ACTION DES ACIDES ET DES BASES SUR LES SELS. — ACTION MUTUELLE DES SELS. — LOIS DE BERTHOLLET.

Les divers phénomènes résultant de ces actions peuvent être le plus souvent prévus, en se fondant sur deux lois très-générales établies par Berthollet :

1° *Quand on opère par voie sèche, c'est-à-dire sous l'influence de la chaleur et hors de la présence de l'eau, et qu'on suppose un double échange effectué entre les éléments des corps mis en présence;*

Si ce double échange donne lieu à un corps plus volatil ou seulement plus fusible que les corps mis en présence, la réaction supposée s'effectue réellement et le corps le plus volatil se sépare.

2° *Quand on opère par voie humide, c'est-à-dire à une température peu élevée et en présence d'une grande quantité d'eau ou d'un autre dissolvant, et qu'on suppose de même un double échange effectué entre les éléments des corps mis en présence;*

Si ce double échange donne lieu à un corps insoluble ou moins soluble que les corps mis en présence, la réaction supposée s'effectue réellement et le corps le moins soluble se sépare.

Nous allons maintenant appliquer ces deux lois aux différentes actions indiquées ci-dessus.

Action des acides sur les sels. — Les acides produisent des phénomènes très-variés quand on les met en présence des sels. Lorsque l'acide est identique à celui du sel, il peut arriver :

1° Qu'il n'y ait pas d'action. Exemple : acide silicique et silicate de potasse;

2° Qu'il se produise une dissolution de sel sans qu'on puisse déterminer s'il y a combinaison définie. Exemple : acide azotique et azotate de potasse;

3° Qu'il y ait production d'un sursel. Exemple : acide sulfurique et sulfate de potasse;

4° Qu'il y ait production d'un sel neutre, lorsque le sel employé est basique. Exemple : acide acétique et sous-acétate de plomb.

Lorsque l'acide est différent de celui du sel, il peut arriver :

1° Qu'il n'y ait pas d'action. Exemple : acide azotique et sulfate de baryte;

2° Que l'acide s'unisse au sel. Exemple : acide sulfurique anhydre et chlorhydrate d'ammoniaque;

3° Que le sel soit décomposé et l'acide du sel expulsé. Exemple : acide sulfurique et azotate de potasse.

1° *Un sel est décomposé par un acide, lorsque l'acide expulsant est plus fixe que celui qui entre dans la composition de ce sel.*

Exemple :

$$CO^2,KO + SO^3,HO = CO^2 + HO + SO^3,KO.$$
$$AzO^5,KO + SO^3,HO = AzO^5,HO + SO^3,KO.$$
$$SO^3,KO + SiO^3 = SiO^3,KO + SO^3 \text{ ou } SO^2 + O.$$

L'acide silicique SiO^3 paraît être un acide très-faible; mais, comme il est entièrement fixe, il peut, sous l'influence de la chaleur, déplacer l'acide sulfurique de ses combinaisons salines. Dans ce cas la décomposition est déterminée par la volatilité relative de l'un des acides.

2° *Un sel est décomposé par un acide, lorsque l'acide expulsant forme avec la base un composé insoluble ou moins soluble que l'acide expulsé.*

Exemples :

$$AzO^5,BaO + SO^3,HO = SO^3,BaO + AzO^5,HO.$$
$$\underbrace{C^4H^3O^3,KO,HO}_{\text{Acétate de potasse.}} + CO^2 = CO^2,KO + \underbrace{C^4H^3O^3,HO}_{\text{Acide acétique.}}.$$

Cette dernière réaction ne se produit que dans l'alcool; elle prouve qu'un acide, même très-faible, peut déplacer un acide énergique, s'il forme avec la base du sel un composé insoluble. Ainsi, le carbonate de potasse est insoluble dans l'alcool; l'acide carbonique, qui, en présence de l'eau, est toujours déplacé par l'acide acétique, déplacera au contraire ce dernier acide en présence de l'alcool, à cause de l'insolubilité du carbonate de potasse dans ce liquide (Pelouze).

