

## SELS AMMONIACAUX.

## THÉORIE DE L'AMMONIUM.

La propriété que possède l'ammoniaque de s'unir aux acides, d'être caustique, de ramener au bleu le tournesol rougi par les acides, de verdier le sirop de violettes et de se substituer à un grand nombre d'oxydes métalliques en les précipitant de leurs dissolutions salines, a dû faire considérer depuis longtemps l'ammoniaque comme une véritable base comparable aux bases alcalines. Comme la plupart des bases sont formées par l'union d'un métal avec l'oxygène, quelques chimistes ont émis l'opinion que les composés ammoniacaux pourraient bien contenir un métal particulier, non encore isolé.

Ampère a proposé le premier une théorie ingénieuse pour expliquer le rôle basique de l'ammoniaque. Cette théorie, développée par Berzelius, est adoptée aujourd'hui par un grand nombre de chimistes.

Elle consiste à supposer que l'ammoniaque  $AzH^3$  n'est point une base, et qu'elle ne devient basique que par le concours de l'eau.

Dans cette théorie, l'équivalent d'hydrogène que contient l'eau s'ajoute aux 3 équivalents d'hydrogène qui se trouvent dans l'ammoniaque pour former, avec l'azote, un radical particulier, une sorte de métal composé  $AzH^4$  que l'on nomme *ammonium* et qui n'a pas été isolé. Ce radical, s'unissant à l'équivalent d'oxygène de l'eau décomposée, constitue l'*oxyde d'ammonium*  $AzH^4O$ , qui se combine alors avec les oxacides à la manière des oxydes ordinaires pour former des sels ammoniacaux représentés d'une manière générale par la formule  $A, AzH^4O$ ; A désignant l'équivalent d'un acide quelconque.

Tout en appréciant ce que la théorie de l'ammonium présente d'ingénieux, nous ne l'admettons pas dans cet ouvrage, parce qu'elle tend à faire sortir la chimie de la voie purement expérimentale, et à faire admettre l'existence de corps hypothétiques.

## CARACTÈRES GÉNÉRAUX DES SELS AMMONIACAUX

Les sels ammoniacaux sont isomorphes avec les sels de potasse correspondants; ils sont comme eux solubles dans l'eau. L'ammoniaque agit sur les acides comme une base énergique; elle les sature complètement et forme des sels neutres aux réactifs colorés.

Les sels ammoniacaux sont incolores, d'une saveur piquante. La plupart n'ont pas d'odeur sensible: cependant ceux qui contiennent des acides faibles, comme l'acide carbonique, possèdent l'odeur pénétrante de l'ammoniaque.

La chaleur volatilise ou décompose tous les sels ammoniacaux; ceux qui contiennent des acides gazeux, comme l'acide chlorhydrique, distillent sans éprouver d'altération; cependant plusieurs sels ammoniacaux dont l'acide est volatil, éprouvent une décomposition partielle sous l'influence de la chaleur: ainsi le sulfate, l'azotate, l'azotite, sont décomposés avant le rouge sombre. Lorsque l'acide est fixe, l'ammoniaque se dégage complètement par l'action de la chaleur. Ainsi les phosphates, les borates d'ammoniaque sont décomposés par la chaleur en ammoniaque, en eau, et laissent un résidu d'acide pyrophosphorique ou d'acide borique.

Un sel neutre ammoniacal, soumis à l'influence de la chaleur, dégage ordinairement une partie de son ammoniaque et se transforme d'abord en un bi-sel.

Le chlore décompose facilement les sels ammoniacaux; s'il est en excès, il s'unit aux deux éléments de l'ammoniaque, pour former, avec l'azote, du chlorure d'azote; et avec l'hydrogène, de l'acide chlorhydrique.

L'amalgame de potassium ou de sodium agit sur les sels ammoniacaux humides ou en dissolution concentrée; cet amalgame détermine la décomposition de l'eau et du sel, et forme de l'hydrure ammoniacal de mercure (amalgame d'ammonium)  $KAzH^4$ . Le volume de l'amalgame augmente beaucoup; il devient pâteux et dégage au bout de quelque temps un mélange d'ammoniaque et d'hydrogène.

