métaux chauffés au rouge : c'est ainsi que se préparent les oxydes de plomb, de zinc, de cuivre, etc. ;

2° En attaquant les métaux par des corps oxydants, tels que l'acide azotique, l'azotate, le chlorate de potasse ;

3° Par la calcination des azotates, des carbonates, quelquefois même des sulfates, des oxalates ;

4° Par la voie humide, en précipitant les sels métalliques solubles par la potasse, la soude ou l'ammoniaque : dans ce cas les oxydes sont presque toujours hydratés ;

5° En faisant bouillir dans l'eau un carbonate soluble avec un oxyde qui forme un sel insoluble avec l'acide carbonique ; l'oxyde du carbonate soluble reste en dissolution : cette méthode n'est applicable qu'aux alcalis ;

6° En traitant par l'eau oxygénée certains oxydes hydratés ou en dissolution, tels que les oxydes de cuivre, de zinc, de calcium, de baryum, de strontium, etc. ;

7° En soumettant à l'influence du chlore en présence de l'eau certains oxydes, comme les protoxydes de manganèse, de cobalt et de nickel : on enlève une partie du métal uni à l'oxygène, et l'on obtient un degré d'oxydation plus élevé.

Il se produit ainsi des oxydes plus ou moins oxygénés, suivant les proportions respectives d'oxyde et de chlore employées. Ainsi l'action du chlore sur le protoxyde de manganèse peut donner du sesqui-oxyde et du peroxyde de manganèse :

$$2MnO + Cl = MnO^2 + ClMn ;$$
$$3MnO + Cl = Mn^2O^3 + ClMn.$$

(M. Berthier.)

Les carbonates des oxydes précédemment désignés peuvent être substitués aux oxydes et produire, comme eux, des peroxydes, sous l'influence prolongée du chlore. Dans cette réaction, l'acide carbonique éliminé par le chlore se dégage.

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 oxacide 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 les 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. Ainsi, la combinaison du perchlorure 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.

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 avec un acide organique particulier 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.

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. Il peut arriver cependant que la saveur des sels tienne à la nature de l'acide : les sulfites, les sulfures, les cyanures présentent une saveur et en général des propriétés

organoleptiques, qui dépendent surtout de la nature de l'acide qui les a formés. Certains acides peuvent modifier ou même changer complétement la saveur d'une base : ainsi, le citrate de magnésie n'a pas la saveur ordinaire des sels de magnésie.

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 peut rendre phosphorescents plusieurs sels, tels que le fluorure de calcium, certains sulfures, etc.

(*) Quelques sels et certains oxydes jettent une vive lumière lorsqu'on élève peu à peu leur température ; ils manifestent ensuite des propriétés nouvelles, et sont en général plus difficilement attaqués par les agents de dissolution. Ce phénomène d'incandescence paraît correspondre à un changement subit qui survient dans la chaleur spécifique de ces corps (M. Regnault).

ACTION DE L'ÉLECTRICITÉ SUR LES SELS.

Tous les sels sont décomposés par la pile, lorsqu'ils sont humectés ou dissous. L'acide se rend au pôle positif, et la base au pôle négatif.

Il arrive souvent que la base du sel se trouve aussi décomposée, et que le métal réduit se rend au pôle négatif, tandis que l'acide et l'oxygène de la base se portent au pôle positif.

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 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 de sel (M. Edmond Becquerel).

(*) Lorsqu'une dissolution saline est décomposée par l'électricité, et que le métal se sépare à l'état de liberté, on ignore encore, dans l'état actuel de la science, si l'hydrogène de l'eau décomposée a réduit l'oxyde métallique, si l'oxyde a été réduit directement par l'électricité, ou bien enfin si l'hydrogène et l'électricité ont agi simultanément. Il est probable que ces trois cas peuvent se présenter suivant la nature des sels et l'intensité des courants électriques.

En soumettant à l'influence de l'électricité une dissolution contenant un ou plusieurs sels, on constate que les composés qui se fixent autour des lames polaires (électrodes) peuvent être de composition très-variable et se combiner entre eux de diverses manières, pour produire des composés secondaires, dont il est quelquefois impossible de fixer *à priori* la composition.

On obtient des produits constants en combinant les effets et en disposant les appareils de manière à faire naître ou à éviter les réactions chimiques.

