

# Histoire et évolution de la notion de sel

**Claude Viel\*** professeur

**Summary :** *History and evolution of the notion of salt*

*For a long time the notion of salt has remained obscure and ill-defined. The purpose of studying them is in order to see how ideas change and develop and to show the difficulties met by generations chemists to ensure, specify and codify the notion of salt, then to establish the structures of single, double and complex salts. The different theories examined come within the general history of chemical doctrines since most notions on salts are included in the great concepts which have marked chemistry and have led to its progress based on continuously strengthened theoretical bases.*

**Mots clés :** *Sel commun, sels, sels simples, sels doubles, sels complexes, historique, structure, théories chimiques.*

**Key-words :** *Common salt, salts, simple salts, double salts, complex salts, history, structure, chemical theories.*

Le sel commun est connu depuis les temps les plus reculés de l'humanité, où on l'employait déjà comme condiment et agent conservateur des viandes. Son introduction dans les aliments répondait non seulement à un plaisir gustatif immédiatement perçu, mais encore à un nécessaire besoin physiologique de l'organisme ignoré à ces époques. Ainsi, *L'Ecclésiaste* considère le sel comme une des choses les plus nécessaires à la vie, affirmation partagée par Pline qui, dans son *Histoire naturelle*, en disserte abondamment. Il opère la distinction entre sel marin et sel fossile ou sel gemme, et associe le sel à tous les plaisirs de l'esprit, à tous les agréments de la vie, tant celui-ci est nécessaire à l'homme. Comme Pline, Galien fait mention des deux types de sels, marin et terrestre.

## Structure du sel commun

Ce fut Glauber qui, au XVII<sup>e</sup> siècle, montra que l'on pouvait obtenir un acide (chlorhydrique) en traitant le sel marin par l'acide sulfurique, mais cette observation n'eut pas de suite immédiate, pas plus que celle de Stahl qui, au XVIII<sup>e</sup> siècle, émit l'hypothèse que le

sel renfermait peut être un alcali, mais ses expériences n'aboutirent à aucune conclusion certaine. En 1736, Duhamel du Monceau distingua nettement la « soude » (carbonate de sodium) de la « potasse » (carbonate de potassium) et démontra clairement que le sel marin a pour base un alcali fixe cristallisable, se délitant à l'air comme le natron (carbonate de sodium hydraté naturel), et que ce même alcali, dont il communiqua la méthode d'extraction à partir du sel marin, se retrouve dans les cendres des *Salsola*, ou soudes, plantes qui poussent sur les côtes maritimes des régions salées, alors que la « potasse » se retire des plantes terrestres.

Le chlorure de sodium fut donc considéré comme un muriate de soude, jusqu'à ce que Davy émette l'hypothèse, confirmée par la suite, que les muriates résultent de la combinaison d'un corps simple, le chlore, avec les métaux, soit le sodium dans le cas du sel marin.

Abordons maintenant l'histoire plus générale des sels, que les anciens chimistes désignaient sous le nom de *halurgie*.

## Que sont les sels pour Bernard Palissy ?

Pendant fort longtemps, la notion de sel est restée obscure et mal définie.

Pour les Anciens, les sels possédaient les deux caractéristiques dominantes du sel marin : la saveur et la solubilité. Cette idée sur la nature des sels se perpétua durant tout le Moyen Age et c'est sur la base de cette similitude de propriétés que l'on rapprocha le sel marin, le sel de roche, ou sel gemme, le sel ammoniac (chlorure d'ammonium), le sel de nitre (nitrate de potassium) et le sel végétal (tartrate de potassium).

Les vitriols (sulfates) étaient rangés dans une classe à part, car bien que possédant les deux caractères essentiels des sels : la saveur et la solubilité dans l'eau, beaucoup ne les considéraient pas comme des sels, suivant en cela l'opinion émise dans les écrits de Basile Valentin, prétendu moine alchimiste allemand du XV<sup>e</sup> siècle.

Pendant longtemps donc, la notion de sel a conservé quelque chose d'obscur et de mal défini. Ainsi, pour Bernard Palissy, artiste - potier universellement connu - et chimiste de la Renaissance, il y a des sels partout et ils existent dans les plantes, dans les animaux, et même dans les végétaux : « *Je te dis qu'il y en a un si grand nombre qu'il est impossible à nul homme de les pouvoir nommer ; et te dis davantage qu'il n'y a nulle chose en ce monde qu'il n'y ait du sel, soit en l'homme, la bête, les arbres, plantes ou autres espèces de végétaifs, voire même es*

\* Faculté de Pharmacie, 31, avenue Monge, 37200 Tours. Tél. : 02.47.36.71.73. Fax : 02.47.36.72.39.

métaux ». Il admet également que les sels soutiennent la charpente solide des êtres vivants : « *Et dis encore plus, que nulles choses végétatives ne pourraient végéter sans l'action du sel, qui est ès semences ; qui plus est si le sel était ôté du corps de l'homme, il tomberait en poudre en moins d'un clin d'oeil* ». Et encore : « *Si le sel était séparé des pierres qui sont ès bâtiments, elles tomberaient soudain en poudre. Autant en dis-je du fer, de l'acier, de l'or et de l'argent, et de tous les métaux. Qui me demanderait combien il y a de diverses espèces de sels, je répondrais qu'il y en a autant que de diverses espèces de saveurs et de senteurs* ».

Comme le souligne Hofer, « *aucun chimiste n'avait encore appliqué le nom de Sel à un aussi grand nombre de substances* ».

Pour Palissy : « *La couperose est un sel, le nitre est un sel, le vitriol est un sel, l'alun est sel, le borax est sel, le sucre est sel, le sublimé, le salpêtre, le sel gemme, le tartre, le sel ammoniac, tout cela sont sels divers. Si je les voulais nommer tous, je n'aurais jamais fait* ». Cette énumération est raisonnable car, le sucre mis à part, tous les composés nommés sont effectivement des sels.

### Confusion entre acides, alcalis et sels

On appelait alors **sel** tout corps soluble dans l'eau, et c'est ainsi que longtemps on rangea dans cette classe des corps doués des propriétés les plus opposées comme des acides, des alcalis, des matières végétales et animales.