3° *Un sel est décomposé par un acide, lorsque l'acide expulsé est insoluble ou peu soluble, tandis que l'acide expulsant forme avec la base un composé soluble.*

Exemples : Silicate ou stannate de potasse et acide sulfurique :

$$SiO^3,KO + SO^3,HO = SO^3,KO + SiO^3,HO.$$
$$SnO^2,KO + SO^3,HO = SO^3,KO + SnO^2,HO.$$

4° *Lorsque l'acide du sel et celui qui réagit sont gazeux et doués d'affinités chimiques faibles et à peu près égales, l'acide qui est en plus grande proportion expulse l'autre.*

Ainsi, on peut déplacer l'acide sulfhydrique par l'acide carbonique, ou réciproquement, en faisant passer un courant d'acide carbonique dans la dissolution d'un sulfure, ou un courant d'acide sulfhydrique dans un carbonate.

L'expérience prouve aussi que la vapeur d'eau, à une température élevée, chasse l'acide carbonique des carbonates de potasse et de soude, et que les hydrates de ces bases sont eux-mêmes décomposés par l'acide carbonique.

Pour opérer les décompositions de cette espèce, on fait intervenir un excès très-considérable de l'acide expulsant.

Si l'acide et le sel sont solubles et fixes, ainsi que le nouveau sel résultant de leur action mutuelle, la dissolution saline ne semble éprouver aucune altération ; on admet alors, sans pouvoir toutefois en apporter la preuve, que dans la plupart des cas les deux acides se partagent la base.

C'est ainsi qu'en ajoutant à du phosphate de soude de l'acide sulfurique, on obtient un mélange de sulfate de soude, de phosphate de soude, d'acide phosphorique et d'acide sulfurique.

Toutefois, lorsque l'un des acides a plus d'affinité que l'autre pour les bases, on suppose généralement que l'acide le plus faible est entièrement éliminé.

Exemple : borate de soude (borax) ou carbonate de potasse et acide sulfurique :

$$2BO^3,NaO + SO^3 = SO^3,NaO + 2BO^3.$$
$$CO^2,KO + SO^3 = SO^3,KO + CO^2.$$

En effet, dans l'une ou l'autre de ces deux réactions qu'on suppose avoir lieu en présence d'un grand excès d'eau, on remarque que la plus faible trace d'acide sulfurique ajoutée au delà de la quantité qui correspond à un équivalent, suffit pour communiquer une couleur *pelure d'oignon* à la teinture de tournesol ajoutée à la liqueur ; l'acide borique ou l'acide carbonique mis en liberté l'avaient d'abord fait passer au *rouge vineux* ; la décomposition du borate de soude ou du carbonate de potasse est donc complète.

Action des bases sur les sels. — Lorsqu'une base mise en contact avec un sel est la même que la base du sel, il peut arriver :

1° Qu'il n'y ait pas d'action. Exemple : baryte et sulfate de baryte ;

2° Qu'il y ait simplement dissolution. Exemple : potasse et azotate de potasse ;

3° Qu'il y ait production d'un sous-sel. Exemple : acétate neutre de plomb et oxyde de plomb ;

4° Qu'il y ait production d'un sel neutre, lorsque le sel était acide. Exemple : bisulfate de potasse et potasse.

Lorsque la base est différente de la base du sel, il peut arriver :

1° Qu'il n'y ait pas d'action ;

2° Qu'il y ait simplement dissolution du sel ;

3° Qu'il y ait décomposition, et que la base du sel soit expulsée.

Dans ces différents cas, les lois de décomposition se déduisent encore des principes de Berthollet.

Il y a décomposition du sel :

1° *Lorsque la base expulsante est plus fixe que la base du sel.*

Exemple :

$$SO^3,AzH^3,HO + KO = SO^3,KO + AzH^3 + HO.$$

2° *Lorsque la base expulsante peut former avec l'acide du sel un composé insoluble ou peu soluble.*

Exemple :

$$BaO + SO^3,KO = SO^3,BaO + KO.$$

3° *Lorsque, la base expulsée étant insoluble, la base expulsante est soluble et peut former avec la base du sel un composé soluble.*

Exemple : sulfate de magnésie et potasse :

$$SO^3,MgO + KO = SO^3,KO + MgO.$$

4° *Lorsque la base expulsante sature mieux les acides que la base expulsée.*

Exemple : azotate de cuivre et oxyde d'argent :

$$AzO^5,CuO + AgO = AzO^5,AgO + CuO.$$

(Gay-Lussac.)