Les sels ammoniacaux, soumis à l'action oxydante d'un mélange d'acide sulfurique et de chromate de potasse, produisent de l'acide azotique (M. Kuhlmann). Ces sels subissent la même transformation lorsqu'on les soumet, en présence d'un excès d'air ou d'oxygène, à l'influence de la chaleur et de la mousse de platine.

Les sels ammoniacaux sont très-faciles à distinguer de tous les autres sels.

Les alcalis fixes, la potasse, la soude, la chaux, etc., en dégagent, même à froid, un gaz qui ramène au bleu le papier rouge de tournesol: cette propriété n'appartient qu'à l'ammoniaque et à quelques bases organiques volatiles; ce gaz, d'une odeur pénétrante et caractéristique, produit, à l'approche d'un tube trempé dans l'acide chlorhydrique affaibli, des fumées blanches, très-épaisses, de sel ammoniac.

(\*) Les sels ammoniacaux se reconnaissent encore au moyen des réactifs suivants:

*Acide tartrique.* — Précipité blanc cristallin de bitartrate d'ammoniaque, si l'acide tartrique est en grand excès: ce précipité est beaucoup plus soluble que le bitartrate de potasse.

*Acide hydrofluosilicique.* — Précipité blanc gélatineux.

*Acide chlorique, Acide perchlorique, Acide picrique.* — Pas de précipité.

*Sulfate d'alumine.* — Précipité blanc, cristallin, d'alun ammoniacal.

*Chlorure de platine.* — Précipité jaune de chlorure ammoniac-platinique, laissant du platine pur par la calcination.

Les sels ammoniacaux ne forment pas de précipités avec les carbonates alcalins, les sulfures et le cyanoferrure de potassium.

(\*) On analyse les sels ammoniacaux en précipitant leur dissolution par le bichlorure de platine, lavant le précipité avec de l'alcool, qui ne dissout que l'excès de sel de platine, et déterminant le poids du chlorure ammoniac-platinique dont la composition est connue. On peut encore analyser les sels ammoniacaux en les décomposant par un mélange d'oxyde de cuivre et de cuivre métallique, et en mesurant le volume de l'azote qui se dégage : cette analyse s'exécute dans un appareil qui sera décrit à l'article *Analyse des substances organiques azotées*.

Les sels ammoniacaux peuvent être également analysés, en les décomposant par une base alcaline, et faisant rendre l'ammoniac qui se dégage dans de l'acide sulfurique dont le titre est déterminé, avant et après l'expérience, au moyen du sucrate de chaux ou d'une dissolution de potasse.

CHLORHYDRATE D'AMMONIAQUE.  $AzH^4Cl$ .

Équiv. = 668,75 ou 53,50.

**État naturel.** — Le chlorhydrate d'ammoniac se trouve dans l'urine humaine et dans la fiente de quelques animaux, particulièrement des chameaux. Il existe en petite quantité dans les environs des volcans et dans les fissures de certaines mines de houille en combustion.

**Propriétés.** — Le chlorhydrate d'ammoniac, appelé souvent *sel ammoniac*, cristallise ordinairement en longues aiguilles qui se groupent sous forme de barbes de plumes, et plus rarement en cubes ou en octaèdres isolés ; il a une saveur piquante et pas d'odeur sensible. Sa densité est 1,45.

Cent parties d'eau à 18° dissolvent 36 parties de sel ammoniac, cent parties d'eau à 100° en dissolvent 89 parties.

Le chlorhydrate d'ammoniac est soluble dans l'alcool.

Ce sel se sublime, sans éprouver d'altération, à une température un peu inférieure au rouge sombre : il est toujours anhydre.

Plusieurs métaux, et particulièrement les métaux des premières sections, peuvent le décomposer. Il se dégage du gaz ammoniac et de l'hydrogène, et il se forme un chlorure métallique.

Le potassium et le sodium produisent cette décomposition à une température assez basse ; l'étain, le zinc, le fer agissent sur le sel ammoniac à une température plus élevée ; l'expérience se fait facilement dans une petite cornue de verre à laquelle on adapte un tube recourbé qui s'engage sous une cloche pleine de

mercure ; on recueille ainsi 6 volumes d'hydrogène pour 2 volumes d'azote.