C'est Robert Boyle qui, dès 1664, établit une nouvelle classification des composés qu'il divise en acides, alcalis et sels. Pour Becher, le sel représente ce qu'il y a de fixe, d'incombustible et, en quelque sorte, ce qu'il y a de minéral dans les corps.

Stahl, auteur de la théorie du phlogistique dont Becher avait été le précurseur, ne donne du mot sel que des définitions confuses et contradictoires, regardant comme analogues les sels, les acides, les alcalis, les terres et, comme Becher, confondant sous le terme de sel toutes les combinaisons chimiques. Il admettait l'analogie entre les acides, les sels et les alcalis, ce qui le conduisit à penser que les uns peuvent se transformer dans les autres et que les sels mar-

quent en quelque sorte le passage des alcalis aux acides. Par ailleurs, pour lui, tous ces corps renferment les mêmes principes constituants fondamentaux, un acide universel et de l'eau. Pour Stahl et les anciens chimistes, l'acide sulfurique était le vrai type des sels, ce que J.-B. Dumas explique ainsi : « *Ils regardaient les sels comme formés d'eau et de terre, et comme devant, par conséquent, offrir des propriétés intermédiaires entre celles de ces deux sortes de corps. Or, ils trouvaient dans l'acide sulfurique une densité plus grande que celle de l'eau et moindre que celle des terres. L'élévation de son point d'ébullition leur faisait penser que, tout en devant à l'eau qu'il contenait la propriété de se réduire en vapeur, l'influence de la terre nuisait à sa volatilité et rendait nécessaire l'emploi d'une bien plus haute température. Si dans certaines circonstances, que nous savons aujourd'hui être un état convenable d'hydratation, l'acide sulfurique peut cristalliser à une température supérieure à celle de la glace fondante, c'était, suivant eux, un effet de la terre qui tendait à se solidifier. Enfin, d'un autre côté ils remarquaient, comme autant de preuves de sa ressemblance avec l'eau, que cet acide était limpide et incolore comme elle, que comme elle il se présentait ordinairement à l'état liquide, etc.* ».

Macquer, partisan et défenseur de la théorie phlogisticienne de Stahl comme tous les chimistes du XVIII<sup>e</sup> siècle avant l'ère lavoisienne, écrit à propos des vues sur les sels du chimiste allemand : « *Il semble qu'on peut inférer de ses écrits et de toute sa doctrine : premièrement, qu'il regarde l'acide vitriolique [acide sulfurique] comme la seule substance, essentiellement saline par elle-même, comme un principe salin unique qui, par l'union plus ou moins intime qu'il contracte avec différentes autres substances non salines, est capable de former le nombre innombrable des autres matières salines moins simples que nous offre la nature et l'art ; et en second lieu, que ce principe salin est un principe secondaire, uniquement composé de l'union intime de principes primitifs aqueux et terreux* ».

Pour les chimistes stahliens, les sels étaient divisés en trois classes : les acides, les alcalis, les sels neutres.

Comment se représentait-on la structure des sels ? Voici ce que Sénac, chimiste qui introduisit les idées de Stahl en France écrit, par exemple, à propos des sels acides : « *On dit ordinairement que le sel acide est un assemblage de parties raides, oblongues, pointues des deux bouts. Mais sur quel fondement avance-t-on cela ? Le voici. Le sel acide dissout les corps les plus solides. Ses parties, dit-on, doivent donc être raides. L'acide pique la langue sans la râcler comme le sel âcre. Ses parties sont donc aiguës et piquantes. L'acide pénètre toujours les corps avec facilité ; il faut donc que les deux bouts soient pointus dans les parties de ce sel ; on a raisonné de même sur la formation de ce sel. Quelques parties d'eau, a-t-on dit, collées les unes aux autres avec la terre et le feu, formaient les parties acides. On a arrangé diversement les parties aqueuses et les parties terreuses, pour mettre dans chaque partie deux pyramides qui se touchent par leur base : mais tout cela est sans preuve. Pour moi je ne donne aux parties acides que la figure que le microscope nous découvre, c'est à dire de petites pointes* ».

De la même manière, Sénac résume la théorie de composition des sels alcalis et des sels salés, c'est-à-dire des sels neutres. Cependant, sans rejeter ces conceptions bizarres, il n'est pas totalement convaincu de leur bien fondé puisqu'il mise sur l'observation de la forme des cristaux au microscope et qu'il écrit encore : « *Voilà des raisonnements qui demanderaient que quelques expériences les confirmât avant que de les exposer au public* ».

### Vers une certaine cohérence de la notion de sel

Mais, au milieu de ces théories fumeuses, quelques lueurs de vérité s'étaient fait jour, en particulier lorsque, vers 1620, Van Helmont avait le premier admis que l'union d'un acide avec une base pouvait conduire à un sel ; avec Lémery aussi, pour qui un « *sel salé est un mélange d'acide et d'alcali* », ou plutôt « *un alcali soulé ou rempli d'acide* ».

Les sels métalliques restant en dehors de toute définition, on les désignait sous le nom de **vitriols**. En 1728, Étienne-François Geoffroy, dit

Geoffroy l'Aîné, auteur des premières **tables d'affinités**, montra le premier que les véritables vitriols renferment de l'acide sulfurique et qu'ils sont de nature saline. Par suite, on rangea alors parmi les sels neutres les sulfates métalliques ou vitriols, puis les sels métalliques en général.

C'est Guillaume-François Rouelle, dit Rouelle l'Aîné, qui rapporta les premières véritables données scientifiques cohérentes sur les sels. En 1744, année où il entra à l'Académie des sciences comme adjoint-chimiste, il présenta un mémoire sur les sels neutres, dans lequel il précise : « *J'appelle sel neutre, moyen ou salé, tout sel formé par l'union de quelque acide que ce soit, minéral ou végétal, avec un alcali fixe ou volatil, une terre absorbante, une substance métallique ou une huile.* »

*Je joins ensemble toutes les substances salines, et je les unis en une seule classe, parce qu'elles ont des figures et des propriétés qui leur sont communes ; et, comme on le verra par la suite [dans ce mémoire], ces sels si on n'a égard qu'aux seuls phénomènes de la cristallisation sont susceptibles d'une division méthodique.* » Rouelle ne s'attache plus aux caractères de solubilité et de saveur. Pour lui, un sel est formé d'un acide et d'une substance qui joue le rôle de base et lui confère une forme concrète ou solide.