Action mutuelle des sels. — Quand on opère le mélange de deux sels susceptibles d'agir l'un sur l'autre, il peut arriver :

1° Que les deux sels se combinent pour former un sel double : ainsi le sulfate d'alumine et le sulfate de potasse produisent un sel double qui a reçu le nom d'*alun* ;

2° Que les deux sels se décomposent réciproquement.

Action mutuelle des sels par voie sèche. — Lorsque deux sels formés par des bases et des acides différents sont exposés à une chaleur insuffisante pour décomposer leur acide ou leur base, il y a décomposition si l'acide de l'un peut former avec la base de l'autre un sel plus volatil ou seulement plus fusible que ceux qui existent.

Exemple :

$$ClH,AzH^3 + CO^2,CaO = CO^2,AzH^3,HO + ClCa.$$

Le carbonate d'ammoniaque prend naissance parce qu'il est plus volatil que le chlorhydrate d'ammoniaque. (Voy. *Carbonates d'ammoniaque.*)

Nous ferons remarquer que la transformation par voie sèche du chlorhydrate d'ammoniaque par le carbonate de chaux en carbonate d'ammoniaque et en chlorure de calcium, constitue une réaction opposée à celle qui a lieu par voie humide. Les deux sels en présence de l'eau régénéreraient du carbonate de chaux et du chlorhydrate d'ammoniaque. Cependant l'eau n'intervient pas par ses éléments, elle n'est pas décomposée.

On s'explique jusqu'à un certain point cette différence entre les résultats que donnent la voie sèche et la voie humide. La réaction est déterminée par la volatilité du carbonate d'ammoniaque dans le premier cas, et par l'insolubilité du carbonate de chaux dans le second.

Lorsqu'on expose à l'action de la chaleur un mélange de deux sels qui ne peuvent donner naissance à aucun composé volatil par l'échange de leurs bases et de leurs acides, on ne peut guère prévoir quelle sera leur action mutuelle. On admet cependant qu'une grande différence de fusibilité détermine leur décomposition.

Ainsi le chlorure de calcium, fondu au rouge avec du sulfate de baryte, donne naissance à du chlorure de baryum plus fusible que le chlorure de calcium:

$$ClCa + SO^3,BaO = ClBa + SO^3,CaO.$$

Certains sels se combinent sous l'influence de la chaleur et forment ainsi des sels doubles dont quelques-uns sont cristallisés et identiques à certaines espèces minérales.

Action mutuelle des sels en présence de l'eau. — Lorsqu'on mélange les dissolutions de deux sels qui peuvent donner, par l'échange de leurs bases et de leurs acides, un sel insoluble ou peu soluble, ces sels se décomposent et le composé se précipite.

Ainsi le sulfate de soude et l'azotate de baryte se décomposent mutuellement, parce que le sulfate de baryte, qui peut se former par l'union de l'acide sulfurique du sulfate de soude avec la baryte de l'azotate de baryte, est insoluble :

$$SO^3,NaO + AzO^5,BaO = SO^3,BaO + AzO^5,NaO.$$

On peut déduire de la loi précédente une méthode générale servant à la préparation de tous les sels insolubles.

Les sels de potasse et de soude et les azotates étant tous solubles, si l'on veut préparer un sel insoluble, un sel de potasse ou de soude en fournira l'acide, et un azotate en donnera la base : pour obtenir le carbonate de plomb, par exemple, on mêlera du carbonate de soude à de l'azotate de plomb, et l'on obtiendra un précipité de carbonate de plomb :

$$CO^2,NaO + AzO^5,PbO = CO^2,PbO + AzO^5,NaO.$$

Et de même pour préparer le phosphate de plomb qui est un sel insoluble, on mêlera des dissolutions de phosphate de soude et d'azotate de plomb.

