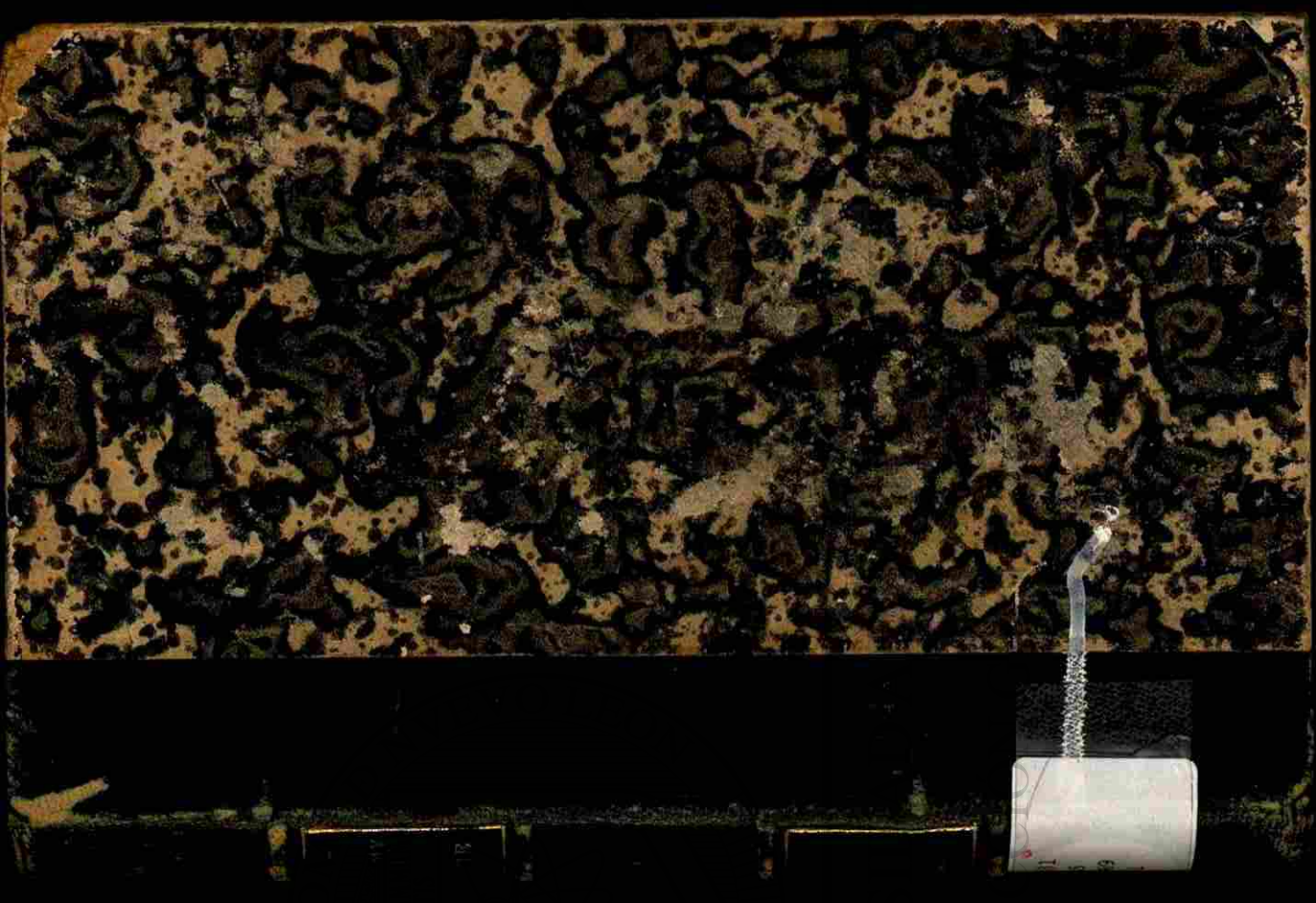

PELOUZE
ET FREMY
—
CHIMIE

1

QD31
P45
1869
t.1

Propietas est Emanuelis Dávila.

Hoc liber á me pertinet

ABRÉGÉ

DE CHIMIE

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON
ALERE FLAMMAM VERITATIS

CORBEIL. — Typ. et stér. de CRÉTÉ.

ABRÉGÉ
DE CHIMIE

PAR MM.

J. PELOUZE ET E. FREMY

Membres de l'Institut

UNIVERSIDAD DE NUEVO LEON
FACULTAD DE MEDICINA
BIBLIOTECA

SIXIÈME ÉDITION

REVUE ET CORRIGÉE

I

Généralités — Métalloïdes

UANL
FACULTAD DE MEDICINA
BIBLIOTECA
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN ®
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS
BIBLIOTECA
FAC. DE MED. U. A. N. L.

PARIS

VICTOR MASSON ET FILS

PLACE DE L'ÉCOLE-DE-MÉDECINE

MDCCCLXIX

QD31
P45
1969

COLEGIO CIVIL
PREPARATORIA No. 2

COURS ÉLÉMENTAIRE DE CHIMIE

SECRETARIA

NOTIONS PRÉLIMINAIRES

Phénomènes physiques et chimiques. — On donne le nom de *corps* à toute partie limitée et impénétrable de l'espace.

Lorsque les différents corps agissent les uns sur les autres, ils produisent des phénomènes très-variés, les uns temporaires, les autres permanents; les premiers sont désignés sous le nom de *phénomènes physiques*, les autres sont les *phénomènes chimiques*.

Les *phénomènes physiques* sont caractérisés par des modifications passagères que subissent les corps, sans que leur constitution intime soit changée. Ainsi un bâton de résine que l'on frotte attire les corps légers : le frottement a communiqué à la résine une propriété nouvelle, mais ne lui a fait éprouver aucune altération ; il a donné lieu à un *phénomène physique*.

Les *phénomènes chimiques*, au contraire, sont caractérisés par des altérations profondes dans la constitution des corps; leur poids est changé, ainsi que leurs principales propriétés.

