

CHAPITRE III

COMPOSITION DES SELS. — PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES.
ACTION DES ACIDES, DES BASES ET DES SELS SUR LES SELS.
LOIS DE BERTHOLLET.
PRINCIPE PLUS GÉNÉRAL. — ÉQUIVALENTS.

COMPOSITION DES SELS.

623. Définition des sels. — Lavoisier a le premier, donné le nom de *sel* au produit de la combinaison d'un *acide* avec une *base*. Avant lui, on appelait sel tout corps solide, soluble dans l'eau, et susceptible de cristalliser; l'acide tartrique, la baryte, le sucre, étaient réunis dans le groupe des sels, malgré les différences essentielles qui les éloignent les uns des autres.

La définition de Lavoisier ne comprend que les composés contenant un acide et une base oxygénés. Or, nous avons vu que le soufre peut former des sulfures électro-négatifs ou *sulfacides*, tels que ceux d'or et d'étain, susceptibles de se combiner avec des sulfures électro-positifs ou *sulfobases*, comme ceux de potassium ou de sodium (610). Certains chlorures, comme celui de platine, jouent de même le rôle d'acide vis-à-vis du chlorure de potassium (621). Le produit de ces combinaisons semble mériter aussi le nom de sel : que l'on donne alors par extension à tout corps formé par l'union d'un composé binaire électro-négatif avec un composé binaire électro-positif. Les sels oxygénés sont appelés des *oxysels*, et l'on désigne les autres suivant leur composition, par les noms de *sulfosels* ou de *chlorosels*. Les oxysels, étant de beaucoup les plus importants, sont les seuls dont nous ayons à nous occuper ici.

Des définitions précédentes, il résulterait que le chlorure de sodium (sel marin) ne serait pas un sel; mais les chlorures et les sulfures solubles, et susceptibles de cristalliser à l'état anhydre par évaporation de leur dissolution, se comportent dans ces dissolutions comme de véritables sels; ils en possèdent les propriétés générales.

624. Sels neutres. — La définition même des sels indique leur mode de préparation le plus naturel; on fait réagir la base sur l'acide.

Quand on verse avec précaution une dissolution de potasse caustique dans de l'acide sulfurique étendu (fig. 289), il arrive un moment où l'acidité de l'acide sulfurique est neutralisée par l'alcalinité de la potasse. L'acide rougissait le papier bleu de tournesol, la base ramenait au bleu le papier rouge : la liqueur n'a plus actuellement d'action sur le tournesol; le papier rouge y reste rouge, le papier bleu y reste bleu. On appelle *sulfate neutre* de potasse le sel dans lequel l'acide et la base se neutralisent ainsi. On obtient des résultats analogues en employant, pour neutraliser l'acide sulfurique, une autre base énergique (c'est-à-dire qui dégage une grande quantité de chaleur en se

combinant avec l'acide sulfurique), telle que la soude, la chaux, la magnésie ou l'oxyde d'argent.

En est-il de même quand on fait réagir sur ce même acide un oxyde moins énergique (c'est-à-dire qui dégage une moins grande quantité de chaleur, en combinant avec l'acide sulfurique¹), tel que celui de zinc ou de cuivre?

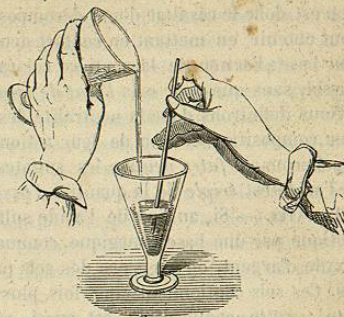
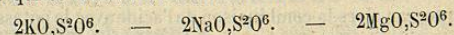


Fig. 289. — Neutralisation de l'acide sulfurique par la potasse.

Si l'oxyde est en excès, ou au moins en quantité suffisante, on obtient encore un sel dans lequel l'acide est saturé d'oxyde : c'est le sulfate de zinc ou le sulfate de cuivre ordinaire du commerce; mais le sel rougit toujours la teinture bleue de tournesol. Si donc on ne considérait que la réaction sur le tournesol, on n'aurait de sulfates neutres que ceux dans lesquels entre une base énergique.

