

Alain DUMON

professeur de chimie émérite, ESPE d'Aquitaine

[alain.dumon@neuf.fr](mailto:alain.dumon@neuf.fr)

# Brève histoire du concept de précipitation

## Résumé

*Nous nous proposons dans cet article d'effectuer un tour d'horizon du chemin parcouru par le concept de précipitation, de la simple observation de phénomènes naturels au produit de solubilité. Quelles furent ses premières applications, les premières interprétations du phénomène chimique, ses conséquences sur l'émergence de la notion d'équilibre chimique et sur l'analyse des solutions aqueuses ?*

## Mots clés

*Précipitation, iatrochimie, équilibres, ions en solution, titrimétrie, produit de solubilité*

## Abstract

*In this paper, we propose to provide an overview of the path traveled by the concept of precipitation from the simple observation of natural phenomena to the product of solubility. What were its first applications, the first interpretations of the chemical phenomenon, and its consequences on the emergence of the notion of chemical equilibrium and on the analysis of aqueous solutions?*

## Key words

*Precipitation, iatrochemistry, equilibria, ions in solution, titrimetry, solubility product*

La précipitation (du latin *praecipitatio* : chute) est l'une des plus anciennes opérations de la chimie. Le phénomène de dissolution/précipitation est à la base d'un groupe de techniques de séparation des solides. C'est par exemple par précipitation (plus précisément par cristallisation fractionnée) que Marie Curie (1867-1934) a isolé le radium. Il est aisément observable dans un certain nombre de situations naturelles. Ainsi, lorsqu'on observe des stalactites ou des stalagmites ou lorsqu'on place des objets dans une fontaine pétrifiante, on constate la formation d'un dépôt de calcite, en ignorant souvent que cette précipitation résulte de la perturbation, au moment du contact avec l'air extérieur, d'un équilibre chimique préexistant dans le réseau hydrologique souterrain entre le dioxyde de carbone, le carbonate et l'hydrogénocarbonate de calcium dissous dans l'eau de la source. De même, sur les bords des étendues d'eau salée, au voisinage de sources saumâtres de lacs amers (lacs de l'isthme de Suez, lac Natron en Tanzanie (figure 1) des chotts et sebkas sahariens des mers fossiles (par exemple la mer morte), ainsi que dans les étangs de bord de mer et des marais salants, on peut observer des efflorescences et des dépôts salins, après une période de sécheresse. Enfin, les sources minérales chaudes précipitent fréquemment des sels.



Figure 1 : Lac Natron en Tanzanie

Le natron [Note 1] ou atroun (nom tiré du Ouadi Natroun, vallée appelée « Champ-de-sel » en arabe) désigne un minéral, le carbonate de sodium décahydraté de formule chimique  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ . Il a été l'une des plus anciennes substances isolées avant notre ère. Les reines d'Égypte de la haute Antiquité s'en servaient, mêlé à de l'eau, pour clarifier le teint du corps. On utilisait aussi le natron mêlé à de l'eau pour blanchir les dents après brossage. De plus, dans tout le bassin oriental de la Méditerranée, en Asie mineure et dans de nombreuses régions africaines, le natron fit office de sel comestible jusqu'à l'introduction du chlorure de sodium sous forme de sel marin ou de sel gemme dans la pratique culinaire. Aux yeux des Égyptiens son importance est si grande (il était surtout utilisé pour ses propriétés déshydratantes dans la préparation des momies) qu'il se voit attribuer un caractère hiéroglyphique spécifique dès 3500 av JC.

Les poudres dérivées de différents processus de précipitation ont également été historiquement connues sous le nom de « fleurs ». Par exemple le mot fleur est employé par Dioscoride ([1], p. 494) et par Pline ([2], p. 361) pour désigner certains produits métalliques ou salins : « *flos salis* », efflorescence saline [désignant selon les cas le sel marin, le sesquicarbonate de sodium  $\text{NaH}(\text{CO}_3)$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , le sulfate de sodium ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) ou le salpêtre (ou nitrate de potassium :  $\text{KNO}_3$ )]. Le terme fleur de sel est toujours utilisé aujourd'hui pour désigner les petits cristaux formés à la surface des marais salants.

### 1. Les précipités des iatrochimistes

C'est avec Philippus Theophrastus Paracelsus, dit Paracelse (1493-1541), médecin et alchimiste suisse ayant consacré sa vie à la recherche des liens entre les maladies et les médicaments employés pour les soigner, que l'iatrochimie