Si une lame de fer reste exposée à l'air humide, elle se ternit, se couvre de *rouille*, son poids augmente notablement; le fer, s'unissant à l'oxygène et à l'eau contenus dans l'air, perd la plupart de ses propriétés : il y a là un changement profond et durable, une altération essentielle du fer qui constitue un *phénomène chimique*.

Lorsque plusieurs corps sont mis en présence, on observe le plus souvent un ensemble de phénomènes qui sont à la fois physiques et chimiques.

Ainsi le phosphore brûlant dans l'oxygène se change en une matière blanche, pulvérulente, très-acide et très-avide d'eau qu'on appelle *acide phosphorique*; cette transformation est accompagnée d'un grand dégagement de chaleur et de lumière.

Le chimiste s'occupe de l'acide phosphorique, examine ses

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

mine-t-elle souvent la fusion et même la volatilisation des corps solides.

On donne le nom d'*affinité* à la force qui réunit les molécules de plusieurs corps simples pour constituer la molécule d'un corps composé. Ainsi l'oxygène et le mercure sont unis en vertu de leur affinité mutuelle dans la molécule d'oxyde de mercure.

C'est aussi l'*affinité* qui détermine l'union de deux corps composés pour former une combinaison plus complexe : l'acide azotique, par exemple, a de l'*affinité* pour la potasse et s'unit avec elle pour former le composé appelé *nitre* ou *azotate de potasse*.

Certaines causes qui tendent à détruire la cohésion, telles que la chaleur, la dissolution dans un liquide, tendent généralement à augmenter l'affinité ; aussi un grand nombre de corps ne peuvent-ils s'unir que sous l'influence de la chaleur ou des dissolvants. Toutefois, un grand nombre de causes peuvent influer sur l'affinité ; parmi ces causes, citons la chaleur qui détruit un grand nombre de composés ; elle peut même, quand son intensité augmente, séparer les corps qu'elle a d'abord réunis.

Différents états des corps. — Les corps se présentent sous trois états différents : ils sont *solides*, *liquides* ou *gazeux*.

Un très-grand nombre de corps peuvent affecter ces trois états : tels sont l'eau, l'acide carbonique, l'acide acétique, le soufre, etc.

D'autres, comme le platine parmi les métaux, et la cire parmi les corps organiques, ne sont connus qu'à l'état solide ou à l'état liquide. Certains liquides, comme l'alcool, le sulfure de carbone, prennent facilement l'état gazeux, mais restent liquides aux plus basses températures.

Quelques corps, comme la chaux, le carbone, etc., ne commencent à entrer en fusion qu'à une température extrêmement élevée. D'autres, enfin, appelés *gaz permanents*, ne sont connus jusqu'à présent qu'à l'état gazeux. Il existe cinq gaz permanents, qui sont l'oxygène, l'hydrogène, l'azote, le deutoxyde d'azote et l'oxyde de carbone.

La chaleur, le froid, la compression, les dissolvants, sont souvent employés pour modifier l'état d'agrégation des corps.

C'est par la compression ou le froid, le plus souvent par ces deux moyens réunis, qu'on est parvenu à liquéfier la plupart des gaz. On peut même solidifier un gaz qui est devenu liquide sous une forte pression : dans ce but, on diminue la pression à laquelle ce gaz est soumis ; une partie reprend l'état gazeux en enlevant une grande quantité de chaleur latente à l'autre partie qui se solidifie, lorsque la température s'est suffisamment abaissée.

Combinaison, mélange. — La *combinaison chimique* est caractérisée par une modification profonde des corps qui se combinent, par le changement de leur odeur, de leur couleur, de leur saveur, etc ; enfin par l'homogénéité complète de la masse produite par la combinaison. Elle est ordinairement accompagnée d'un changement de température, d'une émission de lumière ou d'un dégagement d'électricité. Ainsi, lorsqu'on chauffe un mélange de cuivre et de soufre, la chaleur déterminant aussitôt l'action de l'affinité du soufre pour le cuivre, on observe un vif dégagement de chaleur et de lumière ; il se forme un corps noir homogène, le *sulfure de cuivre*, qui diffère essentiellement et du soufre et du cuivre. Dans ce cas, une combinaison chimique s'est opérée.

Dans le *mélange*, au contraire, les corps n'éprouvent pas de modification sensible, point de changement de température, et ne dégagent pas de lumière. Si le mélange est formé de matières solides, on y distingue des particules différentes au moyen du microscope ou même à l'œil nu ; et à l'aide de procédés mécaniques, tels que l'agitation dans un liquide et la *décantation* rapide du liquide, ou par l'emploi de certains dissolvants, on peut toujours opérer entre les différents corps une séparation qui sert à caractériser le *mélange*.

NOMENCLATURE

NOMENCLATURE DES CORPS SIMPLES

Le nombre des corps simples connus jusqu'à présent est de *soixante-quatre*.

Les noms de plusieurs corps simples ont été tirés de quelqu'une de leurs propriétés essentielles. Le mot *chlore*, par exemple, rappelle la couleur verdâtre de ce gaz ; le mot *brôme*, l'odeur fétide de ce corps.

On divise souvent les corps simples en deux classes : *Métalloïdes* et *Métaux*.

Cette distinction n'est pas rigoureuse. Ainsi l'arsenic pourrait être placé indifféremment parmi les métaux ou parmi les métalloïdes, et certains métaux, tels que l'antimoine ou l'osmium, présentent de l'analogie avec les métalloïdes. Nous adopterons cependant cette division, parce qu'elle a pour elle l'assentiment d'un grand nombre de chimistes, et qu'elle offre d'ailleurs un secours utile pour l'étude des corps simples.

Les métaux se distinguent des métalloïdes par la propriété essentielle de former des *bases* en s'unissant à l'oxygène ; tandis que les métalloïdes, en se combinant avec ce gaz, ne produisent

mine-t-elle souvent la fusion et même la volatilisation des corps solides.

On donne le nom d'*affinité* à la force qui réunit les molécules de plusieurs corps simples pour constituer la molécule d'un corps composé. Ainsi l'oxygène et le mercure sont unis en vertu de leur affinité mutuelle dans la molécule d'oxyde de mercure.

