

déjà constaté à propos des pyrophosphates et des phosphates ordinaires. Le phosphate de soude du commerce contient 25 équivalents d'eau (24 équivalents d'eau de cristallisation et 1 équivalent d'eau basique); sa formule est $2\text{NaO}, \text{HO}, \text{PhO}^5 + 24\text{HO}$.

En chauffant ce sel à 200° , on lui fait perdre 24 équivalents d'eau sans altérer ses propriétés; car, si on le redissout, il peut cristalliser de nouveau, avec sa constitution primitive. Mais si on le porte au rouge, on lui fait perdre son dernier équivalent d'eau, et alors sa constitution est complètement changée. En effet, le sel redissous dans l'eau cristallise par évaporation, en donnant un pyrophosphate $2\text{NaO}, \text{PhO}^5 + 10\text{HO}$ qui diffère du premier phosphate, non-seulement par sa composition, mais aussi par sa forme cristalline et par ses propriétés chimiques.

EAU MÉCANIQUEMENT INTERPOSÉE. — Les cristaux qui se forment dans une dissolution emprisonnent fréquemment, entre leurs lamelles, de petites quantités de la dissolution (*eau mère*) qui les baigne; c'est ce qu'on observe constamment avec les gros cristaux de salpêtre. Cette eau, mécaniquement interposée, contient naturellement toutes les matières étrangères qui se trouvaient dans la dissolution. De là l'impureté d'un grand nombre de substances cristallisées. On les purifie en les redissolvant dans l'eau pure: la petite quantité des matières étrangères, se répandant dans toute la masse du liquide, fournit une eau mère moins impure, de sorte que les cristaux provenant de cette nouvelle cristallisation seront plus purs, surtout si l'on a soin d'agiter la masse pendant la cristallisation, de manière à empêcher la formation de gros cristaux.

Si on chauffe les cristaux des sels anhydres, emprisonnant entre leurs lamelles de petites quantités d'eau mécaniquement interposée, cette eau se réduit en vapeur, dont la force élastique détermine la rupture des lamelles entre lesquelles elle était emprisonnée: de là de petites explosions connues sous le nom de *décrépitation*, qui projettent les fragments de sels dans tous les sens; de là la nécessité de pulvériser au préalable les sels qui décrépitent, si l'on veut les dessécher dans des vases ouverts sans perdre une fraction notable de la matière. Le sel marin et l'azotate de plomb décrépitent fortement quand on les projette sur des charbons ardents.

DÉLIQUESCENCE. EFFLORESCENCE. — Certains sels très avides d'eau, exposés à l'air, en absorbent la vapeur d'eau et se liquéfient peu à peu; on les appelle sels *déliquescents*: tels sont l'azotate de chaux et le chlorure de calcium. D'autres, au contraire, abandonnent leur eau de cristallisation quand l'air n'est pas très humide; on les appelle sels *efflorescents*: tel est le carbonate de soude cristallisé.

Lorsqu'on place, comme l'a fait M. Debray, un sel efflorescent et un petit manomètre à mercure dans un tube large où l'on fait le vide, on constate que le sel hydraté émet de la vapeur d'eau, dont la tension croît avec la température de l'appareil, et que cette tension reste constante pour une température donnée. Quand on abaisse la température, la tension de la vapeur d'eau émise diminue: le sel effleurit absorbant la vapeur qu'il avait émise quand on élevait la température.

Dans l'air, les phénomènes se passent de la même manière; le sel s'effleurit quand la tension de la vapeur qu'il peut émettre à la température ambiante est supérieure à la tension de la vapeur d'eau existant dans l'atmosphère. Le sel effleurit absorbe au contraire de la vapeur d'eau, contenue dans l'atmo-

sphère, quand la force élastique de cette dernière est supérieure à celle que peut émettre le sel dans les mêmes conditions. *L'efflorescence des sels est donc un phénomène de dissociation.*