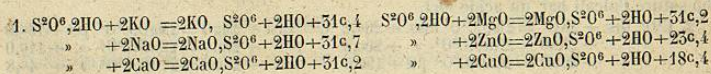
Cependant le sulfate de cuivre et le sulfate de zinc se conduisent dans les réactions chimiques comme les sels de potasse, de soude et de magnésie. Ils ont d'ailleurs la même composition. En effet, Berzelius, en analysant les sulfates neutres de potasse, de soude et de magnésie, a trouvé que dans ces sels la quantité d'oxygène de l'acide est triple de la quantité d'oxygène de la base; c'est ce qui se traduit dans la formule :



En analysant ensuite le sulfate de zinc et le sulfate de cuivre du commerce, il a reconnu que ces sels ont encore la même composition : le rapport de la quantité d'oxygène de l'acide à la quantité d'oxygène de la base y est aussi de 3 à 1. Pour rappeler, par le nom même, cette analogie de composition et de propriétés chimiques, on est convenu d'appeler sulfates neutres tous ceux dans lesquels l'acide est ainsi saturé par la base.

Si l'on ne peut pas reconnaître la neutralité des sels, c'est-à-dire l'état de saturation complète de l'acide par la base, au moyen de l'action sur la teinture de tournesol, cela tient à ce que cette teinture est elle-même un sel formé par la combinaison d'un acide organique, l'acide litmique, avec la chaux. — L'acide litmique est rouge; il forme avec les bases énergiques, comme la potasse et la soude, des sels bleus; il donne, au contraire, avec les bases faibles, l'oxyde de zinc ou l'oxyde de cuivre, des sels plus ou moins rouges.

Quand on fait réagir sur le tournesol bleu le sulfate neutre de potasse, par exemple, l'acide sulfurique et la potasse dégageant plus de chaleur en se combinant ensemble qu'ils n'en produiraient en se combinant l'un avec la chaux, l'autre avec l'acide litmique, on n'a aucune action sur le tournesol, qui garde sa teinte bleue. Mais, si l'on fait réagir le sulfate de cuivre sur le tournesol, l'acide sulfurique, dégageant plus de chaleur en se combinant avec



no abstante

la chaux qu'avec l'oxyde de cuivre, s'empare de cette base, et il se forme du sulfate de chaux et du litmate rouge de cuivre; l'apparition de cette coloration est donc le résultat d'une décomposition analogue à toutes celles que l'on peut obtenir en mettant en contact deux sels différant par leur acide et par leur base; l'action de la matière colorante change avec la nature de la base du sel, sans que pour cela l'état de saturation de l'acide ait varié.

Nous définirons donc la neutralité des sels par les considérations tirées de leur composition et non de leur action sur la teinture de tournesol¹. Nous appellerons *sulfates neutres* les sulfates dans lesquels la quantité d'oxygène de l'acide est *triple* de la quantité d'oxygène de la base.

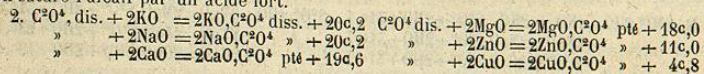
AZOTATES. — Si, au lieu de l'acide sulfurique, on cherche à saturer l'acide azotique par une base énergique, comme la potasse, la soude, la magnésie ou l'oxyde d'argent, on a encore des sels parfaitement neutres aux papiers réactifs. Ces sels contiennent cinq fois plus d'oxygène dans l'acide que dans la base : cette composition est aussi celle des azotates obtenus en saturant l'acide azotique par l'oxyde de zinc ou l'oxyde de cuivre, quoique les sels ainsi préparés rougissent la teinture de tournesol. On est donc conduit à appeler *azotates neutres* ceux dans lesquels la quantité d'oxygène de l'acide est quintuple de celle de la base.