C'est aussi l'*affinité* qui détermine l'union de deux corps composés pour former une combinaison plus complexe : l'acide azotique, par exemple, a de l'*affinité* pour la potasse et s'unit avec elle pour former le composé appelé *nitre* ou *azotate de potasse*.

Certaines causes qui tendent à détruire la cohésion, telles que la chaleur, la dissolution dans un liquide, tendent généralement à augmenter l'affinité ; aussi un grand nombre de corps ne peuvent-ils s'unir que sous l'influence de la chaleur ou des dissolvants. Toutefois, un grand nombre de causes peuvent influer sur l'affinité ; parmi ces causes, citons la chaleur qui détruit un grand nombre de composés ; elle peut même, quand son intensité augmente, séparer les corps qu'elle a d'abord réunis.

Différents états des corps. — Les corps se présentent sous trois états différents : ils sont *solides*, *liquides* ou *gazeux*.

Un très-grand nombre de corps peuvent affecter ces trois états : tels sont l'eau, l'acide carbonique, l'acide acétique, le soufre, etc.

D'autres, comme le platine parmi les métaux, et la cire parmi les corps organiques, ne sont connus qu'à l'état solide ou à l'état liquide. Certains liquides, comme l'alcool, le sulfure de carbone, prennent facilement l'état gazeux, mais restent liquides aux plus basses températures.

Quelques corps, comme la chaux, le carbone, etc., ne commencent à entrer en fusion qu'à une température extrêmement élevée. D'autres, enfin, appelés *gaz permanents*, ne sont connus jusqu'à présent qu'à l'état gazeux. Il existe cinq gaz permanents, qui sont l'oxygène, l'hydrogène, l'azote, le deutoxyde d'azote et l'oxyde de carbone.

La chaleur, le froid, la compression, les dissolvants, sont souvent employés pour modifier l'état d'agrégation des corps.

C'est par la compression ou le froid, le plus souvent par ces deux moyens réunis, qu'on est parvenu à liquéfier la plupart des gaz. On peut même solidifier un gaz qui est devenu liquide sous une forte pression : dans ce but, on diminue la pression à laquelle ce gaz est soumis ; une partie reprend l'état gazeux en enlevant une grande quantité de chaleur latente à l'autre partie qui se solidifie, lorsque la température s'est suffisamment abaissée.

Combinaison, mélange. — La *combinaison chimique* est caractérisée par une modification profonde des corps qui se combinent, par le changement de leur odeur, de leur couleur, de leur saveur, etc ; enfin par l'homogénéité complète de la masse produite par la combinaison. Elle est ordinairement accompagnée d'un changement de température, d'une émission de lumière ou d'un dégagement d'électricité. Ainsi, lorsqu'on chauffe un mélange de cuivre et de soufre, la chaleur déterminant aussitôt l'action de l'affinité du soufre pour le cuivre, on observe un vif dégagement de chaleur et de lumière ; il se forme un corps noir homogène, le *sulfure de cuivre*, qui diffère essentiellement et du soufre et du cuivre. Dans ce cas, une combinaison chimique s'est opérée.

Dans le *mélange*, au contraire, les corps n'éprouvent pas de modification sensible, point de changement de température, et ne dégagent pas de lumière. Si le mélange est formé de matières solides, on y distingue des particules différentes au moyen du microscope ou même à l'œil nu ; et à l'aide de procédés mécaniques, tels que l'agitation dans un liquide et la *décantation* rapide du liquide, ou par l'emploi de certains dissolvants, on peut toujours opérer entre les différents corps une séparation qui sert à caractériser le *mélange*.

NOMENCLATURE

NOMENCLATURE DES CORPS SIMPLES

Le nombre des corps simples connus jusqu'à présent est de *soixante-quatre*.

Les noms de plusieurs corps simples ont été tirés de quelqu'une de leurs propriétés essentielles. Le mot *chlore*, par exemple, rappelle la couleur verdâtre de ce gaz ; le mot *brôme*, l'odeur fétide de ce corps.

On divise souvent les corps simples en deux classes : *Métalloïdes* et *Métaux*.

Cette distinction n'est pas rigoureuse. Ainsi l'arsenic pourrait être placé indifféremment parmi les métaux ou parmi les métalloïdes, et certains métaux, tels que l'antimoine ou l'osmium, présentent de l'analogie avec les métalloïdes. Nous adopterons cependant cette division, parce qu'elle a pour elle l'assentiment d'un grand nombre de chimistes, et qu'elle offre d'ailleurs un secours utile pour l'étude des corps simples.

Les métaux se distinguent des métalloïdes par la propriété essentielle de former des *bases* en s'unissant à l'oxygène ; tandis que les métalloïdes, en se combinant avec ce gaz, ne produisent

jamais que des composés neutres ou acides. On ne connaît aucune *base salifiable* qui résulte de la combinaison d'un métalloïde avec l'oxygène.

Liste des Métalloïdes et des Métaux par ordre alphabétique.

MÉTALLOÏDES.

Arsenic.	Carbone.	Iode.	Silicium.
Azote.	Chlore.	Oxygène.	Soufre.
Bore.	Fluor.	Phosphore.	Tellure.
Brôme.	Hydrogène.	Sélénium.	

MÉTAUX.

Aluminium.	Erbium.	Nickel.	Strontium.
Antimoine.	Étain.	Niobium.	Tantale.
Argent.	Fer.	Or.	Terbium.
Baryum.	Glucinium.	Osmium.	Thallium.
Bismuth.	Ilménium.	Palladium.	Thorium.
Cadmium.	Indium.	Pélopium.	Titane.
Calcium.	Iridium.	Platine.	Tungstène.
Cérium.	Lanthane.	Plomb.	Uranium.
Chrôme.	Lithium.	Potassium.	Vanadium.
Cobalt.	Magnésium.	Rhodium.	Yttrium.
Cœsium.	Manganèse.	Rubidium.	Zinc.
Cuivre.	Mercure.	Ruthénium.	Zirconium.
Didyme.	Molybdène.	Sodium.	