fit son apparition. Selon les iatrochimistes [par exemple Franciscus Sylvius (1614-1672) et Thomas Willis (1621-1675)], tous les processus de vie et de maladie sont basés sur des actions chimiques. Sur cette base, la préparation du remède à administrer au patient (**généralement à base d'un métal**) reposait sur l'alchimie. Ce qui a triomphé, c'est l'idée (issue d'ailleurs de tout le courant d'alchimie médicale qui existait depuis le XIII<sup>e</sup> siècle) de la valeur de la chimie dans la préparation des remèdes. C'est ainsi que l'on trouve dans l'ouvrage d'inspiration paracelsienne de l'apothicaire et chimiste Jean Béguin (1550-1620), *Les éléments de chymie*, [3] (Aux lecteurs, p. VII) : « *la connaissance qui est très nécessaire à celui qui veut avec sincérité et méthode préparer des remèdes chimiques* ». Y sont mentionnées diverses recettes pour préparer ces remèdes sous forme de précipités. Par exemple le « précipité blanc » servant pour les maladies vénériennes ([3], p. 266) : « *Dissous le mercure en eau forte, puis versant l'eau salée par-dessus, il le précipitera en poudre blanche (HgCl<sub>2</sub>) de mercure. Alors tu videras le dissolvant par inclinaison, et par des ablutions répétées et digestions rendras ton précipité exempt de toute acrimonie [...] et le dessécheras. La dose est de 7 à 8 grains, et purge uniquement par en bas.* » Sont également mentionnés « le précipité rouge » (toujours à base de mercure : oxyde de mercure) pour les ulcères vénériens, et d'autres précipités. La préparation du précipité blanc correspond bien à la définition de la précipitation donnée par Christophe Glaser (1629-1672) ([4], p.23) : « Précipiter c'est séparer le mixte dissous, et le faire tomber au fond de son dissolvant en poudre ; la précipitation se fait au moyen de sels, les quels versés sur la dissolution détruisent la force du dissolvant et le contraignent à abandonner le mixte... ». Par contre le « précipité rouge » (ou précipité *per se* : du latin par lui-même ou intrinsèque) obtenu par chauffage d'une solution contenant un sel de mercure, n'est pas une vraie précipitation : c'est une réaction d'oxydation au cours de laquelle on forme HgO. On trouve également dans les *Cours de chymie* de Nicolas Lémery (1614-1715) [5] diverses préparations de médicaments sous forme de précipités, tous à base de

mercure (blanc, rouge, rose, vert, violet ou noir, jaune) ou d'antimoine.

## 2. Les causes de la précipitation

En 1675, Robert Boyle (1627-1691) va donner une définition de la précipitation en introduisant les termes utilisés aujourd'hui ([6], p.483). Après avoir écrit que la précipitation chimique est une séparation manifeste d'un corps dissous entraînant son départ du solvant après le mélange en une nouvelle chose, il précise que la substance qui tombe au fond de la solution est nommée précipité, que le corps ajouté pour produire le précipité est nommé précipitant et la liqueur où la substance précipitable se trouve avant la séparation est le solvant. Il interprète la précipitation en termes de sympathie et d'antipathie entre le corps qui précipite, le précipitant et le solvant. Pour Herman Boerhaave (1668-1738), en 1724 ([7], p. 59), c'est la force dissolvante de l'eau qui agit de différentes façons sur les différents sels. Dans son *Dictionnaire de chimie*, Pierre Joseph Macquer (1718-1784) donne une définition de la précipitation faisant intervenir l'affinité ([8], p. 306) : « En donnant le sens le plus étendu au terme de précipitation, il doit convenir à toutes les décompositions chimiques qu'on fait par le moyen d'un intermède, c'est-à-dire, à toutes les opérations dans lesquelles on désunit deux corps l'un d'avec l'autre, en se servant pour cela d'un troisième corps qui a la propriété de s'unir avec l'un des deux et de forcer l'autre à s'en séparer à mesure qu'il s'y unit. On voit par là qu'aucune précipitation ne peut se faire qu'en vertu d'une affinité du précipitant beaucoup plus forte que celle du précipité avec la substance dont ce dernier est séparé ». Dans sa définition de la précipitation, Antoine François Fourcroy (1755-1809) reprend le vocabulaire de Boyle ([9], p. 718), et c'est toujours l'affinité [Note 2] qui explique le mécanisme de la précipitation.

## 3. Réactions de précipitation et équilibres chimiques

De Boyle à Fourcroy, en passant par Macquer [10], Antoine Laurent Lavoisier (1743-1794)

[11] et Jean-Antoine Chaptal 1756-1832) [12], la précipitation s'explique par la force des affinités réciproques entre le précipitant, le précipité et la substance dont ce dernier est séparé. Mais cette théorie des affinités va être mise en cause par Claude Louis Berthollet (1718-1822). En 1798, accompagnant Bonaparte en Egypte, Berthollet observe, à Ouadi Natron à l'est du Caire, un lac contenant du chlorure de sodium dont les rives sont envahies de carbonate de sodium ou natron [13] : « Le lac que nous avons particulièrement observé est divisé en deux parties dont les eaux n'ont presque aucune communication ; la partie orientale ne contient que *du sel marin*, et la partie occidentale ne contient que *du carbonate de soude* [actuellement le carbonate de sodium] ; de sorte que, par l'évaporation, d'un côté du lac, l'eau abandonne *du sel marin*, et de l'autre côté, *du carbonate de soude presque pur* ». Cette présence de natron était une énigme pour les chimistes car, selon la théorie des affinités électives constantes, lorsqu'on mélange des solutions de chlorure de calcium et de carbonate de sodium on devrait obtenir un précipité de carbonate de calcium et le chlorure de sodium en solution. En effet, le carbonate a plus d'affinité avec le calcium et le chlorure a plus d'affinité avec le sodium. Mais dans ce lac d'Egypte c'est la transformation inverse qui se produit, elle se fait dans le sens :  $2 \text{NaCl} + \text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaCl}_2$ . Les conditions opératoires y sont en fait particulières. Les deux réactifs, le chlorure de sodium et le carbonate de calcium, sont abondants ; les deux produits formés, le chlorure de calcium et le carbonate de sodium, s'éliminent, le premier au travers du sol, l'autre sur les rives du lac ; enfin la température est plus élevée qu'au laboratoire. Berthollet en conclut que la direction d'une action chimique n'est pas absolue, c'est-à-dire déterminée par les seules attractions électives des substances en présence. Reprenant le champ empirique des réactions entre acides, bases et sels, il montre alors expérimentalement que plusieurs réactions peuvent être inversées par rapport à une prévision dans le cadre de la théorie des attractions électives constantes et que le sens de la réaction dépend des conditions opératoires. Les variables considérées sont essentiellement