CARBONATES. SULFITES. — Si la teinture de tournesol ne suffit pas pour caractériser les sels neutres, elle a pu, du moins dans le cas des sels à acide énergique, servir pour reconnaître le type des sels neutres, mais on est obligé de renoncer complètement à son emploi quand il s'agit de sels à acide faible (c'est-à-dire qui dégagent en se combinant à la potasse moins de chaleur que l'acide sulfurique ou l'acide azotique²), comme l'acide sulfureux ou l'acide carbonique; car alors la combinaison de l'acide avec la potasse ou la soude a toujours une réaction alcaline. Dans ce cas, ce n'est que par l'analyse d'un grand nombre de sels trouvés dans la nature, ou obtenus artificiellement, que l'on a trouvé la formule générale des sels dans lesquels l'acide est saturé par la base.

Les carbonates naturels de chaux, de magnésie, de manganèse, de fer et de zinc contiennent deux fois plus d'oxygène dans leur acide que dans leur base; on doit d'ailleurs admettre que l'acide y est saturé, car ces oxydes ne forment qu'un seul carbonate. On est ainsi conduit à définir comme *carbonates neutres* ceux dans lesquels la quantité d'oxygène de l'acide est double de celle de la base.

GENRE DU SEL.	RAPPORT.	FORMULES.	GENRE DU SEL.	RAPPORT.	FORMULES.
Sulfates	3 à 1	2MO, S ² O ⁶	Pyrophosphates	5 à 2	2MO, PhO ⁵
Sulfites	2 à 1	2MO, S ² O ⁴	Phosphates ordinaires	5 à 3	5MO, PhO ⁵
Azotates	5 à 1	MO, AzO ⁵	Carbonates	2 à 1	2MO, C ² O ⁴
Chlorates	5 à 1	MO, ClO ⁵	Silicates	2 à 1	2MO, Si ² O ⁴
Métaphosphates	5 à 1	MO, PhO ⁵	Borates	3 à 1	MO, Bo ⁵

1. Pour reconnaître la neutralité des sels, on remplace avec avantage la teinture de tournesol par des matières colorantes organiques telles que l'*hélianthine* ou *orangé n° 5* de M. Poirrier. En dissolution étendue, elle est jaune; elle se colore en rouge par les acides forts, mais elle ne prend cette couleur avec aucun des sels neutres. Elle ne change pas non plus de couleur en présence de l'acide borique ou de l'acide carbonique. On emploie également la *phthaléine du phénol* en solution alcoolique. Elle est incolore, elle devient rouge intense par les alcalis, et redevient incolore quand on sature l'alcali par un acide fort.



Pour une raison semblable, on appelle *sulfites neutres* ceux dans lesquels la quantité d'oxygène de l'acide est double de celle 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 :

625. Loi de Berzelius ou loi de composition des sels — La loi de composition des sels, heureusement traduite par les formules symboliques dans le tableau précédent, s'exprime de la manière suivante :

DANS TOUS LES SELS NEUTRES, IL Y A UN RAPPORT CONSTANT ET SIMPLE ENTRE LE POIDS DE L'OXYGÈNE DE L'ACIDE ET CELUI DE L'OXYGÈNE DE LA BASE.

D'après ce que nous venons de dire, on voit que l'on doit appeler *sels acides* ceux dans lesquels le rapport de la quantité d'oxygène de l'acide à la quantité d'oxygène de la base est supérieur au rapport établi dans les sels neutres du même genre. Quand, au contraire, on trouve un rapport inférieur à celui-là, on a un *sel basique*.

Il faut remarquer que souvent l'eau joue le rôle de base, et que, par suite, beaucoup de sels que nous regardons comme acides peuvent être considérés comme des sels neutres, dans lesquels un équivalent de base métallique est remplacé par un équivalent d'eau basique; c'est ce qui arrive pour le bisulfate de potasse KO, HO, S²O⁶.

Dans un grand nombre de sels basiques, l'eau (oxyde indifférent) joue, au contraire, le rôle d'acide. Ainsi, le carbonate basique d'oxyde de cuivre peut être regardé comme une combinaison du carbonate neutre d'oxyde de cuivre avec l'hydrate de cette même base 2CuO, C²O⁴ + 2CuO, HO.

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DES SELS

626. Propriétés physiques. — Les sels sont solides à la température ordinaire; ils cristallisent quand on les place dans des conditions convenables; ils sont inodores, à l'exception de quelques sels ammoniacaux.

SAVEUR. — Les sels insolubles sont nécessairement dénués de saveur. — La saveur des sels solubles dépend de la nature de leur base.