NOMENCLATURE DES CORPS COMPOSÉS

Le principe de la nomenclature chimique que l'on doit à Guyton de Morveau, Lavoisier, Berthollet et Fourcroy, consiste à désigner les corps composés par des noms indiquant leur composition, et quelquefois même leurs propriétés.

Pour former les noms des corps composés, on commence par mettre à part tous les *composés oxygénés*, c'est-à-dire tous ceux qui renferment de l'oxygène. Ces composés sont les plus nombreux, les plus importants et les plus répandus dans la nature ; leur nomenclature est fondée sur des règles toutes spéciales.

I. — COMPOSÉS OXYGÉNÉS.

On distingue les composés oxygénés en trois classes, les *acides*, les *bases* et les *corps neutres* ou *indifférents*. Les acides et les bases peuvent s'unir entre eux de manière à former des composés plus complexes appelés *sels* ; les sels eux-mêmes peuvent se combiner entre eux et constituer des *sels doubles*.

Les bases et les corps neutres sont souvent désignés collectivement sous le nom d'*oxydes*.

1° ACIDES.

La plupart des acides possèdent une saveur piquante et peuvent agir sur diverses matières colorantes, notamment sur le bleu de tournesol qu'ils font passer au rouge. On se sert fréquemment dans les laboratoires de teinture de tournesol ou de papier bleui avec cette même matière, pour reconnaître les acides. Mais certains acides n'ont pas de saveur et n'agissent pas sur le tournesol ; on les range parmi les acides parce qu'ils se combinent avec les bases, ce qui est la propriété caractéristique des acides.

Les *acides* sont produits par la combinaison d'un corps simple, métalloïde ou métal, avec l'oxygène ; leurs noms sont fixés d'après les règles suivantes :

Lorsqu'un corps simple se combine avec l'oxygène en une seule proportion pour former un acide, le nom de ce composé se forme du nom français, latin ou grec, qui désigne le corps simple, suivi de la terminaison *ique*.

EXEMPLE : L'acide formé par la combinaison du *silicium* avec l'*oxygène* se nomme *acide silicique*.

Quand un corps simple se combine avec l'oxygène en deux proportions pour former deux acides, celui qui contient le moins d'oxygène prend la terminaison *eux*, et le plus oxygéné conserve la terminaison *ique*.

EXEMPLE : Les deux acides formés par la combinaison de l'*arsenic* avec l'*oxygène* sont appelés *acide arsénieux*, *acide arsénique*.

Enfin, lorsqu'un corps simple se combine en quatre proportions avec l'oxygène pour former des acides, on place la préposition *hypo* avant le nom de chacun des deux acides terminés en *eux* ou en *ique*. Cette préposition indique toujours une quantité d'oxygène plus faible que celle qui est contenue dans l'acide terminé en *eux* ou en *ique* dont le nom n'est pas précédé de cette même préposition *hypo*.

EXEMPLE : Les acides formés de *chlore* et d'*oxygène* ont reçu les noms suivants :

Acide hypochloreux ;
Acide chloreux ;
Acide hypochlorique ;
Acide chlorique.

Dans ces composés, la proportion d'oxygène va en augmentant de l'acide hypochloreux à l'acide chlorique.

Il existe un acide plus oxygéné que l'acide chlorique ; on le

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
ALERE FLAMMAM VERITATIS
UANL
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

jamais que des composés neutres ou acides. On ne connaît aucune *base salifiable* qui résulte de la combinaison d'un métalloïde avec l'oxygène.

Liste des Métalloïdes et des Métaux par ordre alphabétique.

MÉTALLOÏDES.

Arsenic.	Carbone.	Iode.	Silicium.
Azote.	Chlore.	Oxygène.	Soufre.
Bore.	Fluor.	Phosphore.	Tellure.
Brôme.	Hydrogène.	Sélénium.	

MÉTAUX.

Aluminium.	Erbium.	Nickel.	Strontium.
Antimoine.	Étain.	Niobium.	Tantale.
Argent.	Fer.	Or.	Terbium.
Baryum.	Glucinium.	Osmium.	Thallium.
Bismuth.	Ilménium.	Palladium.	Thorium.
Cadmium.	Indium.	Pélopium.	Titane.
Calcium.	Iridium.	Platine.	Tungstène.
Cérium.	Lanthane.	Plomb.	Uranium.
Chrôme.	Lithium.	Potassium.	Vanadium.
Cobalt.	Magnésium.	Rhodium.	Yttrium.
Cœsium.	Manganèse.	Rubidium.	Zinc.
Cuivre.	Mercure.	Ruthénium.	Zirconium.
Didyme.	Molybdène.	Sodium.	

NOMENCLATURE DES CORPS COMPOSÉS

Le principe de la nomenclature chimique que l'on doit à Guyton de Morveau, Lavoisier, Berthollet et Fourcroy, consiste à désigner les corps composés par des noms indiquant leur composition, et quelquefois même leurs propriétés.

Pour former les noms des corps composés, on commence par mettre à part tous les *composés oxygénés*, c'est-à-dire tous ceux qui renferment de l'oxygène. Ces composés sont les plus nombreux, les plus importants et les plus répandus dans la nature ; leur nomenclature est fondée sur des règles toutes spéciales.

I. — COMPOSÉS OXYGÉNÉS.

On distingue les composés oxygénés en trois classes, les *acides*, les *bases* et les *corps neutres* ou *indifférents*. Les acides et les bases peuvent s'unir entre eux de manière à former des composés plus complexes appelés *sels* ; les sels eux-mêmes peuvent se combiner entre eux et constituer des *sels doubles*.

Les bases et les corps neutres sont souvent désignés collectivement sous le nom d'*oxydes*.

1° ACIDES.

La plupart des acides possèdent une saveur piquante et peuvent agir sur diverses matières colorantes, notamment sur le bleu de tournesol qu'ils font passer au rouge. On se sert fréquemment dans les laboratoires de teinture de tournesol ou de papier bleui avec cette même matière, pour reconnaître les acides. Mais certains acides n'ont pas de saveur et n'agissent pas sur le tournesol ; on les range parmi les acides parce qu'ils se combinent avec les bases, ce qui est la propriété caractéristique des acides.