Presque tous les oxydes décomposent le sel ammoniac en produisant des chlorures métalliques, de l'azote et de l'eau. Les oxydes de nickel et de cobalt sont ramenés à l'état métallique quand on les chauffe avec du sel ammoniac.

La dissolution de chlorhydrate d'ammoniac peut dissoudre certains oxydes métalliques, et principalement l'oxyde de zinc.

Lorsqu'on expose aux vapeurs d'acide sulfurique anhydre le chlorhydrate d'ammoniac en poudre, il se forme une combinaison particulière que l'eau décompose rapidement en acide chlorhydrique et en sulfate d'ammoniac (H. Rose).

Le sel ammoniac est élastique, et se laisse difficilement pulvériser : pour l'obtenir en poudre très-fine, on peut en faire une dissolution bouillante concentrée, qu'on refroidit le plus promptement possible en l'agitant continuellement ; on produit ainsi un précipité cristallin, qui se réduit en une poudre fine lorsqu'on le dessèche.

Pour déterminer la composition du chlorhydrate d'ammoniac, on le produit directement en unissant l'ammoniac et l'acide chlorhydrique à l'état gazeux ; on reconnaît que ces deux gaz se combinent à volumes égaux pour former le sel ammoniac.

**Préparation.** — Ce sel a été pendant longtemps fabriqué exclusivement en Égypte. On le produisait dans ce pays en recueillant les produits volatils qui proviennent de la combustion de la fiente des chameaux.

On prépare maintenant le chlorhydrate d'ammoniac en décomposant, à l'aide de la chaleur, le sulfate d'ammoniac par le chlorure de sodium.

Pour produire économiquement le sulfate d'ammoniac, on transforme en sulfate le carbonate ammoniacal, qui provient soit de la distillation des matières animales, soit des eaux du gaz de l'éclairage, des urines putréfiées, des eaux vannes, etc. On fait filtrer ces eaux, qui sont chargées de carbonate d'ammoniac, sur des couches de sulfate de chaux réduit en poudre fine ; il se forme du carbonate de chaux insoluble et du sulfate d'ammoniac soluble, qu'on retire par évaporation.

On peut encore obtenir du sulfate d'ammoniac en traitant le carbonate d'ammoniac par des sulfates de fer ou de manganèse qui forment des carbonates de fer ou de manganèse insolubles, et du sulfate d'ammoniac.

Pour transformer le sulfate d'ammoniac en chlorhydrate, il suffit de le chauffer avec du chlorure de sodium. Il se produit du sulfate de soude et du chlorhydrate d'ammoniac qui se volatilise :



Au lieu d'opérer par la voie sèche, on agit quelquefois sur des dissolutions de sulfate d'ammoniac et de sel marin. En évapo-

rant les dissolutions de ces deux sels mélangés, il se fait une double décomposition; le sel ammoniac cristallise le premier, tandis que le sulfate de soude reste dans les eaux mères.

On fabrique aussi le sel ammoniac, dans quelques localités, en recevant directement le carbonate d'ammoniaque dans de l'acide chlorhydrique du commerce.

**Usages.** — Le sel ammoniac sert à préparer l'ammoniaque pour les besoins des arts et pour les laboratoires de chimie.

On l'emploie dans la fabrication du sesquicarbonate d'ammoniaque médicinal; il sert pour le décapage des métaux, et particulièrement du cuivre; dans ce cas, l'ammoniaque du chlorhydrate réduit, par son hydrogène, une partie de l'oxyde de cuivre à l'état métallique, et le chlore transforme l'autre partie en protochlorure de cuivre qui se volatilise.

Le sel ammoniac est aussi employé dans quelques opérations de teinture.

Le chlorure d'argent étant soluble dans une dissolution aqueuse de sel ammoniac, on se sert quelquefois d'un mélange de ces deux sels pour argenter à froid le cuivre et le laiton.

Le sel ammoniac est employé dans l'extraction du platine pour précipiter ce métal de sa dissolution dans l'eau régale.

Enfin le sel ammoniac entre dans la composition d'un lut employé pour sceller le fer dans la pierre; ce lut se prépare en arrosant, avec une dissolution de sel ammoniac, de la limaille de fer préalablement mêlée à 1 ou 2 centièmes de soufre.