Si le sel forme plusieurs hydrates définis, comme le phosphate de soude, qui peut former avec l'eau un phosphate hydraté ($\text{NaO}, \text{HO}, \text{PhO}^5 + 24\text{HO}$) contenant 62,8 pour 100 d'eau, ou un phosphate ($2\text{NaO}, \text{HO}, \text{PhO}^5 + 14\text{HO}$) contenant 50 pour 100 d'eau, suivant que la cristallisation se produit à la température ordinaire ou au-dessus de 31° , on constate, en déterminant l'efflorescence du premier sel, qu'il se conduit comme une combinaison d'eau et de phosphate à 14 équivalents d'eau, tant que le résidu solide contient plus de 50 pour 100 d'eau; mais si on enlève de plus en plus de vapeur, il arrive un moment où la tension diminue et prend alors une valeur moindre, qui reste elle-même constante pour une température donnée; c'est alors le sel à 14 équivalents d'eau, qui se dissocie à son tour et se conduit comme une combinaison d'eau et de phosphate anhydre.

Température.	Tension de dissociation du phosphate de soude	
	à 24 équivalents d'eau	à 14 équivalents d'eau
$12^\circ,5$	$7^{\text{mm}},4$	$4^{\text{mm}},8$
$16^\circ,5$	9 9	6 9
$20^\circ,7$	14 1	9 4
$24^\circ,9$	18 2	12 9
$36^\circ,4$ (fusion)	39 5	30 5
$40^\circ,0$	50 0	41 2

La mesure de la tension de la vapeur d'eau, émise par les sels hydratés, peut servir à vérifier l'existence des divers hydrates d'un sel (M. H. Debray).

Il n'est pas sans intérêt de remarquer que dans l'air sec tous les sels sont efflorescents: ainsi l'azotate de chaux et le chlorure de calcium cristallisés, qui sont déliquescents dans une atmosphère un peu humide, s'effleurissent dans un milieu dont on enlève la vapeur d'eau en y faisant séjourner de l'acide sulfurique. La surface des cristaux blanchit plus vite encore dans un milieu sec dont le gaz est raréfié. Il n'y a donc pas de sels efflorescents ou de sels déliquescents d'une manière absolue.

FUSION AQUEUSE. FUSION IGNÉE. — Quand on chauffe un sel hydraté, il commence souvent par fondre, quand l'eau de cristallisation est suffisante pour dissoudre le sel anhydre: on dit alors qu'il subit la *fusion aqueuse*. Si la température s'élève, l'eau s'évapore et le sel reprend l'état solide en devenant anhydre. Le sel anhydre, fortement chauffé, fond, s'il n'est pas décomposable; il éprouve alors la *fusion ignée*. Beaucoup de sels hydratés subissent deux fusions distinctes, tandis que les sels anhydres n'en éprouvent qu'une seule.

Certains sels hydratés soumis à l'action de la chaleur perdent de l'eau sans fondre: ex.: le gypse $2\text{CaO}, \text{S}^2\text{O}^6 + 2\text{H}^2\text{O}^2$ cristallise en lamelles incolores qui, chauffées sur une lampe à alcool, deviennent opaques en perdant leur eau.

631. Décomposition des sels par la chaleur. — La chaleur décompose les sels qui contiennent un acide volatil uni à une base fixe, ou une base volatile combinée à un acide fixe. Tel est le cas du carbonate de chaux (**30. DISSOCIATION**), qui, chauffé, donne de l'acide carbonique et de la chaux vive. Tel est aussi celui du phosphate d'ammoniaque, qui, sous l'influence de la chaleur, dégage de l'ammoniaque et donne de l'acide phosphorique vitreux.

La chaleur décompose également les sels dont l'acide ou la base sont décomposables; ainsi les azotates sont tous décomposés à une température peu élevée; les sulfates le sont au rouge, sauf ceux qui contiennent des bases énergiques. En général, les bases fixes donnent de la stabilité aux acides, et les acides fixes en donnent aux bases; aussi les carbonates alcalins, la plupart des phosphates, des borates et des silicates, résistent à l'action de la chaleur.