Les *acides* sont produits par la combinaison d'un corps simple, métalloïde ou métal, avec l'oxygène ; leurs noms sont fixés d'après les règles suivantes :

Lorsqu'un corps simple se combine avec l'oxygène en une seule proportion pour former un acide, le nom de ce composé se forme du nom français, latin ou grec, qui désigne le corps simple, suivi de la terminaison *ique*.

EXEMPLE : L'acide formé par la combinaison du *silicium* avec l'*oxygène* se nomme *acide silicique*.

Quand un corps simple se combine avec l'oxygène en deux proportions pour former deux acides, celui qui contient le moins d'oxygène prend la terminaison *eux*, et le plus oxygéné conserve la terminaison *ique*.

EXEMPLE : Les deux acides formés par la combinaison de l'*arsenic* avec l'*oxygène* sont appelés *acide arsénieux*, *acide arsénique*.

Enfin, lorsqu'un corps simple se combine en quatre proportions avec l'oxygène pour former des acides, on place la préposition *hypo* avant le nom de chacun des deux acides terminés en *eux* ou en *ique*. Cette préposition indique toujours une quantité d'oxygène plus faible que celle qui est contenue dans l'acide terminé en *eux* ou en *ique* dont le nom n'est pas précédé de cette même préposition *hypo*.

EXEMPLE : Les acides formés de *chlore* et d'*oxygène* ont reçu les noms suivants :

Acide hypochloreux ;
Acide chloreux ;
Acide hypochlorique ;
Acide chlorique.

Dans ces composés, la proportion d'oxygène va en augmentant de l'acide hypochloreux à l'acide chlorique.

Il existe un acide plus oxygéné que l'acide chlorique ; on le

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
ALERE FLAMMAM VERITATIS
UANL
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

distingue de celui-ci, et l'on indique en même temps qu'il contient plus d'oxygène que l'acide chlorique pour la même quantité de chlore, en faisant précéder le mot *chlorique* de la préposition *hyper* ou, par abréviation, *per*. On le nomme *acide perchlorique* ou *acide hyperchlorique*.

Cette règle a été appliquée à d'autres acides, tels que l'*acide permanganique*.

2° BASES OU OXYDES.

Certaines bases énergiques, ou *alcalis*, la *potasse* ou *protoxyde de potassium*, par exemple, possèdent une saveur âcre, brûlante ou *caustique*, qui diffère complétement de la saveur des acides; de plus elles agissent sur certaines matières colorantes ; elles verdissent le sirop de violettes et ramènent au bleu le tournesol rougi par les acides. Ces propriétés servent souvent à reconnaître les bases ; mais un grand nombre de bases en sont privées ; on les classe parmi les bases, parce que l'on constate qu'elles peuvent s'unir aux acides, ce qui est le caractère essentiel des bases.

La nomenclature des bases est la même que celle des corps neutres.

3° CORPS NEUTRES OU INDIFFÉRENTS.

On donne ce nom aux composés oxygénés qui ne peuvent se combiner ni avec les acides, ni avec les bases. Les corps neutres n'ont pas de saveur et n'exercent aucune action sur les matières colorantes.

Pour former les noms des corps neutres et des bases, qu'on réunit souvent sous le nom commun d'*oxydes*, on a adopté les règles suivantes :

Lorsqu'un corps simple ne forme qu'un oxyde en se combinant avec l'oxygène, on désigne ce composé en énonçant le nom collectif *oxyde*, qu'on fait suivre du nom du corps simple précédé de la préposition *de* : ainsi la combinaison du *cadmium* avec l'*oxygène* se nomme *oxyde de cadmium*.

Si le corps simple peut s'unir en plusieurs proportions avec l'oxygène, on désigne les composés qui résultent de cette combinaison en faisant précéder le nom collectif *oxyde* des mots *proto*, *sesqui*, *deuto*, ou *bi*, *per*, etc., qui expriment des quantités d'oxygène progressivement croissantes. *Sesqui* signifie *une fois et demie*.

EXEMPLES : Protoxyde de manganèse, de fer, de cuivre, d'étain
Sesqui-oxyde de manganèse, de fer, de chrôme ;
Bi-oxyde de manganèse, de cuivre, de mercure ;
Protoxyde d'azote, deutoxyde d'azote.

On donne souvent le nom de *peroxyde* à celui des oxydes qui contient le plus d'oxygène et qui conserve encore les caractères génériques des oxydes. On dit : peroxyde de fer, peroxyde de manganèse.

Les derniers degrés d'oxydation d'un métal forment presque toujours de véritables acides. Tels sont les acides manganique et permanganique, les acides ferrique, antimonique, stannique, chromique, etc.

Les métalloïdes ne forment jamais de bases en s'unissant à l'oxygène.

Il existe certains oxydes contenant moins d'oxygène que les protoxydes ; on a nommé ces corps *sous-oxydes*.

Aux règles qui précèdent, il faut citer quelques exceptions consacrées par l'usage ; ainsi :

Le protoxyde d'hydrogène a continué à s'appeler			Eau.
—	de potassium	—	Potasse.
—	de sodium	—	Soude.
—	de calcium	—	Chaux.
Le sesquioxyde d'aluminium		—	Alumine.
L'acide silicique		—	Silice.

Sels.

Lorsqu'on fait agir un acide sur une base, on constate ordinairement que les propriétés de l'acide et de la base se neutralisent réciproquement : ainsi, l'acide, qui d'abord rougissait la teinture de tournesol, perd cette propriété à mesure qu'on le mélange avec la base : dans ce cas, l'acide et la base se combinent pour former un *sel*.

Un sel est donc la combinaison d'un acide et d'une base. Quand on décompose un sel par un courant électrique, l'acide se rend au pôle positif de la pile et la base au pôle négatif : c'est ce qu'on exprime en disant que l'acide est l'*élément électro-négatif* et la base l'*élément électro-positif*.

Pour nommer un sel, on doit avoir égard :
1° A la nature de l'acide ; 2° à la nature de la base ; 3° aux proportions suivant lesquelles l'acide et la base sont combinés.

Tout acide dont la terminaison est en *ique* formera des sels dont la terminaison sera en *ate*.