L'électricité à faible tension a été appliquée, dans ces dernières années, par M. Becquerel, à la préparation d'un grand nombre de corps cristallisés : métaux, oxydes, sulfures, sels insolubles, que l'on n'eût pas obtenus par les procédés ordinaires de cristallisation.

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 30me 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 bouchon 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.

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*.

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*.

Il peut arriver cependant que certains sels anhydres et fondus deviennent efflorescents en attirant l'humidité de l'air. Ainsi le sulfate de soude fondu absorbe de l'eau au contact de l'air, et tombe en poussière; il reste sous cette forme parce que le sulfate de soude hydraté n'est pas déliquescent.

Quelques sels, tels que le sulfate de soude, perdent à l'air sec toute leur eau de cristallisation, tandis que d'autres, comme le carbonnate de soude, en conservent toujours une certaine quantité, quel que soit le degré de sécheresse de l'atmosphère.

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 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 souvent l'eau par les acides étendus, qui dissolvent plus promptement les sels hydratés.

On obtient un froid plus intense en mélangeant les sels hydratés avec de la glace pulvérisée ou mieux avec de la neige. Ce fait s'explique aisément, car la glace ou la neige absorbent en fondant une quantité considérable de chaleur.

Tous ces mélanges sont appelés *mélanges réfrigérants*; voici la composition de ceux qu'on emploie le plus souvent :

MÉLANGES DE SELS ET D'EAU.		ABAISSEMENT DU THERMOMÈTRE.
Chlorhydrate d'ammoniaque....	5 p.	de + 10° à — 12°.
Azotate de potasse.....	5	
Eau.....	16	
Azotate d'ammoniaque.....	1	de + 10° à — 13°.
Carbonate de soude.....	1	
Eau.....	1	
Azotate d'ammoniaque.....	1	de + 10° à — 15°.
Eau.....	1	

MÉLANGES DE SELS ET D'ACIDES ÉTENDUS D'EAU.		ABAISSEMENT DU THERMOMÈTRE.
Sulfate de soude.....	3 p.	de + 10° à — 16°.
Acide azotique étendu.....	2	
Sulfate de soude.....	5	de + 10° à — 16°.
Acide sulfurique étendu.....	4	
Sulfate de soude...	8	de + 10° à — 17°.
Acide chlorhydrique.....	5	

MÉLANGES DE NEIGE ET DE SEL OU D'ACIDE ÉTENDU OU D'ALCALI.		ABAISSEMENT DU THERMOMÈTRE.
Neige.....	1 p.	de 0° à — 17°.
Sel marin.....	1	
Neige.....	3	de 0° à — 28°.
Chlorure de calcium hydraté...	4	
Neige.....	3	de 0° à — 28°.
Potasse.....	4	
Neige.....	1	de — 6° à — 51°.
Acide sulfurique étendu.....	1	

L'affinité des sels pour l'eau peut être mesurée en évaluant les quantités de différents sels qui se dissolvent dans un même poids d'eau.

On se fait une idée plus juste des affinités respectives des sels et de l'eau, en comparant les retards qu'apportent les différents sels dans le terme d'ébullition de l'eau (Gay-Lussac). –

C'est ce qu'indique le tableau suivant :

NOMS DES SELS.	QUANTITÉS DE SELS pour 100 p. d'eau au point de saturation.	RETARD du point d'ébullition.
Chlorate de potasse....	61,5	4°2
Chlorure de baryum.....	60,1	4,4
Carbonate de soude....	48,5	4,6
Chlorure de potassium	59,4	8,3
Chlorure de sodium.....	41,2	8,4
Chlorhydrate d'ammoniaque.....	88,9	14,2
Azotate de potasse.....	335,1	15,9
Chlorure de strontium	117,5	17,8
Azotate de soude.....	224,8	21,0
Carbonate de potasse.....	205,0	35,0
Azotate de chaux.....	362,2	51,0
Chlorure de calcium.....	325,0	79,5

(M. Legrand.)

On dit que l'eau est *saturée* d'un sel à une température donnée, lorsqu'elle cesse de pouvoir dissoudre la plus petite quantité de ce sel à cette même température.

Une eau-mère qui a laissé déposer des cristaux en se refroidissant, ou bien une dissolution longtemps agitée avec un excès d'un sel en poudre, doivent être considérées comme *saturées*.