### Rouelle propose la première classification des sels

Après avoir remarqué que tous les sels ont des propriétés communes et des caractères propres, il s'attacha à en donner une classification méthodique, la première du genre. Ainsi, il opère une classification en six sections, chacune d'elles étant subdivisée en genres et espèces, l'acide donnant le genre, la base l'espèce : « *Je divise, écrit-il, toute la classe des sels neutres en six sections ; la distinction de ces sections est tirée des figures différentes des cristaux de ces sels, du temps de l'évaporation, pendant lequel ils donnent des cristaux les plus grands et les plus parfaits ; elle est aussi tirée de l'état solitaire de leurs cristaux, de leur façon de se grouper plusieurs ensemble, et de l'accroissement qu'ils prennent dans la suite de la cristallisation.* »

Les six sections de la classification de Rouelle sont respectivement :

- les sels moyens, dont les cristaux, solitaires, se présentent en petites lames ou écailles très minces ;

- les sels neutres, dont les cristaux sont des cubes, des cubes à angles tronqués, encore des pyramides à quatre ou six faces ;

- les sels dont les cristaux sont tétraédriques, pyramidaux, parallélépipédiques, rhomboïdaux, parallélépipédiques-rhomboïdaux, les angles étant différemment coupés ;

- les sels dont les cristaux sont des parallélépipèdes aplatis, dont l'extrémité est terminée par deux surfaces inclinées à l'opposé l'une de l'autre, de sorte qu'elles forment une pointe et des angles aigus avec les grandes faces des parallélépipèdes ;

- les sels dont les cristaux sont longs et de peu de diamètre, et qui sont des espèces d'aiguilles, de prismes ou de colonnes à différentes surfaces ;

- les sels dont les cristaux sont de très petites aiguilles, ou qui ont d'autres formes indéterminées.

Pour Rouelle, les formes cristallines sont fondamentales et déterminent l'ordre des sections de sa classification qui, de ce fait, s'avère plutôt minéralogique que chimique.

Comme l'a fait remarquer Cap, la classification de Rouelle était le prélude à la classification, qui s'opéra ultérieurement, des espèces minérales selon leur composition chimique.

En 1754, Rouelle communiqua à l'Académie des sciences un nouveau mémoire sur les sels neutres dans lequel il opère le premier la distinction des sels en **sels acides**, en **sels moyens** ou **parfaits** (sels neutres) et en **sels avec excès de base**. Il établit que, dans les premiers, l'excès d'acide se trouve combiné et non simplement ajouté et, par ailleurs, il montre que la combinaison d'un acide avec une base a des limites, qu'il appelle « point de saturation ». Comme l'a souligné Hoefler, « *de cette observation à la loi des proportions fixes il n'y avait qu'un pas* » et Cap, à propos de ce travail, d'écrire que c'était « *l'un des plus grands pas qu'eût fait la chimie depuis l'apparition des tables [d'affinités] de Geoffroy* ».

Les vues remarquables de Rouelle furent néanmoins vivement attaquées

par les chimistes de l'époque. Ainsi, Baumé s'éleva avec force contre la classification de Rouelle, car, pour lui, seule la classe des sels neutres parfaits était fondée. Il n'admettait par les combinaisons particulières qui contenaient un excès d'acide ou de base et ainsi, celles que l'on citait en exemple à l'appui des opinions de Rouelle n'étaient pour lui qu'un simple mélange d'un sel neutre et d'un excès d'acide ou de base, qu'il convenait d'enlever par lavage ou autre procédé pour que le sel revienne à l'état de neutralité parfaite. Rouelle le combattit vivement mais eut beaucoup de difficultés à faire admettre ses théories.

### Sels oxygénés et sels non oxygénés : théorie de Lavoisier, découverte du chlore par Davy

Avec Lavoisier, c'est une autre étape sur la connaissance de la nature des sels qui s'ouvre. Par son analyse de la combustion, il montra que les chaux métalliques, que l'on avait considérées jusqu'alors comme de véritables corps simples, résultaient de l'union de l'oxygène avec les métaux, et que, de plus, ces oxydes entraient toujours dans la composition des sels. Pour lui, très logiquement, « *un sel est un composé formé par l'union d'un oxyde et d'un acide* ». De plus, il admet que les sels alcalins et alcalino-terreux possèdent une constitution comparable à celle des sels métalliques. Toutefois, en admettant que l'oxygène entrât dans la composition de tous les acides, il en arriva bien évidemment à des conceptions erronées, en particulier en ce qui concerne les chlorures car, à propos de l'acide chlorhydrique (acide muriatique), il écrit : « *Quoiqu'on ne soit encore parvenu ni à composer, ni à décomposer l'acide qu'on retire du sel marin, on ne peut douter cependant qu'il ne soit formé, comme tous les autres [acides] de la réunion d'une base acidifiable avec l'oxygène* ». Comme Rouelle, Lavoisier et les chimistes qui suivirent, inclurent légitimement dans la classe des sels ceux des acides organiques.

En 1789, Berthollet démontra que les acides sulfhydrique (hydrogène sulfuré) et cyanhydrique ne contiennent pas d'oxygène. Toutefois, à cette époque l'acide chlorhydrique (acide

muriatique) était encore considéré comme un acide oxygéné qui conduisait aux muriates en se combinant aux alcalis et aux oxydes. En 1808, toutefois, certaines expériences avaient conduit Davy à penser que l'acide muriatique ne renfermait pas d'oxygène. Réalisant de nombreuses expériences avec la pile voltaïque de l'École polytechnique, Gay-Lussac et Thenard, fidèles comme de nombreux autres chimistes à l'époque aux théories de Lavoisier, admirent que l'acide muriatique (acide chlorhydrique) est composé d'oxygène et d'un radical alors inconnu, et que le gaz muriatique, acide muriatique oxygéné (chlore), devait être regardé comme un corps simple.

En 1810, Davy montra que l'acide muriatique oxygéné ne pouvait être décomposé davantage, qu'il ne renfermait pas d'oxygène et qu'il devait bien être regardé comme un nouvel élément auquel on donna le nom de chlore.

Par suite, pour Davy, les muriates (chlorures) étaient formés par l'union d'un métal avec le chlore.