Les principes que nous venons d'exposer ne sont pas seulement applicables aux sels solubles qui, par double échange, peuvent produire un composé insoluble, mais à tous les sels qui peuvent former par leur décomposition réciproque un nouveau sel moins soluble que ceux qu'on met en présence.

Nous ferons ressortir par quelques exemples l'influence qu'exerce une différence de solubilité dans la décomposition réciproque des sels.

Lorsqu'on mêle une dissolution de sulfate de magnésie avec une dissolution de sel marin, et que l'on concentre le mélange par l'ébullition, on voit se déposer bientôt dans la liqueur bouillante des cristaux de chlorure de sodium; le sulfate de magnésie reste dans les eaux mères, et cristallise ensuite par le refroidissement.

Parmi les quatre sels qui peuvent exister ou prendre naissance dans la liqueur, savoir : le sel marin, le sulfate de magnésie, le chlorure de magnésium et le sulfate de soude, le moins soluble à chaud est le chlorure de sodium ; aussi est-ce lui qui se dépose.

Le résultat est différent, si, au lieu de porter à l'ébullition une dissolution de sel marin et de sulfate de magnésie, on l'abandonne à elle-même, à une basse température : le sulfate de soude cristallise le premier, et l'eau mère retient du chlorure de magnésium. Parmi les sels dont on peut admettre l'existence dans la liqueur, le sulfate de soude étant le moins soluble à froid, est celui qui doit se déposer.

Lorsqu'on fait bouillir du sel marin avec du nitre, la concentration fait déposer du chlorure de sodium, et le refroidissement donne lieu à une cristallisation d'azotate de potasse. On s'explique ce résultat en remarquant que, des quatre sels qu'on peut supposer dans les liqueurs, savoir, le sel marin, le nitre, l'azotate de soude et le chlorure de potassium, le sel marin est le moins soluble à chaud, et le nitre le moins soluble à froid.

D'après le même principe, une dissolution bouillante d'azotate de soude et de chlorure de potassium laisse déposer, pendant l'évaporation à chaud, du sel marin, et par le refroidissement, de l'azotate de potasse.

Quand deux sels solubles sont mêlés dans une quantité d'eau

suffisante pour les dissoudre, on ne saurait se prononcer sur la nature des sels que la dissolution renferme. Ainsi, lorsqu'on dissout dans une grande quantité d'eau de l'azotate de chaux et du sulfate de soude, ou bien de l'azotate de soude et du sulfate de chaux, tant que l'eau est en quantité suffisante pour qu'aucun sel ne puisse s'en séparer, on ignore quels sont les sels que contient la dissolution. Lorsqu'on élimine par l'évaporation une certaine quantité d'eau des mélanges précédents, le premier sel qui se dépose est le sulfate de chaux, parce qu'il est le moins soluble des sels qui peuvent se former dans la dissolution.

En ajoutant de l'alcool à une dissolution étendue qui contient du sulfate de soude et de l'azotate de chaux, on voit aussitôt le sulfate de chaux se déposer ; cette précipitation est encore due à l'insolubilité du sulfate de chaux dans l'eau alcoolisée.

Il résulte des observations précédentes que, dans un grand nombre de cas, on ne peut décider si un sel retiré par l'évaporation ou par le refroidissement d'une dissolution, préexistait dans cette dissolution, ou s'il s'est formé seulement au moment de la précipitation.

Si l'on suppose dans une eau minérale trois acides (AzO^5,ClH, SO^3) et trois bases (KO, NaO, MgO), il est évident que l'on ne pourra conclure à la préexistence de tel ou tel sel dans l'eau minérale, d'après le dépôt salin que cette eau aura formé par l'évaporation. En effet, il est toujours permis de croire que le sel qui cristallise a pris naissance au moment même où il se dépose : aussi est-il souvent impossible de déterminer par l'analyse la nature des sels qui se trouvent en dissolution dans une eau minérale, en se fondant sur la nature des précipités qu'y forment les réactifs ou des composés qui s'en séparent par l'évaporation.