Les sels de soude ont une saveur salée.	
— de magnésie	— amère,
— d'alumine	— astringente.
— de plomb	— sucrée d'abord, puis astringente.
— de fer, de cuivre	} métallique désagréable.
— de mercure, etc.	

COULEUR. — Les sels les plus nombreux sont formés par des acides incolores. Quand ces sels sont anhydres, ils sont généralement blancs, quelles que soient la nature de l'acide et celle de la base; ainsi les sulfates anhydres de cuivre et de fer sont blancs. Il n'en est plus de même quand le sel est hydraté; sa couleur varie avec la nature de la base, elle ne dépend pas de la nature de l'acide incolore; ainsi :

Les sels hydratés de protoxyde de fer sont verts.	
— de sesquioxyde de fer	— jaune rougeâtre.
— de cuivre	— bleus.
— d'or	— jaune clair.
— de platine	— rouge orangé.

Les hydrates ont la même couleur que les sels de même base.

7 a partim munda munda

Cette couleur est un des caractères qui permettent de reconnaître la nature de la base d'un sel.

Quand l'acide est coloré, les sels qu'il forme le sont toujours, qu'ils soient anhydres ou hydratés; c'est ainsi que les chromates sont colorés en jaune ou en jaune rougeâtre.

627. Solubilité dans l'eau. — L'eau dissout tous les azotates neutres, sans exception; elle dissout aussi les sulfates, sauf ceux de baryte et de plomb. Quant aux sels formés par les acides phosphorique, carbonique, borique ou silicique, ceux qui contiennent la potasse, la soude ou l'ammoniaque, sont seuls solubles.

La solubilité d'un sel dans l'eau varie en général avec la température. Pour le plus grand nombre, elle augmente quand la température s'élève. L'azotate de potasse, par exemple, est peu soluble à froid; il l'est, au contraire, indéfiniment à la température d'ébullition. — Quelquefois, cependant, il en est tout autrement; 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, ainsi qu'on peut le voir dans le tableau suivant :

POIDS DE SULFATE DE SOUDE CRISTALLISÉ, DISSOUS DANS 100 GR. D'EAU.			
Température.	gr.	Température.	gr.
0°	12,17	55°,88	512,11
12°	26,50	40°	291,00
23°	99,50	50°	262,00
50°,75	215,77	60°	244,00
51°,84	270,22	70°	239,06
52°,75	522,12	105°	210,00

Quand l'eau a dissous toute la quantité de sel qu'elle peut contenir à une température donnée, elle est dite *saturée*.

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

La connaissance de la solubilité des principaux sels est importante; elle est souvent utilisée, soit pour préparer des sels peu solubles, soit pour séparer des sels inégalement solubles qui se trouvent mélangés.

628. Courbes de solubilité — On peut représenter graphiquement la relation qui existe entre la quantité de sel dissoute dans un poids connu d'eau et la température correspondante. Pour cela, on prend un papier quadrillé, et on convient que les distances qui séparent les points de division équidistants, pris sur une ligne droite horizontale, représentent chacune un degré du thermomètre; puis, sur les verticales menées par ces points de division, on prend des longueurs proportionnelles aux poids du sel dissous dans un même poids d'eau à ces différentes températures. En joignant ensuite par un trait continu les extrémités des longueurs ainsi déterminées, on a la *courbe de solubilité* de ce sel (fig. 290). — Il n'est pas nécessaire, pour construire

cette courbe, de connaître les quantités de sel dissoutes à toutes les températures; il suffit d'avoir un petit nombre de déterminations directes convenablement espacées. La courbe, une fois construite, peut servir pour reconnaître la solubilité aux températures intermédiaires; on l'obtient en mesurant, sur la verticale du point qui correspond à cette température, la longueur comprise entre la courbe et la ligne des températures.