Pour la première fois, il était reconnu l'existence de deux types de sels, les uns renfermant de l'oxygène dans leur composition, les autres en étant dépourvus. Ces données ne furent pas admises par tous les chimistes, ceux-ci gardant l'opinion que l'acide chlorhydrique (acide muriatique) était un hydrate d'un acide hypothétique qui perd son eau en s'unissant aux oxydes. C'était encore en 1811 l'opinion de Gay-Lussac et de Thenard, qui se rallièrent toutefois en 1812 aux idées de Davy.

L'existence de sels non oxygénés ne fut plus mise en doute après que Gay-Lussac décrivit, en 1814, les combinaisons de l'iode avec les métaux et, en 1815, les cyanures.

### Pour Dulong, les acides comportent un hydrogène dans leur structure

En 1816, Dulong développa l'opinion que Davy avait émise une année auparavant, selon laquelle, dans l'acide iodique hydraté, les propriétés acides sont dues à l'hydrogène par suite de la faculté qu'il possède de s'échanger avec les métaux. Il avait étendu le même point de vue à l'acide chlorique et aux chlorates.

Dulong rapprocha les acides oxygénés des hydracides car, pour lui, ces deux types d'acides renferment de l'hydrogène combiné à un corps simple pour les uns, à un radical composé qui se comporte comme un corps simple pour les autres. Ce radical subsiste dans les oxysels, le métal y ayant pris la place de l'hydrogène. Ainsi, pour lui, tous les acides aqueux doivent être considérés comme des hydracides.

Pour sa démonstration, Dulong s'appuyait surtout sur les résultats de la décomposition thermique de l'oxalate d'argent, qui le conduisirent à considérer l'acide oxalique comme un hydracide d'acide carbonique et, par suite, il représenta cet acide non par  $C^2O^3.HO$  mais par  $C^2O^4H$  (dans tout ce qui suit, la formulation de l'époque a été respectée). Par suite, tous les oxalates résultent donc de la combinaison de l'acide carbonique avec un métal.

### Sels acides et basiques d'après Berzelius

Fidèle à la théorie de Lavoisier, Berzelius, en 1820, refusait encore de considérer le sel marin et les différents chlorures comme de véritables sels et c'est ainsi qu'il écrivait : « *Un sel est une combinaison d'un acide avec un alcali, une terre ou un oxyde métallique* », puis : « *Les muriates [chlorures] ne sont point des sels dans cette théorie ; par exemple, le sel marin n'est pas une combinaison de soude avec un acide, mais bien un composé de chlore et de sodium. En conséquence, le muriate de soude ou sel marin qui, d'après sa ressemblance générique avec d'autres sels a donné lieu à l'extension de ce mot à la classe entière des sels, n'est plus un sel* ».

Admettant la théorie de Lavoisier, Berzelius était cohérent car, très logiquement, il rejetait également des sels les iodures, sulfures et cyanures, encore que, pour ces derniers, il était moins affirmatif. Ayant découvert, en 1825, les sulfosels résultant de la combinaison de deux sulfures, l'un jouant le rôle d'acide, l'autre de base, il en avait conclu que les sulfosels formés étaient en tous points comparables aux sels oxygénés, le soufre remplaçant l'oxygène et, par suite, il se rallia aux idées de Davy.

En fonction de sa théorie électrochimique, selon laquelle tout composé est constitué par l'association d'éléments ou de groupes d'éléments de signes électriques opposés, le sulfure qui jouait le rôle d'acide était l'élément électronégatif, c'était un **sulfide**, le second, qui jouait le rôle de base ou d'élément électropositif était un **sulfure**, leur combinaison conduisant à un **sulfosel**. Ces composés offrent les caractères et les propriétés des sels oxygénés correspondants, les **oxysels**, et pourtant l'oxygène y fait défaut. Ayant alors acquis la certitude que ce corps simple n'est pas un élément nécessaire des sels, il révisa ses vues et c'est ainsi qu'il écrit, en 1826 : « *Lorsque, par exemple, le sodium se combine avec le chlore, le produit est le sel commun, le plus caractéristique de tous les sels ; mais quand le sodium se combine avec l'oxygène, il n'engendre pas un sel, mais une substance qui n'acquiert les propriétés d'un sel qu'en se combinant avec un acide. L'idée qu'exprime le mot sel ne peut, par conséquent, pas être déduite de la composition, car, dans le premier cas le sel est formé par deux éléments, dans le second par deux oxydes. Il convient donc de faire dériver la notion de sel de cette sorte d'indifférence électro-chimique que les chimistes ont justement qualifiée, dès les temps anciens, de **neutralité**, et qui résulte de la combinaison de substances de la nature les plus diverses, eu égard aux éléments dont le composé neutre est formé* ».

Prenant en compte la nature de ces deux éléments, le chimiste suédois a divisé les sels en deux classes :

- les **sels halogènes**, composés d'un métal et d'un corps halogène,

- les **sels amphides** qui sont composés d'un oxyde, d'un sulfure, d'un séléniure ou d'un tellurure, et d'un acide, d'un sulfide, d'un séléniure ou d'un telluride »,

- Pour lui, « *les sels de la seconde classe ne sont donc pas immédiatement composés de corps simples, mais renferment une combinaison électro-positive d'un corps basigène, c'est-à-dire une base, unie à un composé électro-négatif du même corps basigène. Nous appelons ces sels, d'après le corps basigène qu'ils contiennent oxysels, sulfosels, sélénisels ou tellurisels, sui-*

vant que le corps basique est l'oxygène, le soufre, le sélénium ou le tellure ».

Ces corps simples en s'unissant à d'autres corps simples engendrent deux sortes de composés : des composés acides et des composés basiques. Ainsi, l'oxygène peut former à la fois des acides et des oxydes, le soufre, des sulfides et des sulfures... Les acides, sulfides, sélénides, montrent un caractère acide, les oxydes, les sulfures, les séléniures, un caractère basique.

Berzelius subdivisait la grande classe des **sels amphides** en plusieurs sous-classes : oxysels, sulfosels, séléniolsels, tellurisels.

Il accorde une place particulière aux **sels doubles** dont la formation résulte de la combinaison de deux sels et qui se trouvent déjà mentionnés par Stahl, qui entendait ainsi les sels moyens appelés *Salia composita*, par opposition aux sels plus simples qui étaient les acides et les alcalis.