On peut cependant considérer comme certaine l'existence d'un sel dans un liquide, lorsque ce sel est en excès relativement aux autres sels. Tel est le chlorure de sodium dans l'eau de mer.

L'analyse de l'eau de mer démontre que cette eau contient des métaux alcalins et terreux, du chlore, de l'acide sulfurique, etc. En supposant tous les acides de l'eau de mer combinés avec la soude et tous les métaux autres que le sodium unis au chlore, il reste encore un excès considérable de chlorure de sodium; on peut donc être assuré que ce sel existe en réalité dans l'eau de mer.

Nous citerons un exemple qui semble démontrer que, dans le mélange de deux sels ne produisant pas de sels insolubles, il peut se faire cependant une double décomposition.

Lorsqu'on mélange une dissolution de sulfate de fer et une dissolution d'acétate de soude, la liqueur prend aussitôt une teinte brune qui caractérise l'acétate de fer, et l'acide sulfhydrique, qui ne précipitait pas le sulfate de fer, forme un précipité noir de sulfure de fer dès que le sulfate est mélangé à l'acétate de soude.

Le changement de teinte qu'ont éprouvé les deux dissolutions au moment de leur mélange, et la réaction de l'acide sulfhydrique, permettent de croire que, dans le mélange de l'acétate de soude et du sulfate de fer, il s'est formé du sulfate de soude et de l'acétate de fer, car l'acétate de fer est précipitable par l'hydrogène sulfuré, tandis que le sulfate de fer n'est pas précipité par ce réactif (Gay-Lussac).

Cette expérience a donné lieu à plusieurs applications utiles dans l'analyse.

Quand on mélange deux sels solubles formés par des bases et des acides doués d'affinités chimiques inégales, il y a décomposition partielle ; l'acide le plus fort se porte sur la base la plus énergique. Exemple :

L'acétate de potasse et l'azotate de plomb en dissolution dans l'eau se décomposent mutuellement et presque complétement ; il se forme de l'azotate de potasse et de l'acétate de plomb.

Si l'on mélangeait au contraire des dissolutions de ces deux derniers sels, la décomposition mutuelle serait presque nulle, car l'acide le plus fort se trouverait, dès l'origine, uni à la base la plus énergique (M. Malaguti).

Action des sels solubles sur les sels insolubles. — On doit à Dulong une observation importante sur l'action réciproque des carbonates alcalins et des sels insolubles.

Les carbonates solubles décomposent par la voie humide, comme par la voie sèche, tous les sels insolubles dont l'oxyde peut former avec l'acide carbonique un sel insoluble.

Les carbonates, à l'exception des carbonates de potasse, de soude, de lithine et d'ammoniaque, étant insolubles, un carbonate soluble, celui de potasse, par exemple, agira sur ces sels insolubles, pourra les décomposer et former avec leurs bases des carbonates insolubles, tandis que leurs acides produiront, au contraire, des sels solubles à base de potasse.

L'acide du sel se trouvant donc en dissolution, il sera facile d'en déterminer la nature ; et en dissolvant le carbonate insoluble dans l'acide azotique, on pourra reconnaître l'oxyde métallique qui entre dans le sel proposé.

L'expérience prouve que, pour décomposer complétement un sel insoluble par les carbonates de potasse ou de soude, il faut employer un excès considérable de ces sels et soumettre le mélange à l'ébullition pendant plusieurs heures.

Supposons que l'on ait à reconnaître par la méthode de Dulong un composé insoluble, le sulfate de baryte, par exemple :

On réduit le sel en poudre aussi fine que possible. On le fait bouillir pendant deux ou trois heures avec 5 ou 6 fois son poids de carbonate de soude, et 15 à 20 fois son poids d'eau. Le mélange est ensuite jeté sur un filtre. Le carbonate de baryte provenant de la décomposition du sulfate par le carbonate alcalin étant insoluble reste sur le filtre; il est soumis ensuite à un lavage complet.

La dissolution contient à l'état de sulfate de soude, l'acide sulfurique du sulfate de baryte, et retient en outre un excès considérable de carbonate de soude, qu'on décompose par un excès d'acide azotique ; on reconnaît dans la liqueur la présence de l'acide sulfurique avec le chlorure de baryum.