Tout acide dont la terminaison est en *eux* formera des sels dont la terminaison sera en *ite*.

Les nouveaux noms terminés en *ate* ou en *ite* seront suivis de la préposition *de* et du nom de l'oxyde qui entre dans le sel.

EXEMPLES : L'acide sulfurique et le protoxyde de fer donneront le sulfate de protoxyde de fer.

L'acide sulfureux et le protoxyde de fer donneront le sulfite de protoxyde de fer.

L'acide hyposulfurique et le protoxyde de fer donneront l'hyposulfate de protoxyde de fer.

L'acide hyposulfureux et le protoxyde de fer donneront l'hyposulfite de protoxyde de fer.

Il arrive souvent que, pour abréger les noms des sels, on supprime le mot oxyde : ainsi, le sel formé par la combinaison de l'acide sulfurique et de l'oxyde de plomb est appelé *sulfate de plomb* ; mais il faut bien se rappeler que les acides ne se combinent jamais avec les *métaux*, mais bien avec les *oxydes métalliques*.

Les corps acides et les corps basiques peuvent se *neutraliser* plus ou moins exactement et perdre plus ou moins complétement leur action sur les réactifs colorés.

Lorsque le sel est aussi rapproché que possible de l'état neutre, son nom est formé d'après les règles précédentes ; mais si la proportion de l'acide est plus grande que dans les sels neutres, on donne à ce sel le nom de *sel acide*. C'est ainsi que l'on nomme *sulfate acide de potasse* une combinaison d'acide sulfurique et de potasse qui rougit la teinture de tournesol.

Si la base est en excès, le nom générique du sel est précédé de la préposition *sous*. Ainsi on dit : *sous-acétate de plomb*, *sous-azotate de bismuth* ; les sous-sels sont aussi appelés *sels basiques*. Souvent même, dans la nomenclature des sels acides ou des sels basiques, on indique par le nom du sel les rapports suivant lesquels l'acide et la base se trouvent combinés : ainsi, la quantité d'acide étant supposée égale à 1 dans le sel neutre, pour nommer un sel acide on emploiera les mots *sesqui*, *bi*, *tri*, *quadri*, suivant que les quantités d'acide seront représentées par 1 1/2, 2, 3, 4, etc.

On dira donc un *sesquisulfate*, un *bisulfate*, un *trisulfate*, etc.

On suivra une règle analogue pour nommer les *sous-sels* : on joindra au nom du sel les mots *sesquibasique*, *bibasique*, *tribasique*, etc., suivant que les proportions de base relativement à celles qui entrent dans le sel neutre seront 1 1/2, 2, 3, etc. Ainsi on dira : *acétate de plomb tribasique*.

II. — COMPOSÉS BINAIRES

DONT L'OXYGÈNE N'EST PAS UN DES ÉLÉMENTS.

HYDRACIDES.

On donne le nom d'*hydracides* à des composés binaires acides formés par la combinaison de l'hydrogène avec un métalloïde.

Ces composés présentent les mêmes caractères généraux que les acides oxygénés, qu'on appelle par opposition *oxacides*.

Les noms de ces composés se forment du nom du corps simple, qui est quelquefois appelé *radical*, suivi de la terminaison *hydrique*.

Ainsi les hydracides produits par l'union de l'*hydrogène* avec le *chlore*, le *brôme*, l'*iode*, sont nommés *acides chlorhydrique*, *bromhydrique*, *iodhydrique*.

Il est à remarquer que l'hydrogène ne forme jamais qu'un seul hydracide avec le même radical.

Les noms actuels des hydracides ont été substitués aux noms plus anciens, tels que, *acides hydrochlorique*, *hydrobromique*, etc., afin de placer toujours en première ligne les noms des corps électro-négatifs, chlore, brôme, etc., d'après la convention généralement adoptée dans la nomenclature.

COMPOSÉS BINAIRES NON ACIDES.

Lorsqu'un métalloïde se combine avec un métal pour former un composé qui n'est ni acide ni basique, on nomme la combinaison en donnant au métalloïde la terminaison *ure*, qu'on fait suivre du nom du métal : ainsi les combinaisons du *soufre* ou du *chlore* avec le *fer* seront nommées *sulfure de fer*, *chlorure de fer*.

Cette nomenclature s'applique aussi aux composés binaires qui résultent de l'action d'un hydracide sur un oxyde : dans ce cas, le radical de l'hydracide prend la terminaison *ure*. Ainsi l'*acide chlorhydrique*, en réagissant sur l'*oxyde de fer*, produit du *chlorure de fer* et de l'eau ; l'*acide sulfhydrique* avec l'*oxyde de mercure* forme du *sulfure de mercure* et de l'eau.

Si le métalloïde se combine avec le métal en plusieurs proportions, on fait précéder le nom générique des prépositions *proto*, *sesqui*, *deuto*, ou *bi*, *trito* ou *tri*, *quadri*, *penta*, etc., *per*. Ainsi, pour nommer les différentes combinaisons du *potassium* avec le *soufre*, qui, pour une même quantité de métal, contiennent des quantités de soufre qui sont entre elles comme les nombres 1, 1 1/2, 2, 3, 4, 5, on dira : *protosulfure*, *sesquisulfure*, *bisulfure*, *trisulfure*, *quadrisulfure*, *pentasulfure de potassium*.

Certaines bases, comme l'ammoniaque, se combinent intégralement avec les hydracides pour former de véritables sels. Dans ce cas, le sel prend la terminaison *ate* ; ainsi, la combinaison de l'*acide chlorhydrique* avec l'*ammoniaque* se nomme *chlorhydrate d'ammoniaque*.

Quand deux métalloïdes se combinent entre eux, le nom du corps qui résulte de la combinaison se compose des noms des

deux corps simples, et l'on donne indifféremment à l'un ou à l'autre des métalloïdes la terminaison *ure*.