les quantités des substances et la température. Berthollet attire l'attention sur le fait qu'il faut prendre en considération toutes les forces qui interviennent dans les phénomènes chimiques, et que l'affinité n'est qu'un facteur parmi d'autres [14]. D'autres chimistes vont suivre les pas de Berthollet. En 1811, Pierre Louis Dulong (1785-1838) constate, dans un mémoire intitulé *Recherches sur la décomposition mutuelle des sels insolubles et des sels solubles*, que l'état final du système sulfate de baryum et carbonate de soude ne sera pas le même, par exemple, que celui du système carbonate de baryum et sulfate de soude : les décompositions ne sont que partielles et atteignent une certaine limite qui ne peut être dépassée. En 1817, Richard Phillips (1778-1851) qui étudie les conditions qui causent la réversibilité de la réaction du sulfate de baryum et du carbonate de potassium, trouve que le résultat final de la réaction est un mélange de quatre combinaisons possibles. Heinrich Rose (1795-1864) en reprenant (en 1855) les expériences de Phillips et Dulong (mélange de solutions de sulfate de baryte et de carbonate de soude ou de potasse) et Frédéric Margueritte (1822-1891) en étudiant en 1854 la réaction en solution entre le chlorate de potassium et le chlorure de sodium, obtiennent une vérification expérimentale des conceptions relatives à l'influence de la quantité de substance sur la transformation chimique et à la présence en fin de réaction de toutes les combinaisons possibles en équilibre, autrement dit le caractère partiel de la réaction.

De leur côté, le chimiste Norvégien Peter Waage (1833-1900) et son compatriote, mathématicien - chimiste, Cato Maximilian Guldberg (1836-1902) entreprennent des recherches sur les équilibres chimiques afin de trouver une loi qui puisse réconcilier ou remplacer les deux théories conflictuelles de Torbern Olof Bergman (1735-1784) et Berthollet concernant l'affinité (affinité attraction constante entre deux corps pour Bergman ; affinité fonction de la quantité des corps pour Berthollet). Leur projet est de déterminer les valeurs des affinités chimiques. Le champ empirique est celui des réactions athermiques, qui ne dégagent ni n'absorbent de

chaleur, comme certaines réactions de double décomposition de sels, par exemple la réaction déjà étudiée par Rose entre le sulfate de baryum et le carbonate de potassium (solubles) qui produit le carbonate de baryum (insoluble) et le sulfate de potassium (soluble). Guldberg et Waage considèrent qu'une transformation chimique se passe sous l'influence de la force résultante de toutes les attractions s'exerçant entre différentes particules (molécules, atomes, groupements d'atomes) en présence dans le milieu réactionnel. Dans leur mémoire publié en français en 1867 [15], *Etude sur les affinités chimiques*, cette approche, qu'ils appellent «statique», conduira à l'introduction de ce que l'on nomme «*Loi d'action de masse*» pour une réaction de double décomposition (comme les réactions de précipitation [Note 3]).

#### 4. Précipitation et analyses chimiques

##### 4.1. Analyse qualitative

L'un des premiers à souligner l'importance des processus intervenant en solutions aqueuses est Basile Valentin (1394-1450) [17]. D'après Ferdinand Hoefer (1811-1878) [18], c'est la première fois que les termes de précipitation et de précipité sont trouvés dans un texte des alchimistes [Note 4]. Durant la période de l'iatrochimie et après, un grand nombre de travaux concernant l'étude des eaux ont été menés. Ces travaux ont grandement contribué au développement de l'analyse des solutions aqueuses. Les travaux de Robert Boyle (1627-1691) concernant l'examen des eaux minérales [19], publié en 1685, contiennent beaucoup de contributions originales. Il y décrit par exemple un nouveau réactif qu'il nomme esprit volatil sulfureux qui conduit à un précipité noir avec le plomb. Il essaie ce réactif avec d'autres métaux comme l'or, le mercure et l'étain : l'or et le mercure donnent un précipité noir et l'étain un précipité jaune-brun. Le fait le plus marquant concernant les travaux de Boyle en chimie réside dans son utilisation de réactions pour identifier différentes substances. Dans le chapitre sur les couleurs [20], Boyle mentionne que les eaux alcalines peuvent être identifiées par le fait qu'elles

donnent un précipité avec le chlorure de mercure et conduisent à une effervescence quand elles sont traitées par des acides. Boyle propose également d'employer une dissolution d'argent dans l'eau-forte (qui donne une solution de nitrate d'argent) pour précipiter le sel marin.