(\*) CYANHYDRATE D'AMMONIAQUE.  $AzH^3,HCy$ .

Ce sel cristallise en cubes incolores: il est volatil et très-soluble dans l'eau; son odeur est à la fois prussique et ammoniacale: il est presque aussi vénéneux que l'acide cyanhydrique.

Le cyanhydrate d'ammoniaque est formé de volumes égaux de vapeur d'acide cyanhydrique et d'ammoniaque, unis sans condensation.

On prépare le cyanhydrate d'ammoniaque: 1° en combinant directement l'ammoniaque et l'acide cyanhydrique; 2° en distillant un mélange d'équivalents égaux de cyanure de potassium et de chlorhydrate d'ammoniaque; 3° en distillant un mélange de 3 parties de sel ammoniac, 2 parties de cyanoferrure de potassium et 10 parties d'eau.

On forme encore du cyanhydrate d'ammoniaque en faisant passer du gaz ammoniac sec sur des charbons placés dans un tube de porcelaine chauffé au rouge. Il se dégage de l'hydrogène et de l'azote, et le cyanhydrate d'ammoniaque se dépose en cristaux dans un ballon convenablement refroidi.

(\*) SULFHYDRATE D'AMMONIAQUE.  $AzH^3,HS$ .

Lorsqu'on fait arriver, dans un flacon maintenu à une tempé-

rature très-basse, un courant de gaz acide sulfhydrique sec et de gaz ammoniac sec et en excès, il se produit un composé blanc formé de 2 volumes d'ammoniaque et d'un volume d'hydrogène sulfuré, qui a pour formule:  $SH,AzH^3$  (M. Bineau).

Si, au contraire, l'hydrogène sulfuré est employé en excès, les deux gaz s'unissent à volumes égaux et produisent une combinaison représentée par  $2SH,AzH^3$ .

On a décrit encore d'autres combinaisons d'acide sulfhydrique et d'ammoniaque, mais on peut les considérer comme des mélanges des deux corps précédents.

**Propriétés.** — Le sulfhydrate d'ammoniaque préparé à une basse température et à l'abri de l'air, avec un excès de gaz ammoniac, se présente en aiguilles ou en belles lames cristallines blanches, très-volatiles, d'une saveur à la fois piquante et sulfureuse; il est considéré comme un violent poison.

Exposé au contact de l'air, il absorbe l'oxygène, prend une coloration jaune en se changeant en sulfhydrate sulfuré d'ammoniaque, puis successivement en hyposulfite, sulfite et sulfate d'ammoniaque.

Sa dissolution aqueuse est incolore et sert comme réactif; on la prépare ordinairement en divisant une dissolution d'ammoniaque en 2 parties égales, faisant passer dans l'une de ces parties de l'acide sulfhydrique jusqu'à refus et ajoutant ensuite l'autre partie qui a été mise en réserve:  $2SH,AzH^3$  mêlé avec  $AzH^3$  donne en effet  $2(SH,AzH^3)$ .

On peut préparer le sulfhydrate d'ammoniaque par double décomposition, en traitant le carbonate d'ammoniaque par une dissolution froide et concentrée de monosulfure de baryum.

(\*) SULFHYDRATES SULFURÉS D'AMMONIAQUE.

Le sulfhydrate d'ammoniaque se combine, soit directement, soit indirectement, à plusieurs équivalents de soufre, pour former des composés qui représentent des polysulfures d'ammonium:

Monosulfure d'ammonium.....	$SH,AzH^3$	= $AzH^4S$
Bisulfure.....	$SH,AzH^3,S$	= $AzH^4S^2$
Quadrifurfure.....	$SH,AzH^3,S^3$	= $AzH^4S^4$
Pentasulfure.....	$SH,AzH^3,S^4$	= $AzH^4S^5$
Heptasulfure.....	$SH,AzH^3,S^6$	= $AzH^4S^7$

On doit à M. Fritzsche la découverte d'une série de composés ammoniacaux sulfurés très-bien définis, cristallisant avec une grande facilité, et correspondant aux polysulfures de potassium; voici leurs formules:

Sulfhydrate d'ammoniaque trisulfuré.....	$AzH^3,HS,S^3$
quadrifurfuré.....	$AzH^3,HS,S^4$
sextisulfuré.....	$AzH^3,HS,S^6$

(\*) AZOTATE D'AMMONIAQUE.  $AzH^3, HO, AzO^3$ .