Toutefois, lorsque le soufre, le chlore, le brôme, l'iode, entrent dans la combinaison, c'est le nom de ces métalloïdes qui se termine en *ure*. Exemple : *sulfure d'arsenic*, *chlorure de phosphore*, etc. ; on ne dit pas : *arséniure de soufre*, *phosphure de chlore*. On convient en général de placer le premier le nom du corps électro-négatif, c'est-à-dire de celui qui se rend au pôle positif de la pile, quand on décompose la combinaison par un courant électrique.

On donne souvent aux combinaisons gazeuses que l'hydrogène forme avec plusieurs métalloïdes des noms qui font exception aux règles précédentes. Ainsi, on dit : *hydrogène sulfuré*, *phosphoré*, *arsénié*, *carboné*, au lieu de : *acide sulfhydrique*, *phosphure*, *arséniure*, *carbure d'hydrogène*.

(*) SULFACIDES, CHLORACIDES, ETC.

Certains sulfures ont la propriété de s'unir à d'autres sulfures pour produire des combinaisons qui peuvent être comparées aux sels. Le *sulfure de carbone* et le *persulfure d'arsenic*, par exemple, se combinent avec le *sulfure de potassium* ; les composés qui se forment dans ce cas portent le nom générique de *sulfosels*. Les sulfures qui jouent le rôle d'acides sont appelés *sulfacides* ; ceux qui jouent le rôle de bases portent le nom de *sulfobases*. Le sulfure de carbone et le persulfure d'arsenic, par exemple, sont des sulfacides, et on les appelle souvent *acide sulfocarbonique*, *acide sulfarsénique*. Ces noms terminés en *ique* présentent l'inconvénient de faire croire que ces sulfures contiennent de l'oxygène. Les combinaisons formées par ces sulfures avec le sulfure de potassium sont appelées *sulfocarbonate de potasse*, *sulfarséniate de potasse*. Il serait plus exact de dire : *sulfocarbonate de sulfure de potassium*, *sulfarséniate de sulfure de potassium*, ou, en abrégeant, *sulfocarbonate de potassium*, *sulfarséniate de potassium*.

Les chlorures, les bromures, les iodures, se combinent entre eux et forment des corps que l'on peut assimiler aux sels : l'un des composés binaires joue le rôle d'acide, et l'autre le rôle de base. Ainsi, le chlorure d'or, se combinant avec le chlorure de potassium, produit un composé analogue à un sel, que l'on nomme *chloro-aurate de potasse*. On devrait dire *chloro-aurate de chlorure de potassium*, ou, pour abréger, *chloro-aurate de potassium*.

ALLIAGES.

On donne le nom d'*alliages* aux combinaisons des métaux entre eux et souvent même aux mélanges des différents métaux.

Les alliages dont le mercure fait partie ont reçu le nom d'*amalgames*. Ainsi l'alliage de mercure et d'argent s'appelle *amalgame d'argent*.

ÉQUIVALENTS CHIMIQUES

Les équivalents chimiques sont des nombres qui servent à représenter d'une manière simple la composition des corps.

Pour indiquer les proportions des éléments qui entrent dans un corps composé, on donne souvent sa *composition en centièmes*, c'est-à-dire qu'on indique combien 100 parties en poids du corps renferment de chacun des éléments qui le composent.

On peut calculer aisément, au moyen d'une proportion, la composition en centièmes d'un corps, quand on a fait l'*analyse* de ce corps, en opérant sur un poids quelconque. Supposons qu'on ait trouvé, par une expérience directe, que 5 grammes d'eau contiennent $4^{gr},44$ d'oxygène et $0^{gr},56$ d'hydrogène ; pour calculer la quantité x d'oxygène contenue dans 100 parties d'eau, il suffit de poser la proportion suivante :

$$\frac{x}{100} = \frac{4,44}{5} ; \quad x = \frac{444}{5} = 88,88.$$

Pour avoir la quantité d'hydrogène, il suffit de retrancher de 100 le nombre précédent, ce qui donne $100 - 88,88 = 11,12$.

La composition en centièmes de l'eau sera donc représentée de la manière suivante :

Oxygène	88,88
Hydrogène	11,12
Eau	100,00

Au moyen des nombres précédents, on peut résoudre cette question : Quelle quantité y d'hydrogène faudrait-il combiner avec 100 parties en poids d'oxygène pour former de l'eau ?

$$\frac{y}{100} = \frac{11,12}{88,88} ; \quad y = \frac{1112}{88,88} = 12,50.$$

On peut donc exprimer la composition de l'eau par les nombres suivants :

Oxygène	100,00
Hydrogène	12,50
Eau	112,50

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN ® DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

deux corps simples, et l'on donne indifféremment à l'un ou à l'autre des métalloïdes la terminaison *ure*.

Toutefois, lorsque le soufre, le chlore, le brôme, l'iode, entrent dans la combinaison, c'est le nom de ces métalloïdes qui se termine en *ure*. Exemple : *sulfure d'arsenic*, *chlorure de phosphore*, etc. ; on ne dit pas : *arséniure de soufre*, *phosphure de chlore*. On convient en général de placer le premier le nom du corps électro-négatif, c'est-à-dire de celui qui se rend au pôle positif de la pile, quand on décompose la combinaison par un courant électrique.

On donne souvent aux combinaisons gazeuses que l'hydrogène forme avec plusieurs métalloïdes des noms qui font exception aux règles précédentes. Ainsi, on dit : *hydrogène sulfuré*, *phosphoré*, *arsénié*, *carboné*, au lieu de : *acide sulfhydrique*, *phosphure*, *arséniure*, *carbure d'hydrogène*.

(*) SULFACIDES, CHLORACIDES, ETC.

Certains sulfures ont la propriété de s'unir à d'autres sulfures pour produire des combinaisons qui peuvent être comparées aux sels. Le *sulfure de carbone* et le *persulfure d'arsenic*, par exemple, se combinent avec le *sulfure de potassium* ; les composés qui se forment dans ce cas portent le nom générique de *sulfosels*. Les sulfures qui jouent le rôle d'acides sont appelés *sulfacides* ; ceux qui jouent le rôle de bases portent le nom de *sulfobases*. Le sulfure de carbone et le persulfure d'arsenic, par exemple, sont des sulfacides, et on les appelle souvent *acide sulfocarbonique*, *acide sulfarsénique*. Ces noms terminés en *ique* présentent l'inconvénient de faire croire que ces sulfures contiennent de l'oxygène. Les combinaisons formées par ces sulfures avec le sulfure de potassium sont appelées *sulfocarbonate de potasse*, *sulfarséniate de potasse*. Il serait plus exact de dire : *sulfocarbonate de sulfure de potassium*, *sulfarséniate de sulfure de potassium*, ou, en abrégeant, *sulfocarbonate de potassium*, *sulfarséniate de potassium*.