Indiquons, ici, que c'est par synthèse que Marggraf a démontré que l'alun, sulfate double de potassium et d'aluminium, était un composé d'acide vitriolique, d'argile et de potasse, contrairement à Stahl qui avait prétendu que ce sel était un composé de chaux et d'huile de vitriol. De même, Marggraf montra que la potasse (alcali fixe) pouvait être remplacée par l'ammoniaque (alcali volatil) pour conduire à un alun d'ammonium, comparable à l'alun naturel. L'interchangeabilité des atomes métalliques dans les aluns, et le fait qu'ils syncrystallisent conduisirent Mitscherlich à découvrir en 1819 l'isomorphisme et à énoncer la loi qui porte son nom.

### Liebig réhabilite les vues de Davy et de Dulong : l'hydrogène est l'élément caractéristique d'un acide

En 1837, Liebig essaya de tirer les idées de Davy et de Dulong du discrédit dans lequel elles étaient tombées, et c'est ainsi que, dans son *Mémoire sur la constitution des acides organiques*, il écrit : « J'ose à peine avouer que je me suis efforcé, depuis des années, à trouver des arguments en faveur de cette hypothèse qui, dans mon opinion, présente une haute signification, si erronée et absurde qu'elle paraisse. En effet,

elle établit un lien harmonique entre toutes les combinaisons chimiques, en renversant les barrières que nous avons établies entre les combinaisons appartenant aux sels oxygénés et aux sels halogénés... ». Ainsi, « l'acide sulfurique hydraté est une combinaison d'acide sulfurique et d'eau, susceptible d'être remplacée par des équivalents d'oxydes métalliques. La potasse y est-elle substituée ? Nous avons du sulfate de potasse exprimé par la formule  $SO^3 + KO$ .

Si nous étendons à l'acide sulfurique l'hypothèse de Davy, l'acide sulfurique hydraté est un hydracide. Il devient une combinaison analogue à l'acide hydro-sulfurique (sulfhydrique), seulement le radical, au lieu d'être du soufre, est une combinaison de soufre et d'oxygène

$S + H^2$  acide sulfhydrique

$SO^4 + H^2$  acide sulfurique

Dans cet acide, l'hydrogène est remplacé par les métaux ; le sulfate de potasse est :

$SO^4 + K$ .

...De même pour Davy, l'acide muriatique (chlorhydrique) est une combinaison de chlore et d'hydrogène  $Cl^2 + H^2$  ».

Comparant l'acide sulfurique hydraté à l'acide sulfhydrique, les acides oxygénés du chlore à l'acide chlorhydrique, Liebig représente ces acides par les formules suivantes :

– acide hydrochlorique (chlorhydrique)  $Cl^2 + H^2$

– acide hypochloreux  $Cl^2O^2 + H^2$

– acide chloreux  $Cl^2O^4 + H^2$

– acide chlorique  $Cl^2O^6 + H^2$

– acide perchlorique  $Cl^2O^8 + H^2$

Il propose donc les définitions suivantes pour les acides et les sels : « Les acides sont certaines combinaisons hydrogénées dans lesquelles l'hydrogène peut être remplacé par les métaux, alors que les sels neutres sont des combinaisons du même ordre dans lesquelles l'hydrogène est remplacé par l'équivalent d'un métal ».

Liebig a parfaitement limité la classe des acides à certaines combinaisons hydrogénées. Ainsi, pour être remplaçable par un métal, élément électropositif, il convient que l'hydrogène possède lui-même cette polarité électrique qu'il n'acquiert qu'au voisinage d'éléments doués de polarité opposée. Ainsi, dans l'acide chlorhydrique, c'est le chlore qui

est fortement électronégatif, dans les acides sulfurique et azotique (nitrique), ce sont les groupes oxygénés qui communiquent à l'hydrogène cette polarité.

Davy et Dulong avaient donc vu juste lorsqu'ils avaient considéré l'hydrogène comme l'élément caractéristique d'un acide.

### Pour Gerhardt, un sel est formé par substitution et non par addition

Gerhardt accepta et développa les idées de Davy, Dulong et Liebig et c'est ainsi qu'il appelle « sels, ou corps binomes, tous les composés chimiques formés par deux parties, l'une métallique, l'autre non métallique, pouvant s'échanger par double décomposition ». Toutefois, comme l'a dit Jagnaux, pour lui, « cette binarité n'est qu'apparente, le métal ou l'hydrogène ne peuvent être ainsi envisagés séparément du radical auxquels ils sont unis que par une abstraction de l'esprit. En réalité, un sel n'est plus un composé renfermant d'un côté un radical oxygéné, et de l'autre un métal, mais bien un groupement unique d'atomes divers, parmi lesquels un ou plusieurs atomes de métaux sont capables d'être échangés contre d'autres atomes métalliques ou contre de l'hydrogène ».

Gerhardt opposa ainsi à la théorie dualistique la théorie unitaire, dans laquelle les combinaisons se faisaient non par addition mais par substitution.

Et Wurtz, dans son *Histoire des doctrines chimiques*, d'écrire : « Généralisant les vues que MM. Dumas et Laurent avaient émises au sujet des combinaisons organiques, Gerhardt envisagea tous les sels en général, tous les acides, tous les oxydes de la chimie minérale, comme constituant des molécules uniques formées d'atomes dont quelques uns peuvent être échangés par voie de double décomposition. Au point de vue dualistique, il opposa le point de vue unitaire, à l'idée de combinaisons résultant d'une addition d'éléments, celle de composés formés par substitution. Un acide est un corps hydrogéné dont l'hydrogène peut être échangé facilement par double décomposition, contre une quantité équivalente de métal. De cet échange résulte un sel. Comment les choses se passent-elles lorsque l'acide nitrique réagit sur la