Équiv. = 1000,0 ou bien ou 80,0.

Ce sel, connu autrefois sous le nom de *nitre inflammable*, cristallise en aiguilles longues et flexibles, qui s'accroissent ordinairement en formant des cannelures. Si la cristallisation se fait avec lenteur, on obtient de beaux prismes hexagonaux, qui ressemblent à ceux du nitre, et qui sont d'une transparence parfaite.

L'azotate d'ammoniaque a une saveur piquante ; il est légèrement déliquescent, soluble dans 2 parties d'eau froide et dans son propre poids d'eau bouillante. Ce sel est un de ceux qui abaissent le plus la température en se dissolvant dans l'eau. Sa dissolution aqueuse concentrée, mêlée avec de l'eau, produit encore un abaissement de température (Gay-Lussac).

L'azotate d'ammoniaque est toujours anhydre, quelle que soit la température à laquelle on l'ait fait cristalliser. Il entre en fusion vers 200°, et se prend par le refroidissement en une masse opaque.

Entre 240 et 250°, il se décompose en eau et en protoxyde d'azote :  $AzO^3, AzH^3, HO = 4HO + 2AzO$ . Quand ce sel est pur et qu'on le chauffe avec beaucoup de précaution, il ne donne que de l'eau et du protoxyde d'azote ; mais si la décomposition est faite avec rapidité et qu'on porte le sel à une température trop élevée, le vase distillatoire se remplit d'une fumée blanche et le protoxyde d'azote qui se dégage est mêlé d'ammoniaque, de bioxyde d'azote, et, suivant quelques chimistes, d'azote libre et d'acide hypoazotique.

En présence de la mousse de platine, l'azotate d'ammoniaque se décompose, vers 160°, en eau, azote et acide azotique.  $5(AzO^3, AzH^3, HO) = 2(AzO^3, HO) + 18HO + 8Az$  (MM. Millon et Reiset).

Projeté dans un creuset chauffé au rouge, l'azotate d'ammoniaque s'enflamme subitement en produisant un léger sifflement et une lueur jaunâtre ; l'inflammation est due à la combinaison rapide de l'oxygène de l'acide azotique avec l'hydrogène de l'ammoniaque. Ce sel fait brûler avec beaucoup de vivacité la plupart des matières organiques et même le charbon. Traité par un excès d'acide sulfurique très-concentré, il se transforme, comme par la chaleur, en eau qui est absorbée par l'acide sulfurique, et en protoxyde d'azote qui se dégage (Pelouze).

**Préparation.** — On prépare l'azotate d'ammoniaque en versant un léger excès d'ammoniaque liquide dans de l'acide azotique ; on concentre la dissolution et on l'abandonne à un refroidissement lent.

L'azotate d'ammoniaque prend naissance quand on soumet à l'action de la chaleur ou de l'électricité un mélange d'azote et

d'oxygène avec un excès d'hydrogène, et lorsqu'on fait passer de l'acide sulfhydrique dans de l'acide azotique étendu d'eau. L'azotate d'ammoniaque se forme aussi lorsqu'on met l'acide azotique en contact avec certains métaux et surtout avec l'étain.

(\*) SULFATE NEUTRE D'AMMONIAQUE.  $AzH^3, HO, SO^3$ .

Équiv. = 825,0 ou 66,0.

On rencontre le sulfate d'ammoniaque en petite quantité dans l'acide borique naturel et dans quelques schistes alumineux.

Ce sel est incolore, amer, très-piquant, soluble dans son poids d'eau bouillante, et seulement dans deux fois son poids d'eau à 15°. Il cristallise avec facilité et affecte les mêmes formes que le sulfate de potasse, avec lequel il est isomorphe.

Il forme un grand nombre de sels doubles isomorphes avec les sels de potasse correspondants : dans ces sels, 1 équivalent d'ammoniaque et un équivalent d'eau, ou bien 1 équivalent d'*oxyde d'ammonium*  $AzH^3O$  remplace à la manière ordinaire 1 équivalent de potasse.