Un médecin et chimiste allemand, Frederick Hoffmann (1660-1742), s'est également intéressé à l'analyse des eaux minérales. Il utilise l'acide tannique ou même l'extrait de grenade ou l'extrait de galle de chêne, pour détecter le fer en solution. Il précipite le cuivre en solution avec du fer, le sel gemme peut être identifié avec du nitrate d'argent. L'acide sulfurique est utilisé pour précipiter la chaux. Dans ses *Opuscules physiques et chimiques* (figure 2), Bergman donne une liste de réactifs pour analyser les différents sels pouvant être présents dans l'eau. Il définit les réactifs comme étant «*des substances qui, après être ajoutées à la solution montrent la présence d'une substance étrangère en changeant la couleur ou leur pureté immédiatement ou après un petit moment très court.*» ([21], p. 97), par exemple, l'hexacyanoferrate (II) de potassium (*l'alcali phlogistique*), colore en bleu une solution de sulfate de fer III (*vitriol vert*) et donne un précipité rouge avec une solution de sulfate de cuivre (*vitriol bleu*), etc. ; l'acide sulfurique dilué (acide vitriolique) donne un précipité blanc avec les solutions de baryum (terre pesante), et une solution de nitrate d'argent (*nitre lunaire*) est le réactif du sel marin ; le nitrate de mercure (*nitre mercuriel*) en solution donne un précipité jaune avec les hydroxydes alcalins et un précipité blanc avec les carbonates alcalins ; etc.

Nicolas-Louis Vauquelin (1763-1829) analyse une grande variété de minéraux, et en particulier le chrome et les ions chromates qu'il vient de découvrir (1797). Il trouve qu'une solution de chromate donne un précipité rouge quand elle est traitée avec du mercure et un précipité jaune avec le plomb, et que l'addition d'une solution de chlorure stanneux, ou chlorure d'étain (II), conduit à l'apparition d'une couleur verte.

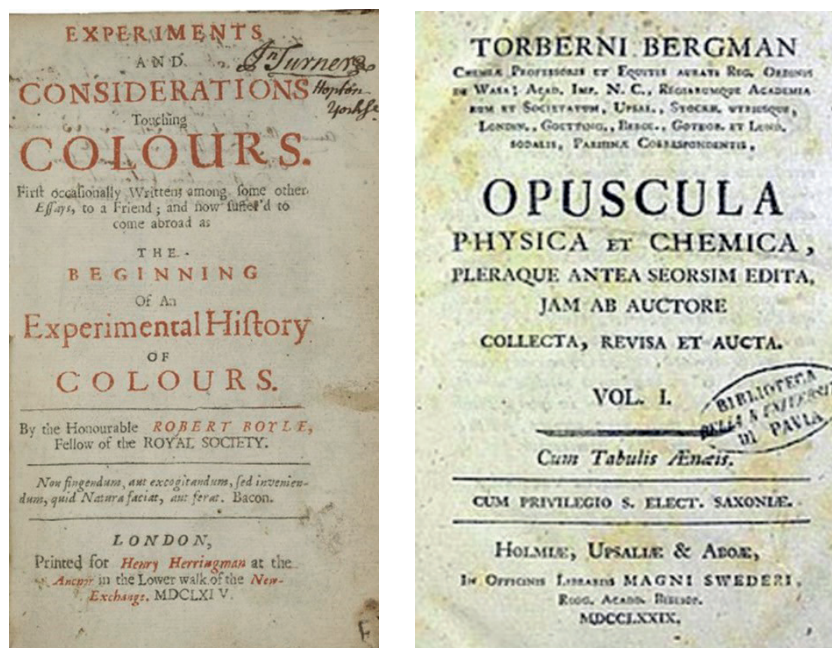


Figure 2 : Page de garde des ouvrages de Boyle (a) et Bergman (b) [20] et [21]

#### 4.2. Analyse quantitative

Il est incontestable que la loi de conservation de la masse, la théorie atomique de Dalton et les nouvelles règles régissant la stœchiométrie ont annoncé une nouvelle ère dans l'histoire de la chimie quantitative. C'est au XVII<sup>e</sup> siècle qu'ont eu lieu les premières tentatives d'analyse quantitative par des processus humides. Nicolas Lémery a été le premier à fournir des résultats quantitatifs dans son travail. Jean Kunckel (1620-1703), George Wilson (1818-1859), Andreas Sigismund Marggraf (1709-1782), ont par exemple étudié la composition du chlorure d'argent, Joseph Black (1728-1799) celle du carbonate de calcium. Bergman donne la composition quantitative de nombreux sels obtenus à partir de solutions aqueuses. Dans son livre publié en 1777, Carl Friedrich Wenzel (1740-1793) donne la composition d'environ deux cents sortes de sels.

