité d'oxygène de l'acide est triple de la quantité d'oxygène de la base.

Le tableau suivant donne le rapport de la quantité d'oxygène de l'acide à la quantité d'oxygène de la base dans les principaux sels neutres :

Genre du sel	Rapport	Formules.	Genre du sel	Rapport	Formules.
Sulfates . . . . .	3 à 1.	$MO, SO^3$	Pyrophosphates.	5 à 2.	$2MO, PhO^5$
Sulfites . . . . .	2 à 1.	$MO, SO^2$	Phosphates ord.	5 à 3.	$3MO, PhO^5$
Azotates . . . . .	5 à 1.	$MO, AzO^5$	Carbonates . . . .	2 à 1.	$MO, CO^2$
Chlorates . . . . .	5 à 1.	$MO, ClO^5$	Silicates . . . . .	2 à 1.	$MO, SiO^2$
Métaphosphates .	5 à 1.	$MO, PhO^5$	Borates . . . . .	3 à 1.	$MO, BoO^3$

#### Propriétés générales des sels.

Les sels sont presque tous solides. Leur couleur est variable, et

dépend en général de la nature de la base qu'ils contiennent. Les alcalis, les oxydes terreux et quelques oxydes métalliques forment des sels incolores lorsque les acides avec lesquels ils sont unis sont eux-mêmes incolores. La plupart des oxydes métalliques, comme ceux de cuivre, de fer, de cobalt, de nickel, de chrome, d'or, de platine, etc., donnent des sels colorés. Lorsque l'acide qui entre dans la composition d'un sel est coloré, comme les acides chromique, permanganique, etc., le sel présente une couleur qui rappelle en général celle de l'acide.

La saveur des sels est souvent caractéristique et dépend presque toujours de la base. Ainsi tous les sels de magnésie sont amers, ceux d'alumine sucrés et astringents, ceux de plomb sucrés et styptiques.

#### Action de la chaleur.

La chaleur produit sur les sels des effets qui varient avec la nature de l'acide et celle de la base. Lorsqu'un sel contient beaucoup d'eau de cristallisation, il entre facilement en fusion, sans perdre cette eau, et présente ainsi le phénomène de la *fusion aqueuse*. En continuant l'action de la chaleur, l'eau de cristallisation se volatilise, le sel revient à l'état solide et peut entrer une seconde fois en fusion : il éprouve alors la *fusion ignée*.

Certains sels, soumis à l'action de la chaleur, font entendre un bruit particulier, qui a reçu le nom de *décrépitation* : lorsqu'on jette le sel marin sur des charbons ardents, il est lancé de tous côtés en produisant une série de petites détonations.

On a attribué pendant longtemps la décrépitation à l'expansion subite de l'eau contenue entre les cristaux; mais il est démontré aujourd'hui que la volatilisation de l'eau n'est pas la seule cause de ce phénomène, puisque certains sels décrépitent encore par la chaleur lorsqu'on les a desséchés pendant longtemps dans le vide, et qu'on a volatilisé ainsi la petite quantité d'eau interposée entre leurs molécules. La décrépitation doit être attribuée alors à une répartition inégale de la chaleur entre les molécules du sel, qui détermine la rupture des cristaux.

La chaleur décompose en général les sels qui contiennent un acide volatil uni à une base fixe, ou une base volatile combinée à un acide fixe. Ainsi, le carbonate de chaux chauffé dégage de l'acide carbonique et laisse de la chaux vive.

Tous les azotates sont de même décomposés à une température peu élevée en laissant l'oxyde en liberté; les sulfates le sont ordinairement au rouge, sauf ceux qui contiennent des bases énergiques. — D'autre part le phosphate d'ammoniaque, sous l'influence de la chaleur, dégage de l'ammoniaque et donne de l'acide phosphorique vitreux.