potasse ? L'atome de potassium de cette base, qui est un hydrate, va prendre la place de l'atome d'hydrogène de l'acide nitrique : il se forme du nitrate de potassium et de l'eau, car l'hydrogène qui a abandonné l'acide nitrique est nécessaire et suffit exactement pour former de l'eau avec les éléments de l'hydrate de potassium dont s'est séparé le potassium. C'est une double décomposition qui s'est accomplie. 2 molécules sont entrées en réaction : l'acide nitrique et l'hydrate de potassium; 2 nouvelles molécules en sont sorties : le nitrate de potassium et l'eau. Le cas est un peu différent pour l'acide acétique et pour l'oxyde d'argent ; celui-ci renferme 2 atomes d'argent et 1 seul atome d'oxygène. 2 molécules d'acide acétique doivent donc intervenir dans la formation de l'acétate d'argent. Chacune d'elles cède 1 atome d'hydrogène à l'oxygène de l'oxyde d'argent pour former de l'eau et les 2 atomes d'argent se séparant l'un de l'autre, vont se substituer à l'hydrogène dans les 2 molécules d'acide acétique ; il se forme ainsi 2 molécules d'acétate d'argent. Il résulte de tout cela que les acides et les sels offrent la même constitution, les premiers étant des sels d'hydrogène, les autres des sels de métal. Telle est la théorie de Gerhardt sur la formation des sels ».

Pour le chimiste alsacien, un sel n'est plus un composé binaire renfermant un radical oxygéné d'un côté, un métal de l'autre, mais c'est un groupement unique d'atomes divers parmi lesquels un ou plusieurs atomes métalliques peuvent être échangés par d'autres atomes métalliques ou de l'hydrogène.

### Acides et sels ont-ils une constitution unitaire ou binaire ?

Toutefois, Gerhardt n'aborde pas la question de savoir comment les différents atomes constituants sont groupés dans la molécule d'un sel, car les connaissances d'alors ne permettaient pas d'aborder cette question : « On admet, écrit-il, que les sels renferment tout formés les éléments d'un acide et ceux d'un oxyde, et on fonde cette opinion sur le fait que beaucoup de sels se

forment par l'union directe d'un acide anhydre avec un oxyde. L'argument est mauvais, car rien ne prouve que le groupement atomique des éléments qui s'unissent persiste après la combinaison ; c'est là une pure hypothèse ». Pour Gerhardt, on ne peut définir les corps d'après leur constitution et tout ce que l'on peut faire c'est « représenter leur composition par des formules unitaires, rigoureusement comparables et donnant une idée exacte de la grandeur moléculaire. Le mouvement atomique qui détermine les métamorphoses des corps peut alors s'exprimer par des équations, où interviennent de telles formules ».

Comme l'a souligné Wurtz, « il est assez piquant de voir que l'auteur du système unitaire [Gerhardt], l'adversaire déterminé des idées dualistiques, qui étaient principalement fondées sur la constitution binaire des sels, est obligé de reconnaître lui-même qu'un sel est formé de deux parties, l'une métallique, l'autre non métallique ». Et Wurtz d'ajouter : « Là n'est donc pas l'innovation ; elle est dans la manière de partager les éléments ».

En effet, pour Gerhardt, le métal est d'un côté, le reste des éléments de l'autre, que ce reste soit un corps simple comme le chlore ou un groupe oxygéné comme  $\text{SO}_4$  ou  $\text{NO}_3$ . Pour cette idée, Gerhardt, comme nous l'avons vu, avait eu deux précurseurs : Davy, d'une part, qui, en 1815, dans son mémoire sur les combinaisons de l'iode avec l'oxygène avait émis l'hypothèse que dans l'acide iodique hydraté, les propriétés acides sont en rapport avec l'hydrogène de cet acide, Dulong, d'autre part, qui, en 1816, avait admis que les acides hydratés sont des combinaisons analogues aux hydracides, l'hydrogène dans ce cas étant uni non à un corps simple mais à un corps composé contenant de l'oxygène, les sels résultant de l'union d'un métal à ce même groupe, opinion vivement combattue par Gay-Lussac.

Ainsi, était établi le caractère binaire des sels et des acides eux-mêmes, qui pouvaient être considérés comme des sels d'hydrogène. D'autre part, le dualisme dans les propriétés des sels résultant de la polarité de leurs éléments constituants : corps simple ou groupe électronégatif d'un côté, hydrogène ou

métal de l'autre, permettait d'expliquer aisément les doubles décompositions, qui étaient d'autant plus facilitées que les éléments de charges électriques opposées avaient une plus grande affinité l'un pour l'autre.

### Notion de valence et représentation des sels doubles et complexes

Le système des types mettait en évidence la capacité pour divers atomes ou radicaux de se substituer ou de se combiner à un nombre déterminé d'atomes d'hydrogène, donc de lui être équivalent : ainsi, dans l'acide chlorhydrique, l'atome de chlore équivaut à l'atome d'hydrogène ; en pensant au méthane, le radical méthyle équivaut à un atome d'hydrogène ; pour l'acide sulfurique,  $\text{SO}_4$  équivaut à deux hydrogènes ; pour l'eau, l'oxygène équivaut à deux hydrogènes ; etc. D'où partant, on qualifie le chlore ou le radical méthyle de monovalent,  $\text{SO}_4$  et l'oxygène de bivalent, etc. Par suite, selon Wurtz, on peut désigner la valence comme une capacité de combinaison ou de substitution, l'hydrogène étant pris comme élément de référence.

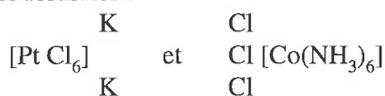
Avec l'introduction de la notion de valence, la symbolique chimique fait un nouveau pas puisque les formules unitaires vont pouvoir être développées, la valence d'un élément monovalent étant symbolisée par un trait, celle d'un bivalent par deux traits, etc. D'autre part, elles conduisent à une image de la liaison entre atomes.

L'idée de l'enchaînement des atomes jointe à l'invariabilité de la valence des éléments a donné un essor considérable à la chimie organique, mais n'était pas applicable à la chimie minérale où la variabilité des valences est de règle. C'est A. Werner qui, en 1893, procéda à la conciliation inévitable entre ces deux chimies et qui procéda à une synthèse de leur théorie.