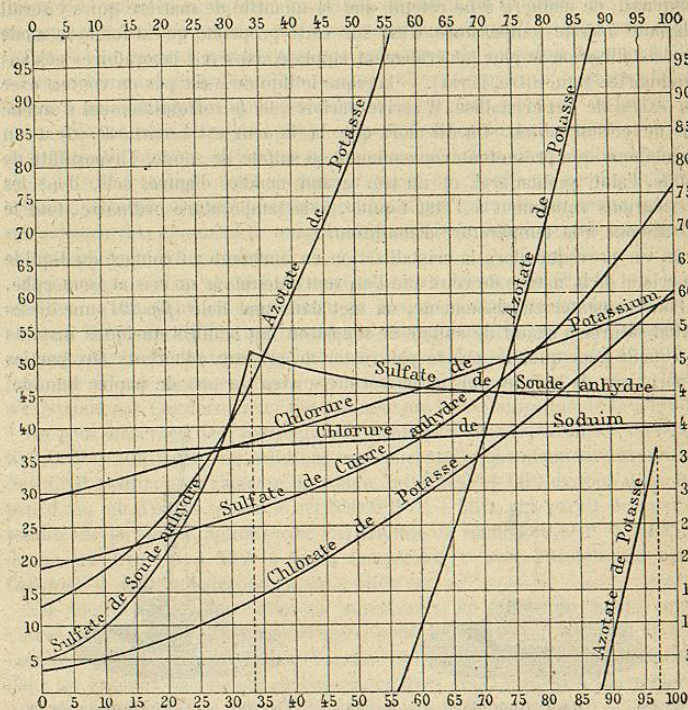


Fig. 290. — Courbes de solubilité des sels.

SOLUBILITÉ DANS LES DISSOLUTIONS SALINES. — L'eau saturée d'un sel peut encore dissoudre un autre sel. Ainsi, une dissolution saturée de nitre peut dissoudre du chlorure de potassium ou du chlorure de sodium.

Si le nouveau sel ne diffère de celui de la dissolution que par son acide, il y sera, en général, moins soluble que dans l'eau pure; ainsi l'eau saturée de chlorure de potassium dissout moins de nitre que l'eau.

Si le nouveau sel diffère du premier par son acide et par sa base, il sera, au contraire, plus soluble dans la dissolution saline que dans l'eau pure; c'est ainsi que, en ajoutant du sel marin à une eau saturée de nitre, on a une liqueur capable de dissoudre de nouvelles quantités d'azotate de potasse. — On explique ce phénomène en admettant que le chlorure de sodium, réagissant sur l'azotate de potasse, l'a partiellement décomposé; il s'est produit du

chlorure de potassium et de l'azotate de soude; de sorte que la liqueur ne contient plus qu'une quantité de nitre insuffisante pour la saturer. On conçoit donc qu'elle en puisse dissoudre de nouveau; il y a en réalité quatre sels.

629. Sursaturation. — Une dissolution saline ou autre, saturée d'un corps plus soluble à chaud qu'à froid, en présence de cristaux du corps dissous, abandonne toujours, en se refroidissant, une partie du corps qu'elle contenait, de manière à ne retenir que la quantité de matière qui s'y serait dissoute à cette température. C'est sur cette propriété qu'est fondé le mode de cristallisation le plus généralement employé dans nos laboratoires et dans l'industrie (alun, nitre, borax). — Lorsque le liquide n'est pas en contact avec un excès de sel cristallisé, il arrive parfois que le refroidissement n'amène pas de cristallisation. On dit alors que la liqueur est *sursaturée*. C'est un phénomène que présentent constamment le sulfate de soude, l'hyposulfite de soude, l'alun ammoniacal, et un très grand nombre d'autres sels, dont les dissolutions retiennent à l'état liquide, à la température ordinaire, tout le sel dissous à la température d'ébullition.

On en provoque alors la cristallisation en amenant au contact du liquide un cristal de la nature de ceux que l'on veut obtenir ou un cristal isomorphe.

Pour constater ce phénomène, on met dans une fiole (*fig. 291*) une dissolution saturée à chaud de sulfate de soude, on fait bouillir quelques instants la liqueur pour qu'il ne puisse pas rester de cristaux adhérents aux parties supérieures de la fiole, puis on la recouvre avec un peu de papier humide.

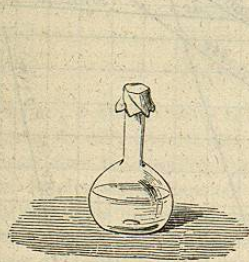


Fig. 291. — Conservation d'une dissolution sursaturée.