Fin XVIII<sup>e</sup>, début du XIX<sup>e</sup> siècle se développe l'étude des proportions chimiques des éléments entrant en combinaison. Une des conséquences les plus fécondes de cette étude sera la possibilité de représenter les corps par des formules

indiquant leur composition pondérale. Outre le principe de conservation de la masse, plusieurs lois reposant sur les travaux analytiques de leurs auteurs vont permettre d'élaborer ces représentations : la loi des proportions définies (Proust, 1799), la loi des proportions multiples (Dalton, 1808), la loi volumétrique des gaz (Gay-Lussac, 1809) et la loi des proportions constantes, suite aux travaux de Wenzel et de Jeremiah Benjamin Richter (1762-1807) ayant conduit à la notion de stœchiométrie. Ces lois ne sont devenues partie intégrante de l'analyse quantitative qu'après que des valeurs précises des poids atomiques aient été établies. Ce travail a été réalisé par Berzelius. C'est en 1818 que Jöns Jacob Berzelius (1779-1848) présente à la communauté des chimistes la première méthode générale de détermination des poids atomiques, associée à une nouvelle symbolisation des combinaisons chimiques. C'est en s'appuyant sur les lois précédentes que Berzelius va établir ses formules de composition. Berzelius [23] suggère l'utilisation de la première lettre du nom latin de chaque corps simple, et d'une deuxième lettre si plusieurs corps simples ont la même initiale) comme symbole et une lettre barrée sera utilisée pour représenter deux atomes

[par exemple H, (avec un point• représentant l'oxygène) sur le H pour H<sub>2</sub>O]. Pour la détermination des poids atomiques, deux quantités distinctes ont dû être établies dans chaque cas. Tout d'abord, le nombre d'atomes dans le composé devait être déterminé, puis les poids relatifs des atomes individuels devaient être mesurés. Berzelius a recommandé l'utilisation de l'oxygène comme étalon au lieu de l'hydrogène (recommandé par Dalton). La route a été longue pour arriver à des valeurs de poids atomiques adoptées par tous, lors du congrès de Karlsruhe de 1860 [22].

### 4.3. Analyse gravimétrique

Martin Heinrich Klaproth (1743-1817) est l'un des pères de la chimie analytique quantitative inorganique [Note 5]. Il a été l'auteur d'un grand nombre de procédures de purification des réactifs. Les travaux de Christian Heinrich Pfaff (1773-1852) [25] signalent de nombreux réactifs tels que le sulfure d'hydrogène, le sulfure d'ammonium, le diiode, le chlorure d'étain (II), ainsi que le chlorure de platine (IV) pour la précipitation des ions potassium et le nitrate de mercure (I) pour les tests des ions ammonium. Il a également utilisé ce dernier réactif pour l'identification de l'ion chromate. Il a précipité le chromate sous forme de chromate de mercure (I), puis après élimination du mercure, a pesé le trioxyde de chrome résiduel. Lors des dosages gravimétriques, Pfaff a retiré la majeure partie du précipité du papier filtre et l'a calciné séparément et, après avoir enflammé le papier filtre, a combiné les deux résidus pour la pesée. Cela a réduit les erreurs dues à la réduction par le carbone du papier filtre.

Si la gravimétrie est la branche la plus ancienne de l'analyse quantitative, c'est aussi la méthode la plus pratique car les déterminations sont faites par pesée directe. Au début du XIX<sup>e</sup> siècle, seules des méthodes gravimétriques d'analyse ont été utilisées. La première opération de ce type d'analyse d'un solide obtenu par synthèse consiste à sécher l'échantillon qui est ensuite dissous et finalement précipité à l'aide d'un réactif particulier. La détermination finale a été faite en prenant

en compte le poids du papier filtre. Dans les premiers temps, la détermination des métaux était effectuée en les réduisant à l'état élémentaire. Un grand pas en avant a été fait lorsque les métaux ont été identifiés sous la forme de composés facilement précipitables, la quantité de métal présente étant d'abord trouvée par l'expérience et plus tard à l'aide d'équations stœchiométriques. La plupart des formes gravimétriques classiques pour la détermination des éléments individuels sont tirées de l'une de leurs réactions qualitatives caractéristiques.

### 4.4. Analyse titrimétrique

L'analyse titrimétrique est née au milieu du XVIII<sup>e</sup> siècle, accompagnant le développement rapide de l'industrie, où elle était utilisée à l'origine comme une méthode rapide et simple de contrôle de la qualité. Le mot « titre » en français signifiait au départ la pureté des métaux nobles. D'après Rancke-Marden [27], l'année 1729 peut être regardée comme l'année de naissance de la titrimétrie. En effet, en 1729, Claude Joseph Geoffroy (1685-1752) présente un mémoire à l'Académie Royale des sciences sur la concentration du vinaigre [28]. Ce mémoire contient une description d'une méthode qui présente plusieurs caractéristiques de l'analyse volumétrique [20]. Mais Louis Lucien de Koninck (1844-1921) ([29], p.73), qui publie un article en 1901 sur l'histoire de la titrimétrie, indique que c'est François-Antoine-Henri Descroizille (1751-1825) qui en est l'inventeur [30] en décrivant les premières formes de burettes et pipettes (figure 3). En 1782, Louis Bernard Guyton de Morveau (1736-1816) utilise une réaction de précipitation pour le dosage de l'acide chlorhydrique par une solution de nitrate de plomb jusqu'à l'arrêt de la formation du précipité. C'est Joseph Louis Gay-Lussac (1778-1850) qui le premier utilisera en 1824 [31] pour les dosages les noms de burette, pipette et le terme de solution normale pour désigner une solution de concentration donnée. De plus, en 1832 [32], il a conçu une méthode volumétrique pour la détermination du titre en ions argent avec une solution étalon de chlorure de sodium dans laquelle la quantité de solution de chlorure de sodium précipitée don-