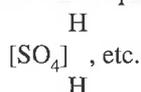
Les travaux du chimiste suisse portèrent surtout sur la classe si importante des sels doubles, composés qui résultent de l'union de deux molécules saturées, que l'on continuait à représenter par des formules dualistiques et que la théorie de l'enchaînement des atomes ne parvenait pas à prendre en compte de manière satisfaisante. Comme le souligne Gallais, « la systématique que

Werner édifie pour ces composés ne put être conçue que parce que la théorie des ions d'Arrhenius était, déjà à ce moment, venue réhabiliter la théorie électrochimique de Berzelius. Déjà à cette époque, il était clair que les composés chimiques se subdivisaient en deux grandes classes, celle des électrolytes et celle des non électrolytes, dont les limites se confondaient presque avec celles de la chimie minérale et de la chimie organique ».

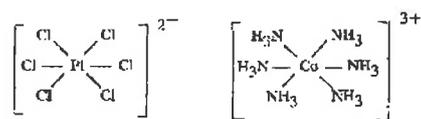
Les sels doubles étant des électrolytes, ils sont justifiables d'une représentation dualistique. Ainsi, lors de l'électrolyse d'une solution de  $\text{Cl}_4\text{Pt}, 2\text{ClK}$ , le platine et le chlore se retrouvent à l'anode, tandis que le potassium l'est à la cathode ; pour  $\text{Cl}_3\text{Co}, 6\text{NH}_3$ , au contraire, le cobalt et l'ammoniac se retrouvent à la cathode, alors que le chlore est libéré à l'anode. Ces complexes pouvaient donc ainsi être formulés :



et être considérés comme résultant de l'association de deux ions complexes  $[\text{Pt Cl}_6]^{2-}$  et  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ , respectivement avec 2 ions  $\text{K}^+$  et 3 ions  $\text{Cl}^-$ , exactement comme l'on représentait en formulation dualistique l'acide nitrique par  $[\text{NO}_3]\text{H}$ , l'acide sulfurique par



Aux ions complexes, blocs qui résistent à l'électrolyse,  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  ou  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  par exemple, Werner étendit la théorie de l'enchaînement des atomes et il représenta l'atome métallique central d'un ion complexe comme lié fixement aux atomes ou aux molécules neutres qui l'accompagnent dans cet ion complexe. Ainsi, l'ion des platichlorures et celui des cobaltiammines seront ainsi formulés :



Il développa ainsi sa théorie de l'octaèdre avec le nombre de coordination 6, en distinguant entre deux types de valences, les valences principales et les valences secondaires, la valence

principale d'un élément étant celle qu'il offre dans ses sels simples, sa valence secondaire, la valence additionnelle qu'il manifeste dans les sels doubles.

La théorie de la coordination est à la base des conceptions stéréochimiques élaborées pour les combinaisons minérales et, de plus, elle conduisit à créer une nouvelle systématique et une nomenclature des combinaisons complexes. Les vues de Werner reçurent ultérieurement une confirmation absolue lorsque des sels complexes furent analysés par diffraction aux rayons X.

### Représentation électronique du chlorure de sodium et des sels en général

Une étape fut également franchie dans la connaissance de la structure des sels avec la théorie électronique de la liaison chimique.

Au XIX<sup>e</sup> siècle, la liaison de valence se représentait déjà par un trait unissant les deux éléments chimiques concernés, mais la nature de la liaison demeurait complètement inconnue. Après la découverte de l'électron, des tentatives ont été réalisées pour construire une théorie électronique de la liaison chimique. Celle-ci a abouti avec les travaux de G.N. Lewis puis de I. Langmuir. Parmi les liaisons électrostatiques, la **liaison ionique** est la plus importante et met en jeu des attractions de Coulomb entre ions de charges électriques de signes opposés. Les atomes des éléments métalliques perdent facilement un ou plusieurs électrons de leur couche externe, alors que ceux des éléments non métalliques tendent à capter des électrons additionnels. Par ce mécanisme, il se forme des cations et des anions capables de conserver leurs structures électroniques fondamentales même s'il se rapprochent l'un de l'autre jusqu'à former une molécule stable ou un cristal. C'est le cas du chlorure de sodium pour lequel le cristal est formé d'ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$ , chacun d'eux étant fortement attiré par six ions de charge opposée qui l'entourent et qui sont disposés suivant les sommets d'un octaèdre : chaque ion forme une liaison ionique avec ses six voisins. Par suite, la formulation  $\text{NaCl}$  traduit donc uniquement le fait que, dans le corps simple, il y a autant d'ions sodium que d'ions chlore.

Un complexe se distingue de tout autre type de composé chimique puisque l'atome central, généralement un métal de transition, et les coordinats, c'est-à-dire les atomes ou espèces chimiques qui l'entourent, peuvent exister indépendamment comme espèces chimiques stables. En règle générale, les coordinats cèdent des électrons à l'atome central qui en est déficitaire, mais, dans la plupart des cas, il est difficile de trancher et de savoir s'il y a réellement mise en commun d'électrons, ou attractions de Coulomb entre ions portant des charges de signes contraires.

Précisons que les rayons X constituent actuellement une méthode de choix pour l'établissement des structures des sels et des complexes.

### Conclusion

Cette fresque historique, loin d'être exhaustive, nous a cependant permis de mettre en évidence toutes les difficultés rencontrées par des générations de chimistes pour asseoir, préciser et codifier la notion de sel, puis pour établir les structures des sels simples, doubles et complexes.

Les différentes théories que nous avons examinées s'inscrivent en fait dans l'histoire très générale des doctrines chimiques, puisque la plupart des notions émises sur les sels depuis Lavoisier s'insèrent dans les grands concepts qui ont fortement marqué la chimie et lui ont permis de progresser à partir de bases théoriques sans cesse fortifiées.

Sous peine d'alourdir par trop cette présentation, nous n'avons pas abordé l'approche théorique de la géométrie des complexes au moyen de la théorie de l'hybridation des orbitales, pas plus que nous n'avons insisté sur les structures cristallographiques ou examiné certains aspects physicochimiques comme les dissolutions salines, la sur-saturation, la dissociation des sels par l'eau.

### Références

- [1] Baumé, *Chymie expérimentale et raisonnée*, P. Franç. Didot le jeune, Paris, 1773, tome 2, p. 171-214.
- [2] Bergier J.-F., *Une histoire du sel*, Office du Livre, Fribourg, 1982.