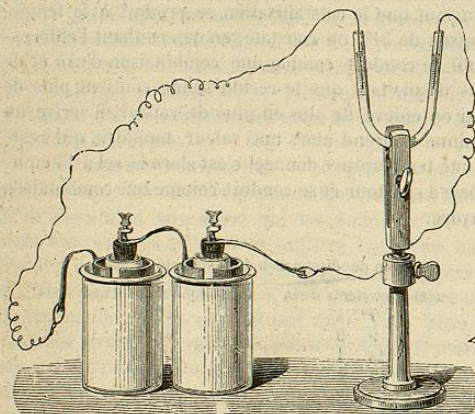


Fig. 293. — Décomposition du sulfate de cuivre par la pile.

la lame négative se recouvre de cuivre rouge, et de l'oxygène se dégage au pôle positif, en même temps que l'acide sulfurique s'y accumule.

La *galvanoplastie*, la *dorure* et l'*argenture* sont fondées sur cette décomposition des sels par la pile.

SELS ALCALINS. — Si l'on remplace dans le tube en U le sel de cuivre par un sel alcalin, le sulfate de potasse par exemple, la réaction paraît au premier abord toute différente: on voit, dès que le courant passe, des bulles d'oxygène se dégager autour de la lame positive, et des bulles d'hydrogène autour de la lame négative. De plus, en même temps que l'acide sulfurique devient libre au pôle positif, la branche négative se charge de potasse; on le reconnaît immédiatement, si l'on a la précaution de mêler à la dissolution saline, du sirop de violettes, ou mieux, une infusion de fleurs de mauve, qui se colore en rouge au contact de l'acide, et en vert au contact de l'alcali.

Il semble donc que l'acide et la base du sel se sont simplement séparés sous l'action du courant électrique, en même temps qu'il y a eu décomposition de l'eau acidulée avec production d'oxygène et d'hydrogène. Les physiciens admettent qu'il n'en est rien en réalité, et que l'effet de la pile a été le même que dans l'expérience précédente; mais que le potassium a décomposé l'eau autour du pôle négatif, et s'est transformé en potasse, mettant l'hydrogène en liberté: la potasse est donc ici produite par une action secondaire.

Pour prouver que les choses peuvent bien se passer ainsi, ils recommencent l'expérience en plaçant le sulfate de potasse dans un vase V (fig. 294), où le pôle négatif est formé par une colonne de mercure contenue dans un tube recourbé DB; le potassium vient se dissoudre dans le mercure, et, tant qu'il n'y est pas en trop grande quantité, il ne se forme pas d'hydrogène, parce

632. Décomposition des sels par l'électricité. — L'électricité de la pile décompose tous les sels. Si la force électro-motrice est suffisante, l'acide et l'oxygène de la base se portent au pôle positif, tandis que le métal se porte au pôle négatif. C'est ce que l'on constate en plongeant deux lames de platine A, B, formant les pôles d'une pile, dans une dissolution de sulfate de cuivre (fig. 293); la lame négative se recouvre de cuivre rouge, et de l'oxygène se dégage au pôle positif, en même temps que l'acide sulfurique s'y accumule.

que l'amalgame ne décompose l'eau que lorsqu'il est très riche en potassium.

M. Berthelot a démontré que la décomposition électrolytique de ces solutions salines a lieu dès que la plus petite somme des énergies nécessaires (c'est à-dire prévue d'après les quantités de chaleur) est présente. Cette somme se calcule en tenant compte de toutes les réactions effectuées pendant le passage du courant, sans qu'il y ait lieu de distinguer entre les réactions dites *primaires* et les réactions réputées *secondaires*.