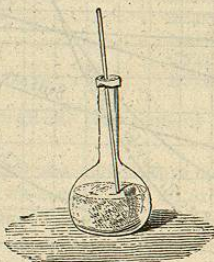


Fig. 292. — Cristallisation de la dissolution sursaturée.

Le liquide peut alors être refroidi sans qu'il y ait cristallisation; mais, si l'on vient à introduire, à l'aide d'une baguette de verre (*fig. 292*), une parcelle cristalline de sulfate de soude $2\text{NaO}, \text{S}^2\text{O}^6 + 10\text{H}^2\text{O}^2$ dans la liqueur, on voit la cristallisation se produire et se propager du cristal introduit jusqu'aux parois du vase¹. Les cristaux qui se produisent ont la même composition.

Cette solidification pourrait être déterminée par le contact d'un cristal de séléniaté de soude $2\text{NaOSe}^2\text{O}^6 + 10\text{H}^2\text{O}^2$, ou de chromate de soude de formule semblable.

1. Il arrive quelquefois que la cristallisation se produit au moment où l'on enlève le papier qui recouvrait la fiole: c'est qu'il est tombé alors une parcelle du même sulfate de soude, qui existe en suspension dans l'atmosphère, ainsi que l'a démontré M. Gernez, à qui l'on doit des notions très nettes sur les propriétés jusque-là très controversées des dissolutions très saturées.

De même une solution d'alun de potasse ou d'alun ammoniacal, saturée à l'ébullition, peut rester liquide à la température ordinaire; on en provoque la cristallisation rapide par le contact d'une parcelle cristalline si petite qu'on voudra d'un alun quelconque: alun chromopotassique, ferropotassique, etc.

Mais ces dissolutions resteraient liquides au contact du sel employé, soit *anhydre*, soit *cristallisé avec un nombre différent d'équivalents d'eau*. Par exemple la solution sursaturée de sulfate de soude ne se prend pas en masse au contact du sulfate anhydre ou du sulfate cristallisé avec 14 équivalents d'eau. On peut s'en assurer par l'expérience suivante: On introduit dans un ballon à long col une solution de sulfate saturée à 53° et limpide. On la porte à l'ébullition et on l'y maintient quelques minutes de manière à chasser un peu d'eau, puis on laisse refroidir après avoir couvert l'orifice du ballon d'un capuchon de papier. On observe qu'il s'est déposé dans le ballon une poudre blanche; c'est du sulfate anhydre, qui se produit quand on chauffe au-dessus de 53° la solution saturée à cette température. Ce dépôt persiste en partie après le refroidissement, et quand la température est 15° la solution reste sursaturée au contact de ce sel anhydre.

Il y a plus: si l'on abaisse la température au-dessous de 6° à 8° , sur le sel anhydre se déposent graduellement de longs cristaux: c'est du sulfate de soude à $7\text{H}^2\text{O}^2$. Le liquide qui baigne ces cristaux est encore assez chargé de sel pour être sursaturé par rapport aux cristaux de sel ordinaire à $10\text{H}^2\text{O}^2$, et peut servir aux diverses expériences comme si les cristaux de sel à $7\text{H}^2\text{O}^2$ n'existaient pas. Ces derniers ne déterminent pas la cristallisation de la solution.

On peut observer des particularités analogues avec le chromate de soude $\text{NaO}, \text{CrO}^5 + 4\text{HO}$, dont les solutions très concentrées abandonnent des cristaux $\text{NaO}, \text{CrO}^5 + 4\text{HO}$; avec l'acétate de soude $\text{NaO}, \text{C}^4\text{H}^5\text{O}^5 + 6\text{HO}$ dissous dans très peu d'eau et d'où se sépare le sel $\text{NaO}, \text{C}^4\text{H}^5\text{O}^5 + 5\text{HO}$, qui paraît occuper la totalité de la masse liquide; avec l'hyposulfite de soude $\text{NaO}, \text{S}^2\text{O}^2 + 5\text{HO}$, qui donne un hydrate à 2HO à basse température; avec l'azotate de chaux $\text{CaO}, \text{AzO}^5 + 4\text{HO}$, qui dépose un sel à 5HO ; etc.