#### Action de l'électricité sur les sels.

Tous les sels sont décomposés par la pile, lorsqu'ils sont humectés ou dissous. L'acide et l'oxygène de la base se portent au pôle positif, tandis que le métal se porte au pôle négatif. On peut constater cette décomposition en plongeant les deux rhéophores d'une pile terminée par des lames de platine dans une dissolution de sulfate de cuivre (fig. 3). Au pôle positif se rend l'acide

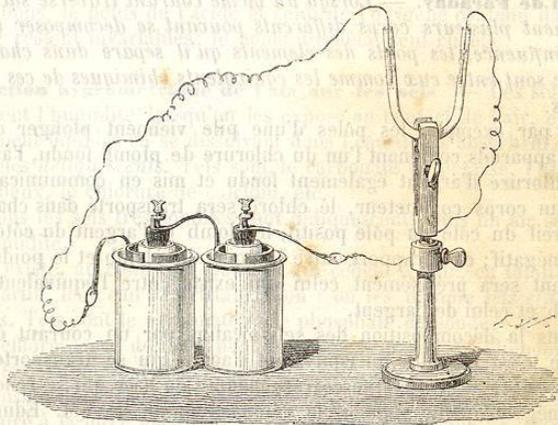


Fig. 3.

sulfurique et de l'oxygène, et du cuivre se dépose au pôle négatif. La galvanoplastie n'est qu'une application de cette action de l'électricité.

Lorsque, dans l'expérience précédente, on remplace le sulfate de cuivre par un sulfate des métaux alcalins ou alcalino-terreux, du sulfate de potasse par exemple, les choses paraissent au premier abord se passer différemment. En même temps que de l'oxygène se dégage au pôle positif, on voit de l'hydrogène apparaître au pôle négatif; en outre de la potasse s'accumule autour de la lame négative, pendant que l'acide se rend autour de la lame positive. Il est facile de mettre en évidence ce mode de décomposition, en mélangeant un peu de sirop de violettes au sulfate de potasse : la solution devient rouge dans la branche positive, et verte dans la branche négative.

Ce qui se passe dans cette circonstance peut être identifié à la décomposition du sulfate de cuivre dont nous venons de parler, si nous remarquons que le potassium, en se rendant au pôle négatif, a dû décomposer l'eau, en formant de la potasse et mettant de

l'hydrogène en liberté. La potasse résulte donc ici d'une action secondaire. Aussi vient-on à remplacer l'électrode négative en platine par un tube recourbé en U et contenant du mercure : le potassium, à mesure qu'il sera mis en liberté sous l'action de l'électricité, se combinera au mercure, qui pourra en fixer une assez grande quantité avant que l'amalgame formé puisse décomposer l'eau.

**Loi de Faraday.** — *Lorsqu'un même courant traverse successivement plusieurs corps différents pouvant se décomposer sous son influence, les poids des éléments qu'il sépare dans chacun d'eux sont entre eux comme les équivalents chimiques de ces éléments.*

Si, par exemple, les pôles d'une pile viennent plonger dans deux appareils contenant l'un du chlorure de plomb fondu, l'autre du chlorure d'argent également fondu et mis en communication par un corps conducteur, le chlore sera transporté dans chaque appareil du côté du pôle positif, le plomb et l'argent du côté du pôle négatif; et le rapport entre le poids du plomb et le poids de l'argent sera précisément celui qui existe entre l'équivalent du plomb et celui de l'argent.

Dans la décomposition des sels alcalins par un courant électrique, c'est toujours un équivalent d'acide qui se transporte au pôle positif, et la quantité correspondante de base qui se rend au pôle négatif, quelle que soit la composition du sel (M. Edmond Becquerel).

**Action des métaux sur les dissolutions salines.** — Lorsqu'on plonge dans une dissolution saline contenant un métal des quatre dernières sections, un métal appartenant à l'une de ces sections et ayant plus d'affinité pour l'oxygène que celui de la dissolution, ce métal se substitue en général à celui du sel et le précipite.

Ordinairement le métal précipité s'attache au métal précipitant, avec lequel il forme un élément de pile qui détermine la décomposition complète du sel. Le métal, en se déposant lentement, affecte quelquefois de belles formes cristallines.

La cristallisation la plus remarquable est celle qui porte le nom d'*arbre de Saturne*, et que l'on obtient en plongeant dans une dissolution d'acétate de plomb un morceau de zinc en contact avec des fils de cuivre.