La décomposition des sels alcalins n'est pas le seul cas où le passage du courant soit accompagné d'une action secondaire; en effet, quand on décompose par la pile une dissolution d'acétate neutre de plomb, le métal se porte au pôle négatif, tandis que l'acide acétique et l'oxygène vont au pôle positif; mais tout l'oxygène ne se dégage pas; une partie de ce gaz se porte sur

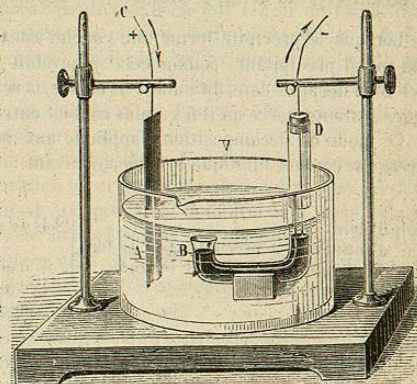


Fig. 294. — Décomposition du sulfate de potasse par la pile.

l'électrode positive un dépôt de bioxyde de plomb. Un phénomène analogue se produit, quand on décompose le sulfate de manganèse par la plus faible force électro-motrice nécessaire à l'électrolyse.

633. Action de l'oxygène et de l'air. — L'oxygène et l'air n'ont d'action sur les sels, à la température ordinaire, que lorsque l'acide ou la base sont susceptibles de se suroxyder; ainsi, au contact de l'air, les sulfites passent peu à peu à l'état de sulfates, et les sels de protoxyde de fer se transforment en sels de sesquioxyde.



Fig. 295. — Décomposition d'un sel d'argent par une lame de cuivre.

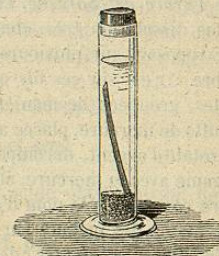
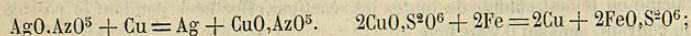


Fig. 296. — Décomposition d'un sel de cuivre par le fer.

Le chlore agit de la même manière en présence de l'eau, parce qu'en la décomposant il met de l'oxygène en liberté (306).

634. Action des métaux. — Une lame de cuivre, plongée dans une

dissolution d'un sel d'argent (fig. 295), décompose ce sel; le cuivre déplace et remplace l'argent qui se dépose. Une lame de fer, plongée dans une dissolution de sulfate de cuivre (fig. 296), déplace ce métal. Il y a dégageement de 18c dans le 1^{er} cas et de 57c dans le second :



Lorsque le précipité forme une couche continue et adhérente à la surface du métal précipitant, comme cela se produit quand on plonge une lame de fer bien décapée dans du sulfate de cuivre, la réaction s'arrête au bout de quelques instants, parce qu'il n'y a plus contact entre le métal actif et la dissolution.

Ce mode de décomposition s'applique aux sels des métaux des 4^e, 5^e et 7^e sections, comme l'indique le tableau suivant :

Sels d'étain.	} précipités par le fer et par le zinc.	Sels de mercure.	} précipités par le fer, le zinc et les métaux des sels qui précèdent.	
— d'antimoine.		— d'or.		} précipités par le fer, le zinc et les métaux des sels qui précèdent.
— de plomb.		— d'argent.		
— de cuivre.		— de platine.		

En métallurgie, on emploie le fer ou le mercure pour précipiter l'argent; le cuivre sert à précipiter l'argent dans l'affinage des métaux précieux.

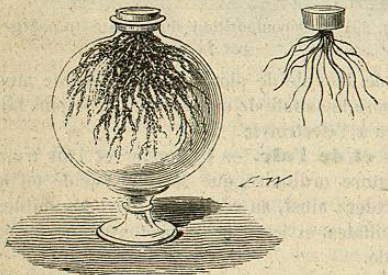


Fig. 297.— Arbre de Saturne.

Les sels des métaux des trois premières sections ne sont pas précipitables par les métaux plus oxydables, parce que ceux-ci décomposeraient l'eau avant d'agir sur le sel.

La décomposition des sels de plomb par le zinc donne du plomb cristallisé en lamelles, constituant ce que l'on appelle l'arbre de Saturne. Pour avoir un bel arbre de Saturne, on plonge dans une dissolution très étendue d'acétate de plomb (fig. 297), une lame de zinc reposant sur plusieurs fils de laiton, destinés à former les branches de l'arbre : c'est sur ces fils que se dépose le plomb métallique en lamelles brillantes, groupées de manière à présenter l'aspect de feuilles de fougère. Une goutte de mercure, placée au fond d'un vase contenant une dissolution étendue d'azotate d'argent, décompose ce sel et donne lieu à un dépôt d'argent qui s'amalgame avec le mercure, et cristallise en longues aiguilles figurant encore un arbre connu sous le nom d'arbre de Diane.