Le carbonate de baryte provenant de la réaction du carbonate de soude sur le sulfate de baryte, est mis en contact avec l'acide azotique étendu d'eau qui le dissout. On obtient ainsi de l'azotate de baryte, dont on reconnaît facilement la nature au moyen des réactifs ordinaires.

La méthode de Dulong a donc l'avantage de rendre solubles, et par conséquent faciles à reconnaître, tous les sels qui ne se dissolvent directement ni dans l'eau ni dans les acides.

Ces décompositions par les carbonates alcalins se font plus facilement par la voie sèche; c'est même ainsi qu'on procède le plus souvent.

CARACTÈRES GÉNÉRIQUES DES PRINCIPAUX SELS.

CHLORURES.

Les chlorures, à l'exception du chlorure d'argent et du protochlorure de mercure, sont solubles dans l'eau. Le chlorure de plomb est peu soluble.

La plupart des chlorures résistent à l'action d'une température rouge, cependant les chlorures d'or et de platine, et plusieurs autres chlorures de la dernière section, sont décomposés par la chaleur, dégagent tout leur chlore et laissent le métal pur.

Le chlore tend en général à produire des composés volatils. Exemples : chlorures de fer, d'antimoine, d'étain, de bismuth, de zinc, etc.

Les chlorures ne sont pas décomposés par le charbon.

Lorsqu'on les chauffe avec du bi-oxyde de manganèse et de l'acide sulfurique, ils dégagent du chlore dont la présence est

facilement constatée au moyen de l'appareil représenté (*fig.* 85) : le chlore se dissout dans l'eau que contiennent les flacons *b, c, d, f*. Avec l'acide sulfurique seul, les chlorures donnent de l'acide chlorhydrique. Les chlorures de mercure, d'argent et de

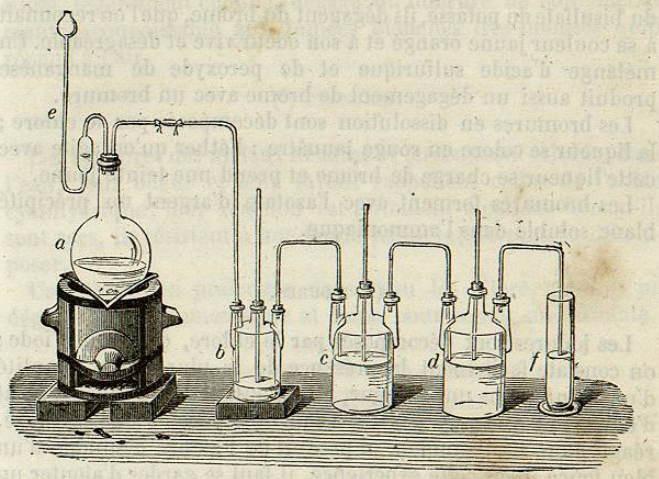

Fig. 85.

plomb sont ceux qui se laissent décomposer avec le plus de difficulté par l'acide sulfurique. On rend le dégagement de l'acide chlorhydrique plus facile en faisant fondre préalablement ces chlorures avec de la potasse ou de la soude, avant de les mettre en contact avec l'acide sulfurique.

Chauffés avec de l'acide azotique, les chlorures donnent de l'eau régale, caractérisée par la propriété qu'elle possède de dissoudre l'or. Le chlorure d'argent seul ne produit pas l'eau régale avec l'acide azotique.

Les chlorures forment dans les sels de protoxyde de mercure un précipité blanc de protochlorure de mercure (calomel) insoluble dans l'eau pure, soluble dans l'eau de chlore, qui le transforme en bichlorure de mercure (sublimé corrosif).

L'azotate d'argent est le meilleur réactif pour reconnaître les chlorures; il forme dans leur dissolution un précipité blanc, se rassemblant promptement par l'agitation en flocons caillebottés, insoluble dans l'eau, à peine soluble dans les acides, très-soluble dans l'ammoniaque et les hyposulfites alcalins, se colorant rapidement en violet foncé par l'action de la lumière.