Le sulfate d'ammoniaque fond à 140°, et résiste à toute décomposition jusqu'à 180° ; au delà de ce terme, il abandonne de l'ammoniaque, et se transforme en bisulfate ; ce dernier sel se détruit à son tour et produit de l'azote, de l'eau et du sulfate acide d'ammoniaque qui se sublime.

Le sulfate d'ammoniaque produit un grand nombre de sels doubles.

**Préparation et usages.** — On obtient dans les laboratoires le sulfate d'ammoniaque en versant un excès d'ammoniaque dans de l'acide sulfurique faible et en évaporant la liqueur.

On prépare le sulfate d'ammoniaque dans les arts en décomposant le sulfate de chaux ou le sulfate de fer par le carbonate d'ammoniaque impur provenant de la distillation des matières animales ; on produit ainsi des carbonates insolubles et une liqueur brune qu'on évapore à siccité : le produit de cette évaporation est légèrement grillé et repris par l'eau, qui laisse les matières organiques décomposées par le grillage, et dissout le sulfate d'ammoniaque, qui se dépose ensuite par l'évaporation en cristaux incolores.

Les urines putréfiées, les eaux vannes, les eaux de condensation du gaz d'éclairage, servent aussi à la préparation du sulfate d'ammoniaque.

Le sulfate d'ammoniaque est surtout employé dans la fabrication de l'alun ammoniacal. On s'en sert aussi comme engrais.

(\*) BISULFATE D'AMMONIAQUE.  $(2SO^3, AzO^3, HO), HO$ .

Ce sel est déliquescent, facilement cristallisable, soluble dans

l'alcool. Lorsqu'on sature par les alcalis l'excès d'acide qu'il renferme, on obtient des sels doubles qui sont très-stables et cristallisent aisément. On prépare ce sel en unissant 1 équivalent d'acide sulfurique à 1 équivalent de sulfate neutre d'ammoniaque ou à un demi-équivalent d'ammoniaque.

## CARBONATES D'AMMONIAQUE.

L'acide carbonique forme, avec l'ammoniaque, de nombreuses combinaisons dont plusieurs peuvent être regardées comme des combinaisons de carbonate neutre d'ammoniaque, ou de carbonate d'ammoniaque anhydre  $\text{CO}_2, \text{AzH}_3$ , avec le bicarbonate d'ammoniaque; il paraît même que les trois composés précédents peuvent se combiner avec un quadricarbonate d'ammoniaque (M. H. Rose).

(\*) CARBONATE NEUTRE D'AMMONIAQUE.  $\text{CO}_2, \text{AzH}_3, \text{HO}$ .

Le carbonate neutre d'ammoniaque n'est pas connu jusqu'à présent à l'état de liberté, mais il peut être obtenu en dissolution dans l'eau et dans l'alcool, et en combinaison, principalement avec le bicarbonate d'ammoniaque.

Cependant, une dissolution alcoolique de sesquicarbonate d'ammoniaque, soumise à l'ébullition, donne par le refroidissement du carbonate d'ammoniaque, qui paraît être du carbonate neutre presque pur (M. Humfeld).

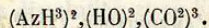
(\*) CARBONATE D'AMMONIAQUE ANHYDRE.  $\text{AzH}_3, \text{CO}_2$ .

Le gaz ammoniac et l'acide carbonique gazeux s'unissent avec lenteur et produisent une poudre blanche, cristalline, formée de 2 volumes d'ammoniaque et de 1 volume d'acide carbonique. Ce corps a donc pour composition  $\text{CO}_2, \text{AzH}_3$ . On voit qu'il diffère du carbonate neutre d'ammoniaque par un équivalent d'eau; il appartient sans doute à la classe des amides.

Lorsqu'on le met en contact avec l'eau, il se dissout et se transforme en un mélange d'ammoniaque libre et de bicarbonate d'ammoniaque.

Son odeur est ammoniacale: lorsqu'on le soumet à l'action de la chaleur, il se sublime sans altération.

SESQUICARBONATE D'AMMONIAQUE, CARBONATE D'AMMONIAQUE  
DES PHARMACIES, SEL VOLATIL D'ANGLETERRE.