Cette action des métaux sur les dissolutions salines a été signalée pour la première fois par Richter, de Berlin, en 1792. Ce chimiste 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, d'où la loi suivante :

LOI DE RICHTER. — Dans tous les sels d'un même genre, il y a un rapport constant entre le poids de l'acide et le poids de l'oxygène contenu dans la base. C'était un premier pas vers la loi de Berzélius (625).

635. Action des acides, des bases et des sels sur les sels.

— Quand on fait agir un acide sur un sel, il tend à s'emparer d'une partie de la base et à se la partager avec l'acide de ce sel, de sorte que, en général, on a deux sels et deux acides libres. Ainsi, quand on fait réagir de l'acide sulfurique sur une dissolution d'azotate de potasse, la liqueur contient à la fois du sulfate et de l'azotate de potasse, de l'acide sulfurique et de l'acide azotique. C'est ce qu'on reconnaît en ajoutant de l'alcool à cette liqueur; il se forme un précipité contenant du sulfate et de l'azotate de potasse qui sont tous deux insolubles dans l'alcool.

Berthollet croyait que chacun des acides avait dans l'action une part déterminée par sa capacité de saturation et sa quantité; c'est-à-dire que les deux acides, employés en poids équivalents, prenaient la moitié de la base antagoniste; cette opinion est contraire aux prévisions thermochimiques, elle n'est pas confirmée par l'expérience : en effet, la réaction peut, même dans ce cas, être totale ou presque totale. Des phénomènes analogues se produisent quand on fait agir sur un sel, une base ou un autre sel.

Quand le nouveau composé qui peut se produire est susceptible de s'éliminer du milieu dans lequel il prend naissance par suite de sa volatilité ou de son insolubilité, l'équilibre qui tendait à s'établir dans ce partage, se détruit sans cesse, et la réaction commencée continue jusqu'à ce qu'elle soit complète. Berthollet, qui avait, au commencement de ce siècle, constaté dans beaucoup de cas cette correspondance entre les propriétés physiques d'insolubilité ou de volatilité et la réaction complète, en avait conclu que l'influence de ces propriétés physiques suffisait pour déterminer des décompositions complètes que l'énergie relative des corps en présence ne pouvait pas faire prévoir. Il a résumé les résultats de cette influence des propriétés physiques sur les réactions chimiques dans des lois connues sous le nom de LOIS DE BERTHOLLET.

Dans un certain nombre de cas cependant on a depuis longtemps constaté que le résultat de l'expérience est en contradiction avec ces lois, et l'étude des quantités de chaleur dégagées dans ces réactions particulières, et dans celles qui obéissent aux lois de Berthollet, a montré que ces influences des phénomènes physiques d'insolubilité ou de volatilité ne se vérifient qu'autant que les réactions dégagent de la chaleur, et qu'elles sont en défaut dans le cas contraire : de sorte que les phénomènes obéissent toujours en réalité aux lois plus générales de la thermochimie.

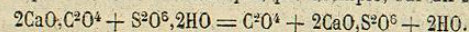
Passons d'abord en revue les lois énoncées par Berthollet.

ACTION DES ACIDES SUR LES SELS.

La décomposition complète d'un sel par un acide obéit, suivant Berthollet, aux trois lois suivantes :

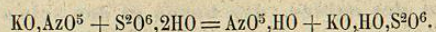
636. 1^o La décomposition d'un sel par un acide est complète, quand le nouvel acide est plus fixe que celui du sel.