naît une mesure directe de la pureté de l'argent pour un échantillon d'un gramme (figure 4). Cette méthode a rapidement été utilisée dans le monde entier et le terme « titrage » provient de cette méthode de Gay-Lussac [Note 6].

En 1855, Karl Friedrich Mohr (1806-1879) introduit le concept de solution normale qui contient un poids équivalent d'une substance dans un litre. Mohr est par ailleurs l'inventeur de la méthode qui consiste à doser les ions argent par une solution contenant des ions chlorure en présence d'ions chromates comme indicateur d'équivalence (formation d'un précipité rouge de chromate d'argent). En 1901, Wilhem Ostwald (1853-1932) précise qu'il y a deux sortes de méthodes titrimétriques : celles où c'est la disparition du corps à doser qui sont accompagnées d'un indice caractéristique et celles où c'est l'excès du réactif dont l'arrivée est accompagnée d'un indice caractéristique ([34], p.102).

## 5. Les ions et la précipitation

### 5.1. Les ions en solution

Suite aux travaux de Michael Faraday (1791-1867), John Frederic Daniell (1790-1845) et Humphry Davy (1778-1829) [35], dans les solutions se trouvent des anions et des cations. Par exemple, dans le cas du sulfate de cuivre il faut considérer comme cation le cuivre et comme anion le groupement sulfate. Pour expliquer que les ions sont présents dans une solution de sulfate de cuivre, en s'inspirant des travaux d'Alexander William Williamson (1824-1904) sur les équilibres chimiques, Rudolf Clausius (1822-1888) fait une hypothèse reposant sur un dynamisme moléculaire : les molécules sont en mouvement permanent dans la solution, sous l'action de la chaleur, et leurs collisions entraînent une décomposition partielle des molécules qui aboutit à un état d'équilibre entre les «molécules totales» d'un électrolyte et les «molécules partielles» chargées. À Uppsala, Svante Arrhenius (1859-1927) considère en 1881, dans sa thèse de doctorat, que dans les solutions, en accord avec l'hypothèse de Williamson et de Clausius ainsi que de la loi de Guldberg et Waage, il y a

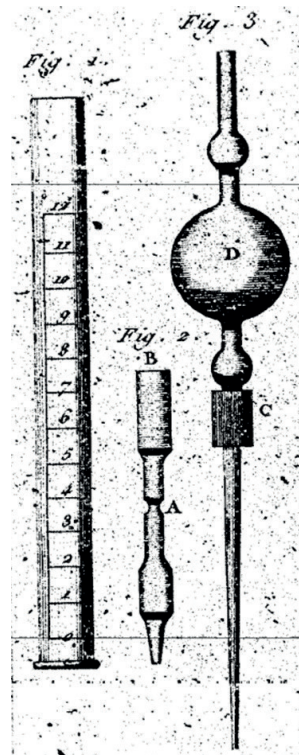


Figure 3 : Le premier dispositif de de titration utilisé par Descroizille (1795)

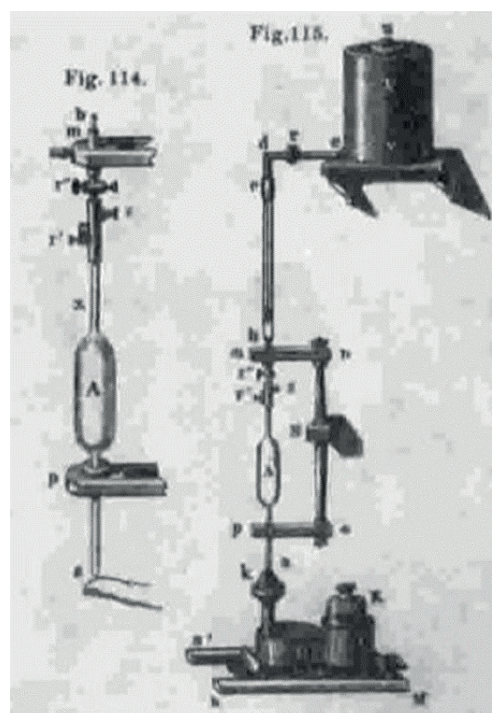


Figure 4 : Dispositif de remplissage de pipette de Gay Lussac (extrait de [26]) pour le dosage des ions argent par une solution de chlorure de sodium