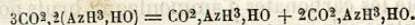


On prépare ce sel en chauffant un carbonate alcalin ou ter-

reux, et particulièrement le carbonate de chaux, avec le sulfate ou le chlorhydrate d'ammoniaque. On fait un mélange de 1 partie de carbonate de chaux et 2 parties de sel ammoniac: on l'introduit dans une cornue de grès, que l'on remplit aux trois quarts, et qu'on chauffe à une chaleur modérée: bientôt ces deux sels se décomposent réciproquement; il se dégage de l'eau, du gaz ammoniac et du sesquicarbonate d'ammoniaque, qui se condense en croûtes blanches, cristallines, dans le col de la cornue et dans le récipient. On facilite la condensation des vapeurs en refroidissant le récipient au moyen de linges mouillés. Quand l'opération est terminée, on laisse refroidir l'appareil, on détache le sesquicarbonate du récipient, et l'on conserve ce sel dans des flacons bouchés. Lorsqu'on s'est servi de chlorhydrate ou de sulfate d'ammoniaque impurs, on obtient un produit coloré qu'il faut soumettre à une nouvelle sublimation. Un kilogramme de sel ammoniac donne 700 à 800 grammes de sesquicarbonate d'ammoniaque.

Il est facile d'expliquer le dégagement de l'ammoniaque dans l'opération précédente, en faisant observer que les sels employés pour la préparation du sesquicarbonate d'ammoniaque sont neutres, tandis que ce dernier sel contient un équivalent et demi d'acide carbonique pour un seul équivalent d'ammoniaque.

Le sesquicarbonate d'ammoniaque, ayant pour formule  $3\text{CO}_2, 2(\text{AzH}_3, \text{HO})$ , peut être considéré comme une combinaison de carbonate neutre et de bicarbonate d'ammoniaque. En effet,

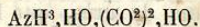


L'action de l'eau sur le sesquicarbonate d'ammoniaque semble confirmer cette manière de voir. Lorsqu'on le traite, en effet, par de petites quantités d'eau froide, le carbonate neutre se dissout, tandis qu'il reste des cristaux grenus de bicarbonate d'ammoniaque. Le sesquicarbonate d'ammoniaque, conservé dans des vases mal fermés, perd de l'ammoniaque et du carbonate neutre d'ammoniaque et se transforme lentement en bicarbonate.

La réaction du sesquicarbonate d'ammoniaque est fortement alcaline; sa saveur est caustique et piquante, il exhale une odeur ammoniacale très-prononcée. Il cristallise avec 5 équivalents d'eau à une température voisine de zéro; on l'obtient sous la forme de gros octaèdres transparents à base rhombe. Il existe donc deux états d'hydratation du sesquicarbonate d'ammoniaque; nous avons vu, en effet, que le sel obtenu par la voie sèche ne renferme que 2 équivalents d'eau.

La chaleur décompose le sesquicarbonate d'ammoniaque en acide carbonique et en deux sels ammoniacaux de composition et de volatilité différentes (M. H. Rose).

(\*) BICARBONATE D'AMMONIAQUE.



Ce sel existe sous trois états d'hydratation.

Le sel ordinaire,  $(2\text{CO}^2, \text{AzH}^3, \text{HO}), \text{HO}$ , se prépare en faisant arriver de l'acide carbonique en excès dans de l'ammoniaque liquide ou dans une dissolution concentrée de sesquicarbonate du commerce. On l'obtient encore avec facilité en lavant le sesquicarbonate d'ammoniaque, préalablement pulvérisé, avec de l'alcool à 90 centièmes, qui dissout le carbonate neutre et laisse pour résidu le bicarbonate. L'eau froide donnerait le même résultat, mais elle dissoudrait une quantité considérable de bicarbonate.

Le bicarbonate d'ammoniaque est isomorphe avec le bicarbonate de potasse. Il répand à l'air une légère odeur ammoniacale, et se volatilise lentement sans perdre sa transparence. Il est soluble dans 8 fois son poids d'eau froide : l'eau bouillante l'altère et en sépare de l'acide carbonique.

**Usages des carbonates d'ammoniaque.** — Les carbonates ammoniacaux sont employés comme réactifs dans les laboratoires ; en médecine, on se sert du sel volatil d'Angleterre (sesquicarbonate) comme d'un excitant très-énergique.