Exemples : l'acide carbonique s'obtient (427) en faisant réagir à froid un acide plus fixe que lui, l'acide sulfurique, par exemple, sur un carbonate :



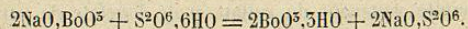
L'acide azotique se prépare en faisant réagir l'acide sulfurique sur un azo-

tate alcalin (134) : il faut ici chauffer le mélange, pour que l'acide azotique, qui bout à 86°, puisse se volatiliser complètement :



637. 2° La décomposition d'un sel par un acide soluble est complète, quand l'acide de ce sel est insoluble.

Exemple : quand on verse un acide soluble, comme l'acide sulfurique, dans une dissolution concentrée de borate de soude, il se précipite de l'acide borique qui est très peu soluble dans l'eau froide :



De même, si l'on verse de l'acide sulfurique dans une dissolution de silicate

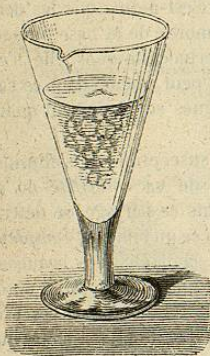


Fig. 298. — Précipité de silice gélatineuse.

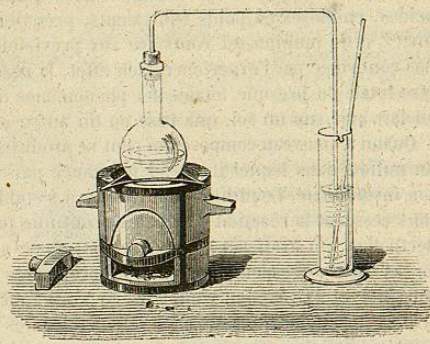


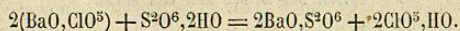
Fig. 299. — Décomposition des dissolutions salines par le gaz acide sulphydrique.

de soude (fig. 298), l'acide silicique se précipite sous forme gélatineuse :

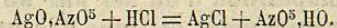


638. 3° La décomposition d'un sel par un acide est complète quand cet acide peut former avec la base du sel un composé insoluble.

Si l'on verse, par exemple, de l'acide sulfurique en quantité équivalente dans une dissolution de chlorate de baryte, toute la baryte est précipitée à l'état de sulfate, et l'acide chlorique, mis en liberté (322), reste dans la liqueur :



L'acide chlorhydrique, versé dans une dissolution d'azotate d'argent, précipite le métal à l'état de chlorure insoluble :



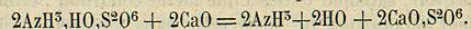
L'acide sulphydrique détermine une réaction semblable (fig. 299), dans les solutions salines étendues, contenant un métal dont le sulfure est insoluble et indécomposable par les acides :



Cette action est soumise, d'après Berthollet, aux trois lois suivantes :

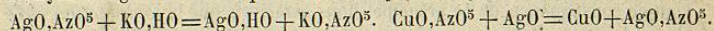
639. 1° Un sel dont la base est volatile est décomposé complètement par une base fixe.

Exemple : En chauffant du sulfate d'ammoniaque avec de la chaux, on obtient du sulfate de chaux et de l'ammoniaque :



640. 2° Un sel dont la base est insoluble est décomposé complètement par une base soluble.

L'oxyde d'argent s'obtient en versant de la potasse dans un sel d'argent. L'oxyde d'argent étant un peu soluble, déplace l'oxyde de cuivre :



641. 3° La décomposition d'un sel par une base est complète, quand cette base peut former avec l'acide du sel un composé insoluble.

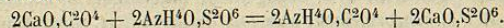
Exemple : on prépare la potasse en ajoutant de la chaux à une dissolution étendue et bouillante de carbonate de potasse; il se forme du carbonate de chaux insoluble et de la potasse caustique :



ACTION DES SELS SUR LES SELS (D'APRÈS BERTHOLLET).

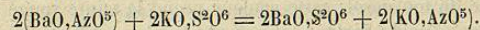
642. 1° Deux sels se décomposent complètement lorsque de l'échange de leurs acides et de leurs bases peut résulter un sel plus volatil que ceux mis en présence.