- [3] Berthollet, Sur la composition de l'acide oximuriatique, *Mémoires de Physique et de Chimie de la Société d'Arcueil*, **1817**, tome 3, p. 603-611.
- [4] Berzelius J.J., *Traité de chimie*, Firmin Didot et J. B. Baillièrre, Paris, **1831**, tome 3, p. 317-339.
- [5] Cap P.-A., Rouelle (François-Guillaume), in : *Études biographiques pour servir à l'histoire des Sciences*, Victor Masse Paris, **1857**, 1<sup>re</sup> série, p. 231-263.
- [6] Caventou J.B., *Nouvelle nomenclature chimique*, Crochard, Gabon, Paris, **1816**.
- [7] Davy H., Sur l'acide oximuriatique, nature, ses combinaisons, et sur les éléments de l'acide muriatique, accompagnées de quelques expériences sur soufre et le phosphore, *Ann. Chim.*, **1811**, 76, p. 112-128.
- [8] Davy H., Sur quelques combinaisons de gaz oximuriatique et de l'oxygène, et sur les rapports chimiques de ces principes avec les corps combustibles, *Ann. Chim.*, **1811**, 78, p. 298-333.
- [9] Davy H., Expériences sur un composé solide d'iode et d'oxygène, et sur ses propriétés chimiques, *Ann. Chim.*, **1815**, 96, p. 289-305.
- [10] Davy H., De l'action des acides sur les sels appelés communément hyperoximuriates (chlorates), et sur les gaz qui en résultent, *Ann. Chim.*, **1816**, 1, p. 76-82.
- [11] Ditte A., Exposé de quelques propriétés générales des corps, in : E. Frémy - *Encyclopédie chimique*, Dunod, Paris, **1882**, tome 1, fasc. 1, p. 427-648.
- [12] Du Hamel, Sur la base du sel mari *Mémoires de l'Académie royale des Sciences*, Paris, **1736 (1739)**, p. 215-232.
- [13] Dulong, Extrait d'un mémoire sur les combinaisons du phosphore avec l'oxygène, *Ann. Chim.*, **1816**, 2, p. 141-150.
- [14] Dumas J.B., *Leçons sur la philosophie chimique*, Gauthier-Villars, Paris, **1878** (2<sup>e</sup> éd.).
- [15] Gallais F., *Chimie minérale théorique et expérimentale (Chimie électronique)*, Masson, Paris, **1950**, p.70-74.
- [16] Gay-Lussac, Thenard, *Recherches physico-chimiques...*, Deterville, Paris, **1811**, tome 2, p. 93-176.
- [17] Gerhardt Ch., *Précis de chimie organique*, Fortin, Masson et Cie, Paris, **1844**, tome 1, p. 1-77.
- [18] Greenwood N.N., Earnshaw A., *Chemistry of the elements*, Pergamon Press, New York, **1984**.
- [19] Grimaux E., Gerhardt Ch. (fils), *Charles Gerhardt, sa vie, son œuvre, sa correspondance (1816-1856)*, Masson et Cie, Paris, **1900**, p. 317-332.
- [20] Hoefer F., *Histoire de la chimie*, Firmin-Didot, Paris, **1866-1869** (2<sup>e</sup> éd.).
- [21] Jagnaux R., *Histoire de la chimie*, Librairie Polytechnique Baudry et Cie, Paris, **1891**, tome 2, p. 29-66.
- [22] Lavoisier, *Traité élémentaire de chimie*, Cuchet, Paris, **1793** (2<sup>e</sup> éd.), tome 1, p. 189-322.
- [23] Liebig J., - *Traité de chimie organique*, Fortin, Masson et Cie, Paris, **1841-1844**, tome 1, p. 6-12.
- [24] Macquer, *Dictionnaire de chimie*, P. Fr. Didot, Paris, **1777**, tome 3, p. 79-154 (article sel).
- [25] Mahan B.H., *Chimie*, Inter Editions, Paris, **1977**, p. 687-702.
- [26] Margraf (sic), *Opuscules chymiques*, Vincent, Paris, **1762**, tome 2, p. 86-175.
- [27] Palissy B., - *Œuvres* (avec des notes par MM. Faujas de Saint Fond et Gobet), Ruault, Paris, **1777**, p. 203-230.
- [28] Pauling L., *La nature de la liaison chimique et la structure des molécules et des cristaux*, Presses Universitaires de France, Paris, **1949**.
- [29] Rouelle, Mémoires sur les sels neutres, *Mémoires de l'Académie royale des Sciences*, Paris, **1744 (1748)**, p. 353-364 + 1 pl. ; *ibid.*, **1754 (1759)**, p. 572-588.
- [30] Sénac, *Nouveau cours de chimie, suivant les principes de Newton et de Stahl. Avec un discours historique sur les progrès de la chimie*, Vincent, Paris, **1737**.
- [31] Stahl G.E., *Traité des sels*, Vincent, Paris, **1771**.
- [32] Thenard L.J., *Traité de chimie élémentaire, théorique et pratique*, Crochard, Paris, **1813**, tome 1, p. 562-596.
- [33] Urbain G., Sénéchal A., *Introduction à la chimie des complexes*, Hermann, Paris, **1913**.
- [34] Viel C., Duhamel du Monceau, naturaliste, physicien et chimiste, *Rev. Hist. Sci.*, **1985**, 38, p. 55-71.
- [35] Wurtz Ad., *Histoire des doctrines chimiques depuis Lavoisier jusqu'à nos jours*, L. Hachette et Cie, Paris, **1869**.
- [36] Wurtz Ad., *Dictionnaire de chimie pure et appliquée*, Hachette, Paris, **1868-1878**, tome 2, 2<sup>e</sup> partie, p. 1467-1472 (article sels).



1 milliard de francs.  
C'est ce que Rhône-Poulenc  
va investir cette année  
dans la recherche agro.

Aujourd'hui plus que jamais, 1 200 chercheurs de Rhône-Poulenc se mobilisent pour l'avenir de l'agriculture. Pour permettre aux agriculteurs de pratiquer une culture raisonnée. Les aider à produire mieux, être plus compétitifs, tout en respectant l'environnement. Et en investissant 1 milliard de francs dans la recherche agro, Rhône-Poulenc se donne les moyens d'agir pour que notre agriculture rime avec futur.

RHÔNE-POULENC INFORMATION  
APPEL GRATUIT : 05 25 35 45



RHÔNE-POULENC

Pour que notre agriculture  
rime avec futur.