formation par collision de deux types de molécules, les unes actives les autres inactives, analogue à un équilibre chimique. A la fin de février 1887, Arrhenius, en s'inspirant des travaux de Jacobus Van't Hoff, fera l'hypothèse suivante : « Dans le but d'expliquer les phénomènes électriques, nous pouvons affirmer avec Clausius que certaines molécules d'un électrolyte sont dissociées en leurs ions, qui se déplacent indépendamment les uns des autres... », avant de formuler la loi de dissociation : « Tous les électrolytes (en solution aqueuse) sont constitués de molécules actives (du point de vue électrique et chimique), et partiellement de molécules inactives, ces dernières devenant actives lorsque la dilution augmente, de telle façon que pour les solutions infiniment diluées seules les molécules actives existent » [36]. En 1889 Walter Nernst (1864-1941) émet l'idée que les ions peuvent être chargés électriquement. Il écrit alors les ions selon un formalisme tout à fait original, avec les signes + et - en exposants. Il estime par exemple que la réaction de dissociation électrolytique du chlorure d'ammonium prend la forme :  $\text{NH}_4\text{Cl} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$

En partant du postulat que presque tous les précipités sont des sels et que leurs solutions sont pratiquement entièrement dissociées, Ostwald introduit en 1901 le produit de solubilité des sels en solution. En appliquant les lois de l'équilibre entre le précipité et le liquide qui le surnage il appelle le produit des concentrations des deux ions du précipité, qui a une valeur constante à une température déterminée : le produit de solubilité [34] « Pour un électrolyte dissocié en ions  $A^+$  et  $B^-$ , et soient  $a$  et  $b$  les concentrations des deux ions,  $c$  celle de la partie non dissociée ; on a la formule simple  $a.b = K.c = cte$  [...] Si l'électrolyte est constitué d'ions plurivalents dont la constitution est représentée par  $A^m B^n$  le produit de solubilité prend la forme :  $a^m b^n = cte$ . » (p. 66). La condition nécessaire à la précipitation est la suivante : « il y a précipitation lorsque dans un liquide se rencontrent des ions appartenant à un corps peu soluble ou ayant un faible produit de solubilité » (p.68). Actuellement, dans l'expression du produit de solubilité  $K_s$ , ce sont les activités qui remplacent les concentrations. Quand le

produit des activités des ions dissous (le quotient de réaction) est égal à  $K_s$ , le précipité apparaît.

La précipitation fut d'abord une simple observation de phénomènes naturels ayant conduit à la découverte de diverses substances possédant un intérêt artisanal mais aussi cosmétique et culinaire. Puis avec les iatrochimistes c'est vers la préparation de remèdes que s'orienta la formation de précipités. D'abord interprétée par le fait que la force dissolvante de l'eau agit de différentes façons sur les différents sels, l'interprétation de la précipitation fera intervenir une différence d'affinité entre le précipitant et le précipité avec la substance dont ce dernier s'est séparé. Mais cette théorie des activités sera mise en cause par Berthollet qui constate expérimentalement que plusieurs réactions peuvent être inversées par rapport à une prévision dans le cadre des affinités. Diverses études menées par d'autres chimistes sur la décomposition de différents sels montrent alors le caractère partiel de ces transformations : toutes les combinaisons existent en équilibre à la fin de la réaction. Cela a conduit à la loi de l'équilibre de Guldberg et Waage. Puis plus tard, dans le cadre de la théorie des ions, à l'introduction du produit de solubilité par Ostwald. D'un point de vue pratique, les réactions de précipitation ont été, et sont encore dans quelques séances de travaux pratiques universitaires, utilisées pour l'analyse qualitative des solutions aqueuses, puis pour leur analyse quantitative, d'abord par gravimétrie puis par titrimétrie.

## Notes

1. Composé chimique naturel, dénommé autrefois alcali minéral ou simplement das Soda en allemand.
2. Qans le sens de force avec laquelle les parties du corps tendent à s'unir les uns aux autres
3. Voir [16]
4. Cité par [18], p. 481
5. Cité par [24]
6. Voir [33], p. 308