Ainsi, en chauffant dans une cornue un mélange de carbonate de chaux et de sulfate d'ammoniaque, on obtient du carbonate d'ammoniaque volatil et du sulfate de chaux :

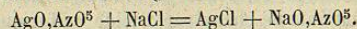


643. 2° Deux sels en dissolution se décomposent complètement quand de l'échange des bases et des acides peut résulter un composé insoluble dans les circonstances où l'on opère.

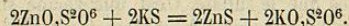
En effet, quand on verse une solution d'azotate de baryte dans une solution de sulfate de potasse, il se produit du sulfate de baryte insoluble et de l'azotate de potasse soluble :



Une solution d'azotate d'argent, versée dans une eau contenant du chlorure de sodium, donne du chlorure d'argent et de l'azotate de soude :



Les sulfures alcalins, en réagissant sur les dissolutions salines, donnent un précipité, lorsqu'il peut se former un sulfure insoluble dans l'eau et dans les sulfures alcalins :



La couleur du précipité suffit souvent pour faire reconnaître la nature du sel : ainsi le sulfure de zinc obtenu dans la réaction précédente est blanc ; avec un sel de manganèse, le précipité est rose.

ACTION DES ACIDES, DES BASES ET DES SELS SUR LES SELS, EXPLIQUÉE PAR LA THERMOCHEMIE.

644. Explication générale. — Si nous reprenons ces différentes lois de Berthollet, nous allons voir qu'il existe un certain nombre de réactions qui sont en contradiction avec ces lois; nous verrons de plus que les résultats qui sont en opposition avec les lois de Berthollet, de même que les réactions qu'elles font prévoir, satisfont toutes à une même condition : *elles s'effectuent avec dégagement de chaleur*. De sorte que, dans tous les cas, les réactions obéissent à ce principe général du travail maximum énoncé page 42 :

Tout changement chimique accompli sans l'intervention d'une énergie étrangère (chaleur, électricité, lumière) tend vers la production du corps ou du système de corps qui dégage le plus de chaleur.

Comme conséquence de ce principe, nous avons vu que : *toute action chimique susceptible d'être accomplie sans le concours d'un travail préliminaire, et en dehors de l'intervention d'une énergie étrangère, se produit nécessairement s'il se dégage de la chaleur.*

ACTION DES ACIDES SUR LES SELS.

1° La décomposition du carbonate de chaux par l'acide sulfurique avec dégagement d'acide carbonique, *conforme aux lois de Berthollet*, est accompagnée d'un dégagement de chaleur; elle est complète, même dans le cas où la dissolution est assez étendue pour que tout l'acide carbonique reste en dissolution, *ce qui est en opposition avec les lois de Berthollet*; elle n'est donc pas déterminée par la volatilité de l'acide carbonique.

2° La décomposition de l'azotate de potasse par l'acide sulfurique (134) est accompagnée d'un dégagement de 7° environ.

3° La décomposition du borate de soude en dissolution par l'acide sulfurique s'effectue également avec dégagement de chaleur. Si la dissolution est concentrée, il y a, *conformément aux lois de Berthollet*, séparation de l'acide borique qui cristallise; mais si la dissolution est étendue, l'acide borique reste dissous et la réaction n'en est pas moins complète, *contrairement aux lois de Berthollet*. C'est ce que l'on reconnaît en versant, dans une dissolution très étendue de borate de soude, une quantité d'acide sulfurique égale à celle qui est nécessaire pour saturer la base : on a une liqueur qui contient tout l'acide borique sans trace d'acide sulfurique libre. On le constate en ajoutant de la teinture bleue de tournesol; cette couleur prend la teinte rouge vineuse que lui communique l'acide borique, et non pas le rouge pelure d'oignon que lui donne une trace d'acide sulfurique.

Il se produit également des réactions *contraires aux lois de Berthollet* lorsqu'on traite le tartrate de chaux par l'acide sulfurique. Ce sel est bien moins soluble que le sulfate de chaux, et cependant il donne de l'acide tartrique avec séparation de sulfate de chaux. De même, l'acide sulfurique sépare les acides malique et citrique des malate et citrate de chaux, bien que ces sels soient moins solubles que le sulfate. C'est que l'acide sulfurique dégageant en se combinant avec la chaux plus de chaleur que les acides tartrique, malique ou citrique, il doit se produire du sulfate de chaux dans tous les cas.