On prépare cette cristallisation en versant dans un flacon à large col de l'eau contenant la trentième partie de son poids d'acétate de plomb, rendue préalablement acide par l'acide acétique. On introduit dans le flacon un morceau de zinc attaché à un bou-

chon avec des fils de laiton ou de cuivre. Bientôt le zinc et surtout les fils de laiton se recouvrent de lames de plomb brillantes et très-longues.

On donne le nom d'*arbre de Diane* à la cristallisation que l'on obtient en précipitant l'azotate d'argent par le mercure. Le corps qui cristallise est un amalgame d'argent.

Cette action des métaux sur les dissolutions salines a été signalée pour la première fois par Richter : il remarqua que, dans ces réactions, le poids de l'acide et celui de l'oxygène contenu dans la base restent invariables; le poids du métal seul change.

**Action hygrométrique de l'air sur les sels.** — Les sels qui attirent l'humidité lorsqu'on les expose au contact de l'air, et deviennent liquides en se dissolvant dans l'eau qu'ils absorbent, sont appelés *déliquescents*. Tels sont le carbonate de potasse, l'azotate de chaux, le chlorure de calcium, etc.

Tous les sels très-solubles sont déliquescents dans un air saturé d'humidité.

Il existe, au contraire, des sels qui cèdent à l'air, en totalité ou en partie, leur eau de cristallisation : on les nomme *sels efflorescents*. Tels sont le carbonate et le phosphate de soude.

L'efflorescence des sels peut être rangée parmi les phénomènes de dissociation dont nous avons déjà parlé. Un sel s'effleurit lorsque la tension de la vapeur d'eau contenue dans l'atmosphère est inférieure à la force élastique de la vapeur d'eau que ce sel peut émettre à la température ambiante. Un sel effleurit fixe au contraire de la vapeur d'eau de l'atmosphère, lorsque cette vapeur possède une force élastique supérieure à celle que peut produire le sel dans les mêmes circonstances.

**Action de l'eau sur les sels.** — La solubilité des sels dans l'eau est très-variable.

Certains sels, tels que le sulfate de baryte, le phosphate de chaux, etc., sont insolubles; d'autres sels exigent souvent moins de leur poids d'eau pour se dissoudre.

Les variations de température modifient le pouvoir dissolvant de l'eau.

Les quantités de sel que l'eau peut dissoudre augmentent en général avec la température. Il existe cependant quelques exceptions : ainsi, le sel marin est à peu près également soluble dans l'eau à toute température; le sulfate de chaux est moins soluble à chaud qu'à froid; le sulfate de soude a une solubilité qui va en augmentant jusqu'à la température de 33°, et qui diminue ensuite.

Pour connaître la solubilité d'un sel dans l'eau à une température donnée, le moyen le plus simple consiste à mettre l'eau maintenue

à cette température en contact avec un excès de sel, et à l'agiter de temps en temps. On prend ensuite un poids déterminé P de cette dissolution, et, en l'évaporant à siccité, on détermine le poids P' du sel, et par différence le poids  $\frac{P}{P - P'}$  de l'eau qui avait été nécessaire pour le dissoudre;  $\frac{P}{P - P'}$ , donne alors le rapport du poids du sel au poids de l'eau.

Lorsqu'on a déterminé ainsi les quantités d'un sel qu'a dissoutes, à diverses températures, un même poids d'eau, on peut représenter la relation qui existe entre les températures et les poids de sel dissous, à l'aide d'une courbe, dite *courbe de solubilité*, et que l'on construit ainsi : sur une droite horizontale, on porte des longueurs égales entre elles (fig. 4) qui représenteront des degrés du thermomètre. Par les points qui correspondent aux températures pour lesquelles des déterminations ont été faites, on élève des perpendiculaires de longueurs respectivement proportionnelles aux quantités de sel dissous, puis on joint par un trait continu les points ainsi obtenus.

Un certain nombre de sels ont une solubilité qui augmente proportionnellement à la température, et dont la courbe de solubilité est par suite une ligne droite. Tels sont le chlorure de potassium, le chlorure de sodium, le sulfate de potasse, etc. D'autres ont une solubilité qui croît beaucoup plus rapidement que la température, et dont la courbe de solubilité tourne sa convexité vers l'axe des températures. C'est le cas de l'azotate de potasse, du sulfate de cuivre, etc.