S'il faut préserver les solutions sursaturées de sulfate de soude contre l'accès des poussières atmosphériques pour les conserver liquides, il n'est besoin d'aucune précaution avec l'azotate de chaux, substance hygrométrique dont les cristaux ne peuvent se disséminer dans l'air. Aussi peut-on verser la solution sursaturée de cette substance sur une lame de verre sans que le liquide cristallise. Mais vient-on à promener sur cette couche liquide une baguette qui a touché un cristal du sel à 4HO , on voit naître en tous les points touchés des cristaux qui, peu à peu, envahissent tout le liquide.

Cette solidification rapide permet d'apprécier facilement, à l'aide d'un thermomètre ou simplement de la main, le dégagement de chaleur qui accompagne le passage d'un sel, de l'état liquide à l'état solide. Ce dégagement n'est pas appréciable dans les cristallisations ordinaires, parce qu'il se produit avec une extrême lenteur, et, par suite, ne peut avoir pour effet que de ralentir la vitesse de refroidissement de la dissolution.

M. Gernez a utilisé les propriétés des dissolutions sursaturées pour séparer des sels mélangés et préparer des sels d'une grande pureté.

ABAISSEMENT DU POINT DE CONGÉLATION DES DISSOLUTIONS. — L'eau tenant en dissolution une matière saline quelconque, se congèle à une température plus basse que l'eau. Blagden a démontré, en 1788, que l'abaissement du point

de congélation est généralement proportionnel à la quantité de matière dissoute. Il faut, pour le calcul de cette quantité, regarder l'eau des sels, qui se trouvent dans la dissolution à l'état d'hydrates stables, comme faisant partie intégrante des sels, comme l'a fait remarquer Rudorff: Quand le sel hydraté se dissocie dans l'eau, il faut tenir compte de la quantité de sel qui se trouve à l'état anhydre et de celle qui se trouve à l'état hydraté (M. de Coppet).

L'abaissement de la température de congélation d'une solution aqueuse très étendue contenant un poids de sel égal à son poids atomique est le même pour tous les sels ayant même composition chimique. Les chlorures de potassium et d'ammonium dissous sous leurs poids atomiques respectifs dans une même quantité d'eau donnent des solutions qui se congèlent sensiblement à la même température. Les azotates de potasse et de soude agissent de même.

M. Raoult a repris et généralisé ces résultats, il a opéré sur un certain nombre de dissolvants de constitution et de propriétés très différentes, dans lesquels il a fait dissoudre des substances minérales ou organiques appartenant aux groupes les plus variés. Il a conclu de ses recherches que l'abaissement du point de congélation des dissolutions (qui est mesuré à un centième près) est indépendant de la nature des molécules dissolvantes; il ne dépend que du rapport qui existe entre le nombre des unes et des autres; il est de 0,62 par molécule dissoute dans 100 molécules du dissolvant.

Cette loi s'applique particulièrement bien aux matières organiques et M. Raoult la croit générale. Dans tous les cas, il y a une relation étroite entre l'abaissement du point de congélation, le poids des corps contenus dans 100 molécules dissolvantes, et leurs poids moléculaires. On peut donc calculer chacune de ces quantités quand on connaît les autres. L'abaissement du point de congélation fournit en particulier un moyen rapide de détermination des poids atomiques des corps.

630. Propriétés chimiques. — L'eau n'agit pas toujours comme simple dissolvant, la combinaison chimique du sel avec l'eau joue souvent aussi un rôle; grâce à elle, les dissolutions salines sont moins volatiles que l'eau pure, et, par suite, elles n'entrent en ébullition qu'à une température supérieure à 100°, comme l'indique le tableau suivant :

Poids de sel dissous dans 100 gr. d'eau.	Température d'ébullition.	Poids de sel dissous dans 100 gr. d'eau.	Température d'ébullition.
Carbonate de soude.	48,5 104°,6	Azotate de soude.	224,8 121°,0
Chlorure de potassium.	48,4 108°,5	Carbonate de potasse.	205,0 155°,0
— de sodium.	41,1 108°,4	Azotate de chaux.	562,0 151°,0
Azotate de potasse.	555,1 115°,9	Chlorure de calcium.	525,0 179°,5

L'eau dissout, sans les décomposer, les sels neutres à base et acide forts, mais elle décompose, quand elle est en proportion considérable, les sels à acide et base faibles : ex. : acétate de sesquioxyde de fer. L'eau en excès décompose *complètement* les sels acides à acide monobasique : ex. : bi-acétates; elle décompose *partiellement* les sels acides à acide polybasique (M. Berthelot).