On explique de la même manière l'action de l'hydrogène sulfuré sur divers composés insolubles dans l'eau, par exemple la préparation de l'acide pyro-

phosphorique sous l'influence de l'acide sulfhydrique, qui agit sur le pyrophosphate de plomb, en suspension dans l'eau, etc.

L'acide oxalique devrait, *d'après les lois de Berthollet*, décomposer le chlorure de mercure pour former de l'oxalate de mercure insoluble. C'est *au contraire* l'acide chlorhydrique qui décompose l'oxalate de mercure insoluble pour donner du chlorure de mercure soluble avec dégagement de 36,1, qui correspond à la différence des chaleurs de neutralisation. (M. Berthelot.)

L'acide oxalique précipite l'acétate de mercure; ce résultat est *conforme aux lois de Berthollet*, mais il est également *conforme aux prévisions de la thermochimie*, car il est accompagné d'un dégagement de chaleur de 46,4.

Le contraste qui existe entre la précipitation de l'oxalate de mercure aux dépens de l'acétate, *conformément aux lois de Berthollet*, et sa redissolution au moyen de l'acide chlorhydrique, *contrairement à ces mêmes lois*, peut être manifesté dans une seule expérience, en faisant agir successivement les deux acides sur l'acétate de mercure.

L'acide acétique formant, avec l'oxyde d'argent un composé peu soluble, devrait, *d'après les lois de Berthollet*, produire un précipité dans l'azotate d'argent en dissolution; or, non seulement ce précipité ne se produit pas, mais, *contrairement à ces lois*, l'acide azotique décompose complètement l'acétate d'argent peu soluble, pour donner de l'azotate d'argent et de l'acide acétique qui *restent tous deux dissous*, avec dégagement de 12c,2 qui représente la différence des chaleurs de neutralisation des deux acides par l'oxyde d'argent.

Si l'acide chlorhydrique, versé dans une dissolution d'azotate d'argent, y précipite tout l'argent à l'état de chlorure, avec mise en liberté d'acide azotique dissous, c'est encore parce que la quantité de chaleur dégagée par les corps qui prennent naissance, est supérieure à celle qu'il faut restituer aux composés qui se détruisent¹.

ACTION DES BASES SUR LES SELS.

L'ammoniaque ne décompose pas le chlorure de calcium dissous, malgré la faible solubilité de la chaux, parce que l'ammoniaque dégage, en se combinant à l'acide chlorhydrique, moins de chaleur que la chaux. La soude déplacera l'ammoniaque du chlorhydrate d'ammoniaque avec dégagement de chaleur, et *la volatilité ne sera pas la cause déterminante*, car la réaction se produit tout aussi bien quand l'ammoniaque peut rester en dissolution.

L'oxyde d'argent déplace l'oxyde de cuivre dans l'azotate, *parce qu'il dégage plus de chaleur* que l'oxyde de cuivre en se combinant à l'acide azotique.

Si l'on fait réagir la potasse sur une dissolution de cyanure de mercure, il devrait, *d'après les lois de Berthollet*, y avoir, comme dans le cas du chlorure de mercure, précipité d'oxyde de mercure. Or, il n'en est rien : l'oxyde de mercure réagit *au contraire* sur le cyanure de potassium pour donner du cyanure de mercure et de la potasse, tous deux dissous.

On peut préparer la potasse, la soude, la baryte en faisant réagir les oxydes de zinc, de cuivre ou d'argent, par exemple, sur les sulfures alcalins, parce que toutes ces réactions s'accomplissent avec dégagement de chaleur.

1. L'existence d'une tension de dissociation des sels acides dissous dans l'eau, permet d'expliquer la décomposition du carbonate neutre de potasse par un courant prolongé d'acide sulfhydrique : la présence de deux acides (acide carbonique et acide sulfhydrique) avec une seule base, la potasse, détermine, suivant les données ther-