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 quan-

tité 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.

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 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 sels qui sont plus solubles à froid qu'à chaud.

La température à laquelle un sel se dépose d'une dissolution influe quelquefois sur la quantité d'eau de cristallisation qu'il peut retenir. Ainsi le borax qui cristallise à froid avec 10 équivalents d'eau, n'en contient plus que 5 équivalents, lorsque ses cristaux se sont déposés à une température supérieure à 70°.

Le sulfate de soude cristallise sans eau à une température supérieure à 33°; au-dessous de ce terme, il contient 10 équivalents d'eau de cristallisation.

Le sel marin cristallise à de basses températures avec plusieurs équivalents d'eau, tandis que ses cristaux sont toujours anhydres lorsqu'ils se déposent au-dessus de 0°.

L'air n'exerce pas en général d'influence sur la cristallisation des sels; toutefois, le sulfate, le séléniate, le carbonate de soude, l'alun et plusieurs autres sels ne peuvent cristalliser quand on les préserve du contact de l'air; une seule bulle d'air détermine subitement la cristallisation de ces sels.

Certaines dissolutions salines présentent aussi la propriété singulière de rester surchargées d'un excès de sel pendant un certain temps : telles sont les dissolutions d'azotate d'argent, d'acétate de plomb. Lorsqu'on les agite, ou qu'on y introduit un corps solide, la dissolution se prend quelquefois en masse. La cause de cette saturation est demeurée inconnue jusqu'à présent.

Quel que soit le procédé que l'on emploie pour faire cristalliser les dissolutions salines, les cristaux qui se forment retiennent une certaine quantité d'eau.

Lorsque l'eau est combinée avec le sel en proportions définies, on l'appelle eau de *cristallisation* ou de *combinaison*. Si la quantité d'eau retenue par les cristaux est faible, et ne se trouve pas

en rapport simple avec celle qui entre dans la composition du sel, on lui donne le nom d'*eau d'interposition*.

Il suffit de l'exposition à l'air, d'un séjour de quelques instants dans le vide ou seulement de la pression entre des doubles de papier non collé, pour enlever l'eau d'interposition, qui d'ailleurs ne fait pas partie intégrante du sel, et n'y existe qu'en proportion variable et toujours très-faible.

On peut reconnaître la présence de l'eau dans un sel en introduisant quelques centigrammes de ce sel dans un petit tube de verre bien sec, fermé à l'une de ses extrémités, que l'on chauffe à la lampe à alcool. L'eau dégagée se condense dans la partie froide du tube. On peut déceler ainsi les plus faibles traces d'eau. Lorsque le tube reste transparent, on est assuré que le sel examiné ne contient pas d'eau.

Pour terminer ce qui concerne l'action générale de l'eau sur les sels, nous ferons remarquer que dans certains cas l'eau peut faire éprouver aux sels une véritable décomposition, et les transformer en un mélange d'un sel acide et d'un sel basique, et quelquefois même les décomposer complétement en acide et en base libres.

Lorsqu'on traite par l'eau l'azotate neutre de bismuth, ce sel se transforme en sous-azotate de bismuth qui se précipite, et en un sel acide qui reste en dissolution.

En dissolvant dans une grande quantité d'eau le stéarate neutre de potasse, ce sel se change en bi stéarate de potasse qui se précipite et en un stéarate basique de potasse qui reste en dissolution.

Ces décompositions s'observent principalement lorsque, l'acide du sel étant soluble, la base est insoluble et peu énergique ; dans ce cas, c'est un sel basique qui se précipite; mais lorsque, l'acide étant insoluble et peu énergique, la base du sel est soluble, c'est alors un sel acide qui se dépose (M. Chevreul).

(*) Certains sels en dissolution dans l'eau éprouvent, quand on les chauffe, des modifications particulières. Ainsi, l'azotate de sesqui-oxyde de fer, en se dissolvant dans l'eau froide, la colore à peine en jaune ; cette dissolution chauffée acquiert une couleur orangée très-foncée qu'elle conserve même après le refroidissement.

L'alun de chrome éprouve une modification analogue; en se dissolvant dans l'eau froide, il donne une liqueur d'un bleu violet qui devient verte quand on la chauffe à 80°.