On emploie les carbonates d'ammoniaque bruts pour la fabrication des autres sels ammoniacaux.

(\*) PHOSPHATE NEUTRE D'AMMONIAQUE.  $(\text{AzH}^3)^2, (\text{HO})^2, \text{HO}, \text{PhO}^5.$

Le phosphate neutre d'ammoniaque est incolore, inodore ; il cristallise en prismes à quatre pans.

Il verdit le sirop de violettes, se décompose sous l'influence de la chaleur, perd toute son ammoniaque et les deux tiers de l'eau qu'il contient, et laisse un résidu d'acide métaphosphorique  $\text{PhO}^5, \text{HO}$ .

Il est soluble dans 4 parties d'eau froide et dans une quantité beaucoup moins considérable d'eau bouillante ; à la température de l'ébullition, il se transforme peu à peu en phosphate acide d'ammoniaque.

**Préparation.** — On prépare le phosphate neutre d'ammoniaque comme les phosphates neutres de soude et de potasse, en versant dans une dissolution de phosphate acide de chaux un léger excès d'ammoniaque liquide ; il se précipite un phosphate de chaux insoluble, et le phosphate neutre d'ammoniaque reste dans la dissolution ; ce sel cristallise quand on fait évaporer la liqueur ; mais la dissolution devenant acide par l'évaporation, il faut, au moment de la cristallisation, verser de l'ammoniaque dans la liqueur, de manière à la rendre légèrement alcaline.

**Usages des phosphates d'ammoniaque.** — Ces sels servent à préparer l'acide métaphosphorique. Pour obtenir cet acide, il suffit de maintenir pendant quelque temps au rouge le phosphate neutre ou le biphosphate d'ammoniaque. Comme le résidu retient toujours un excès d'ammoniaque, on y ajoute un peu d'acide azotique, et on le calcine de nouveau.

En imprégnant les étoffes d'une dissolution de phosphates ammoniacaux, on peut les rendre moins combustibles. Le sel ammoniacal se décompose par l'action de la chaleur ; l'acide métaphosphorique qui se produit recouvre le tissu d'un enduit vitreux et le préserve du contact de l'air. Dans ces conditions, le tissu se carbonise, mais sans donner de flamme, et ne peut par conséquent propager l'incendie. Le borate d'ammoniaque et tous les sels facilement fusibles produiraient sans doute des effets analogues (Gay-Lussac).

PHOSPHATE AMMONIACO-SODIQUE.  $(\text{NaO}, \text{HO}, \text{AzH}^3, \text{HO}, \text{PhO}^5, 8\text{HO}) (1).$

Ce sel est connu sous le nom de *sel de phosphore, sel fusible de l'urine, sel microcosmique*. Il existe en quantité assez considérable dans l'urine, d'où il se dépose par l'évaporation.

Lorsqu'on le chauffe au rouge, il laisse pour résidu du métaphosphate de soude. Cette décomposition fait employer le phosphate ammoniaco-sodique comme fondant dans les essais au chalumeau.

On le prépare en faisant dissoudre à chaud dans 2 parties d'eau 6 ou 7 parties de phosphate de soude cristallisé et 1 partie de sel ammoniac ; la dissolution laisse déposer par le refroidissement de gros cristaux transparents ; les eaux mères contiennent du chlorure de sodium.

On prépare encore ce sel double en unissant directement, par la voie humide, le phosphate de soude au phosphate d'ammoniaque.

Ce sel, exposé à l'air, s'effleurit en perdant à la fois de l'eau et de l'ammoniaque.

LITHIUM. Li.

Équiv. = 81,25 ou 6,50.

En 1817, Arfwedson fit la découverte d'un nouvel oxyde alcalin, la *lithine*, existant dans quelques minéraux très-rares provenant de mines de fer d'Utoë, tels que la *pétalite*, le *spodumène*, la *tourmaline apyre*. On l'a rencontrée depuis dans la *lépidolithe*

(1) On remarquera que ce sel double contient de l'eau sous trois formes différentes : le premier équivalent d'eau joue le rôle de base ; le second équivalent d'eau est celui qui se trouve dans tout sel ammoniacal formé par un oxacide, et les huit équivalents d'eau qui sont placés après l'acide phosphorique, représentent de l'eau de cristallisation.