La courbe de solubilité du sulfate de soude présente une forme singulière; elle s'élève rapidement jusqu'à 33° environ, puis à partir de ce point elle s'abaisse vers la ligne sur laquelle on compte les températures, en lui tournant toujours sa convexité. Il y a donc une brusque discontinuité dans la valeur du coefficient de solubilité qui annonce un changement profond dans la constitution du sel à cette température. On trouve en effet que le sulfate de soude qui se dépose de sa dissolution à une température inférieure à 33°, contient toujours 10 équivalents d'eau, tandis qu'au-dessus de 33°, il se dépose à l'état anhydre. Le sel change donc de composition à cette température; il n'est pas étonnant qu'il change de solubilité.

Lorsque l'on veut déterminer la solubilité d'un sel à différentes températures, au lieu d'opérer comme nous venons de l'indiquer, on peut encore saturer l'eau du sel à l'ébullition, puis laisser refroidir la solution jusqu'à la température voulue. D'ordinaire, l'excès de sel dissous se dépose par le refroidissement et il ne reste dans le liquide que la quantité de matière qui s'y serait dissoute à cette température.

Cependant, il arrive parfois, lorsque le liquide n'est pas en contact avec un excès de sel, que le refroidissement de la liqueur n'amène pas la cristallisation de la substance. L'eau contient alors plus de sel qu'elle n'en dissout normalement; on dit qu'elle est *sursaturée*. Dans ce cas, une agitation vive, le contact d'un cristal de même nature, déterminent la précipitation immédiate de l'excès de sel dissous. Ce phénomène est dû à une certaine résistance opposée par le liquide à l'orientation que doivent prendre les molécules pour cristalliser.

Une eau saturée d'un sel peut dissoudre un autre sel.

L'eau saturée d'azotate de potasse peut dissoudre encore une quantité considérable de sel marin, et même une certaine quantité d'un troisième ou d'un quatrième sel, pourvu que l'action mutuelle de ces divers sels ne produise pas d'autres composés moins solubles qui se précipiteraient.

Une dissolution saturée d'un sel en laisse quelquefois déposer une certaine quantité lorsqu'elle dissout un autre sel. C'est ainsi qu'une eau chargée de nitre laisse précipiter une partie de ce sel, lorsqu'on l'agite avec du chlorure de potassium.

Ce phénomène s'observe lorsque les deux composés renferment le même métal; mais lorsqu'ils diffèrent et par l'acide et par la base, la solubilité dans l'eau du premier sel peut être augmentée par la présence du second. En ajoutant du sel marin à une eau saturée de nitre, on obtient une liqueur qui est capable de dissoudre de nouvelles quantités d'azotate de potasse. On explique ce fait en admettant que le chlorure de sodium a partiellement décomposé l'azotate de potasse, en formant du chlorure de potassium et de l'azotate de soude, composés plus solubles que les sels primitifs.

Plusieurs opérations industrielles et quelques méthodes d'analyse sont fondées sur la propriété que possède l'eau chargée d'un sel de dissoudre plusieurs autres sels.

Les sels anhydres qui peuvent former des hydrates solides avec l'eau, développent en général de la chaleur lorsqu'on les met en contact avec ce liquide. Tel est le chlorure de calcium anhydre.

Les sels qui ne se combinent pas avec l'eau, ou ceux qui contiennent toute l'eau de cristallisation qu'ils peuvent prendre, produisent, au contraire, du froid en passant de l'état solide à l'état liquide au contact de l'eau. Tels sont le chlorure de potassium, l'azotate d'ammoniaque, le sulfate de magnésie, le chlorure de calcium hydraté, etc.

Une absorption de chaleur a lieu aussi dans le premier cas; néanmoins la chaleur développée par la combinaison est assez intense pour que l'on constate le plus souvent une élévation de température.

Le froid produit par l'action de l'eau sur les sels est d'autant plus grand que la dissolution est plus rapide; aussi remplace-t-on