## Références

- [1] Dioscoride P., (vers +60), in *Les six livres de Pedacion Dioscoride d'Anazarbe de la matière médicinale*, Traduction en Français, Thibaud Payan : Lyon, **1559** (Gallica).
- [2] Pline l'Ancien (vers +77), *Histoire naturelle*, Tome 2, traduction en français par M. É. Littré, **1877**, Firmin Didot : Paris (Gallica).
- [3] Béguin J., *Elemens de chymie de Maistre Jean Béguin, revues, expliquez et augmentez par Jean Lucas de Roy*, 3e édition, **1615**, Chez Mathieu le Maistre : Paris, 1624 (Google book).
- [4] Glaser C., *Traité de la chymie*, **1663**, nouvelle édition, **1672**, chez Jean Dhoury : Paris (Gallica).
- [5] Lémery N., *Cours de chymie*, **1675**, Nouvelle édition revue par Mbaron, Paris, **1756**, (Gallica).
- [6] Boyle R., *Experiments notes*, **1675**, Flesher: London (archive.org).
- [7] Boerhaave H., *Elémens de chymie, traité de l'eau*, **1724**, Traduction française par J.N.S. Allaman, chez Guillyn : Paris, **1754** (Gallica).
- [8] Macquer P.J., *Dictionnaire de chimie*, tome 1, **1766**, deuxième édition, **1778**, Chez P.Fr. Didot : Paris (Gallica).
- [9] Fourcroy A.F., *Encyclopédie méthodique, tome 5, Chimie et Métallurgie*, **1808**, Chez Agasse : Paris (Gallica).
- [10] Macquer P.J., *Dictionnaire de chimie* tome 2, **1766**, deuxième édition, **1778**, p. 306, Chez P.Fr. Didot : Paris (Gallica).
- [11] Lavoisier A.L., *Œuvres*, tome 2, Mémoire sur la précipitation des métaux les uns par les autres, **1782**, p. 672.
- [12] Chaptal A., *Elémens de chimie*, 4ème édition, tome 1, chez Deterville : Paris, **1803** (Gallica).
- [13] Berthollet C.L., Observation sur le natron, *Journal de Physique*, **1800**, Messidor an VIII, p 1-9 (Google Book).
- [14] Berthollet C.L., *Essai de statique chimique*, **1803**, Firmin Didot : Paris (Gallica).
- [15] Guldberg C.M. et Waage P., Etudes sur les affinités, **1867**, Programme de l'Université pour le premier semestre, Christiania (aujourd'hui, Oslo) (Google Book).
- [16] Ganaras K. et Dumon A., La construction du concept d'équilibre chimique, *L'Actualité Chimique*, **2003**, p. 38-47.
- [17] Valentinus B., *Haliographia de praeparatione, usu ac virtutibus omnium salium, mineralium, animalium et vegetalium*, Bononiae : Eisleben, **1603** (Gallica).
- [18] Hoefer F., *Histoire de la chimie*, deuxième édition, **1866**, tome 1, Firmin Didot : Paris (Gallica).
- [19] Boyle R., *Memoirs of a natural history of mineral water*; **1685**, vol. III, p. 495-520, (archive.org).
- [20] Boyle R., *Experiments and observations touching colours*, **1664**, H. Herriagman : London. (archive.org).
- [21] Bergman T.O., *Opuscules physiques et chimiques*, Tome 1, Traduction du latin par Guyton de Morveau, Chez L.P. Frantin : Dijon, **1780** (archive.org).
- [22] Dumon A. et Luft R., *Naissance de la chimie structurale*, **2008**, EDP Sciences : Paris.
- [23] Berzelius, J-J., *Essai Sur la théorie des proportions chimiques*, **1819**, Méquinion-Marrvis : Paris (Gallica).
- [24] Luft R., *Dictionnaire des corps purs simples de la chimie*, **1997**, Association Cultures et Techniques : Nantes.
- [25] Pfaff C.H., *Handbuch der analytischen Chemie*, **1821**, Altona : J F Hammrich, (Google book).
- [26] Szabadváry F., *History of analytical chemistry*, **1966**, R. Belcher, L. Gordon, Pergamon edition (Google Book).
- [27] Rancke-Madsen, E., *The Development of Titrimetric Analysis till*, **1806**, Doctoral dissertation, Copenhagen, Denmark, 1958 (cité par [26]).
- [28] Geoffroy C.J., « Examen du Vinaigre Concentré par la Gelée », dans *Mémoires de l'Académie royale des Sciences pour l'année 1729 (1731)*, p. 68-78. (cité par [18]).
- [29] Koninck de, L.L., *Historique de la méthode titrimétrique* (**1901**), Hayez : Bruxelles, (cité par [26]).
- [30] Descroizilles F.A., Description et usages du bertholimètre, *Journal des arts et manufactures*, tome premier, **1795**, p. 256-276 (Gallica).
- [31] Gay-Lussac, Instruction sur l'essai du chlorure de chaux, *Annales de chimie et de physique*, **1824**, 26, p. 162-176.
- [32] Gay-Lussac, J. L., *Instruction sur l'essai des matières d'argent par la voie humide*, **1832**, Paris (Google book) et Gay-Lussac, J. L., *Vollständiger Unterricht über das Verfahren Silber auf nassem Wege zu probieren*, Braunschweig (**1833**) (archive.org).
- [33] Crosland M., *Gay-Lussac savant et Bourgeois*, **1978**, Belin : Paris, p.308.
- [34] Ostwald W., *Les principes scientifiques de la chimie analytique*, **1901**, troisième édition, traduction française par Auguste Hollard, C. Naud : Paris, **1903** (Gallica).
- [35] Dumon A., L'évolution de la modélisation de l'oxydo réduction, *L'Actualité Chimique*, **2019**, 443, p. 54-59.
- [36] Arrhénius S., Über die Dissociation der in Wasser gelösten Stoffe, *Zeitschrift für physikalische chemie*, **1887**, p. 631-648, (archives ouvertes.Hall) et traduction anglaise par H.C. Jones, **1899**, On the dissociation of substances dissolved in water (www.elch.chem.msu.ru/rus/wp/wp-content/uploads/2016/03/Arrhe).