On constate la dissociation du bicarbonate de potasse dans l'eau en faisant passer à travers cette dissolution un courant d'air préalablement dépouillé d'acide carbonique. Le gaz, qui ne troublait pas l'eau de chaux avant son passage dans la dissolution, la trouble après; il y avait donc de l'acide carbonique

libre qui a été entraîné par diffusion dans le gaz inerte (M. Gernez). En faisant le vide au-dessus de la dissolution, on constate de même un dégagement de gaz acide carbonique, indice d'une tension de dissociation (M. Debray).

MÉLANGES RÉFRIGÉRANTS. — Un sel, en se dissolvant dans l'eau, c'est-à-dire en passant de l'état solide à l'état liquide, absorbe de la chaleur; mais si, en même temps, il se combine avec l'eau, il y a dégagement de chaleur, de sorte que le résultat observé sera tantôt un abaissement, tantôt une élévation de température.

Si le sel est très avide d'eau, il y a, par le fait de la combinaison, un dégagement de chaleur supérieur à la chaleur absorbée par le changement d'état du corps solide; il en résulte une élévation de température. C'est ce qui se produit, quand on dissout dans l'eau du sulfate de soude ou du chlorure de calcium *desséchés*.

Si le sel ne se combine pas, ou se combine difficilement avec l'eau, c'est-à-dire s'il contient toute la quantité d'eau qu'il pourrait prendre en cristallisant à la même température, ou s'il cristallise anhydre au milieu de l'eau, le changement d'état du corps produit nécessairement un abaissement de température. C'est ce qui arrive quand on dissout dans l'eau du sulfate de soude ou du chlorure de calcium *cristallisés*.

On pourra donc constater une élévation ou un abaissement de température, suivant que l'effet physique ou chimique l'emportera.

On utilise l'abaissement de température qui se produit pendant la dissolution de certains sels, pour obtenir des mélanges réfrigérants. Lorsqu'on remplace l'eau par de la glace ou de la neige, l'abaissement de température est encore plus considérable. Les principaux mélanges réfrigérants sont :

Matières mélangées.	Poids relatifs.	Abaissement de température.
Sel marin.	1	de 0° à -17°
Neige.	1	
Chlorure de calcium cristallisé.	5	
Neige.	1	de 0° à -45°
Azotate d'ammoniaque.	1	
Eau.	1	
Acide chlorhydrique ordinaire.	6	de +10° à -20°
Sulfate de soude cristallisé.	8	

Dans ce dernier mélange, il se produit du chlorure de sodium qui cristallise, et de l'acide sulfurique libre et très hydraté. (M. Berthelot, M. Ditte.)

EAU DE CRISTALLISATION. — La combinaison de l'eau avec certains sels est encore mise en évidence dans la cristallisation. Lorsqu'on évapore une dissolution saline, le sel se dépose peu à peu; quelquefois les cristaux qui se forment ne contiennent pas d'eau; on dit alors qu'ils sont *anhydres*; mais le plus souvent le sel cristallise avec un certain nombre d'équivalents d'eau pour 1 équivalent de sel. Ce nombre est toujours le même quand la cristallisation se fait dans les mêmes conditions, mais il varie avec la température à laquelle elle se produit. Ainsi le sulfate de magnésie cristallise avec 7H²O² à la température ordinaire, et avec 12H²O² au-dessous de 0°.

EAU BASIQUE. EAU ACIDE. — L'eau joue dans certains sels deux rôles très différents : une partie peut y entrer comme eau de cristallisation, tandis qu'une autre peut y jouer le rôle de base ou celui d'acide; c'est ce que nous avons