Les chlorures, les bromures, les iodures, se combinent entre eux et forment des corps que l'on peut assimiler aux sels : l'un des composés binaires joue le rôle d'acide, et l'autre le rôle de base. Ainsi, le chlorure d'or, se combinant avec le chlorure de potassium, produit un composé analogue à un sel, que l'on nomme *chloro-aurate de potasse*. On devrait dire *chloro-aurate de chlorure de potassium*, ou, pour abréger, *chloro-aurate de potassium*.

ALLIAGES.

On donne le nom d'*alliages* aux combinaisons des métaux entre eux et souvent même aux mélanges des différents métaux.

Les alliages dont le mercure fait partie ont reçu le nom d'*amalgames*. Ainsi l'alliage de mercure et d'argent s'appelle *amalgame d'argent*.

ÉQUIVALENTS CHIMIQUES

Les équivalents chimiques sont des nombres qui servent à représenter d'une manière simple la composition des corps.

Pour indiquer les proportions des éléments qui entrent dans un corps composé, on donne souvent sa *composition en centièmes*, c'est-à-dire qu'on indique combien 100 parties en poids du corps renferment de chacun des éléments qui le composent.

On peut calculer aisément, au moyen d'une proportion, la composition en centièmes d'un corps, quand on a fait l'*analyse* de ce corps, en opérant sur un poids quelconque. Supposons qu'on ait trouvé, par une expérience directe, que 5 grammes d'eau contiennent $4^{gr},44$ d'oxygène et $0^{gr},56$ d'hydrogène ; pour calculer la quantité x d'oxygène contenue dans 100 parties d'eau, il suffit de poser la proportion suivante :

$$\frac{x}{100} = \frac{4,44}{5} ; \quad x = \frac{444}{5} = 88,88.$$

Pour avoir la quantité d'hydrogène, il suffit de retrancher de 100 le nombre précédent, ce qui donne $100 - 88,88 = 11,12$.

La composition en centièmes de l'eau sera donc représentée de la manière suivante :

Oxygène	88,88
Hydrogène	11,12
Eau	100,00

Au moyen des nombres précédents, on peut résoudre cette question : Quelle quantité y d'hydrogène faudrait-il combiner avec 100 parties en poids d'oxygène pour former de l'eau ?

$$\frac{y}{100} = \frac{11,12}{88,88} ; \quad y = \frac{1112}{88,88} = 12,50.$$

On peut donc exprimer la composition de l'eau par les nombres suivants :

Oxygène	100,00
Hydrogène	12,50
Eau	112,50

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN ® DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Ce nombre 12,50 représente ce que l'on est convenu d'appeler l'*équivalent de l'hydrogène*.

Si l'on effectue un calcul analogue au précédent sur les différents composés oxygénés autres que l'eau, on pourra calculer les équivalents des divers corps simples, d'après la définition suivante :

L'équivalent d'un corps simple est le nombre qui représente la quantité en poids de ce corps qui s'unit à 100 parties d'oxygène pour former la première combinaison de ce corps avec l'oxygène.

Connaissant la composition en centièmes des combinaisons non oxygénées, on peut se proposer d'exprimer la composition de ces mêmes combinaisons au moyen des équivalents. Ainsi, sachant que l'acide chlorhydrique est formé de :

Chlore	97,25
Hydrogène	2,75
Acide chlorhydrique	100,00

on calculera la quantité z de chlore qu'il faudrait combiner avec un équivalent ou 12,50 d'hydrogène pour former de l'acide chlorhydrique, au moyen de la proportion suivante :

$$\frac{z}{97,25} = \frac{12,50}{2,75}; \quad z = 443,20,$$

c'est-à-dire l'équivalent du chlore.

On trouve ainsi, que la quantité de chlore qui se combine avec un équivalent d'hydrogène pour former de l'acide chlorhydrique n'est autre chose que l'équivalent du chlore, calculé au moyen de la composition de l'acide hypochloreux, qui est la première combinaison oxygénée du chlore.

De même, un équivalent d'hydrogène se combinerait avec un équivalent de brôme, d'iode, de soufre, etc.

Pour chacun des corps simples on peut faire les mêmes observations que pour l'hydrogène ; de sorte que l'on est amené à la conclusion suivante :

Les équivalents chimiques représentent les quantités en poids des différents corps qui peuvent se remplacer mutuellement dans les combinaisons.

Un même composé peut contenir plusieurs équivalents d'un corps simple, mais en général le nombre des équivalents de chaque corps simple est un nombre entier.

On appelle *équivalents des corps composés* les quantités en poids de ces composés qui peuvent se remplacer mutuellement dans des combinaisons plus complexes.

NOTATION CHIMIQUE.

Berzelius a eu le premier l'idée d'indiquer le nombre des équivalents des différents corps qui entrent dans les composés chimiques par des formules où l'équivalent de chaque corps simple est représenté par un symbole : ainsi l'oxygène est représenté par O, le carbone par C, le chlore par Cl, le plomb par Pb, etc.

Lorsqu'un composé est formé par l'union de deux corps simples, et qu'il ne contient que 1 équivalent de chacun d'eux, sa formule se compose des deux symboles des corps simples qui le constituent : le protoxyde de fer, par exemple, aura pour formule FeO ; l'eau (protoxyde d'hydrogène) sera représentée par HO.

Ces formules FeO, HO, etc., ne représentent donc pas des produits, mais des sommes ; elles ont le même sens que Fe + O, H + O.

Si un corps simple entre pour plusieurs équivalents dans un composé, on indique le nombre de ces équivalents par un chiffre placé à la droite et en haut du symbole à la manière des exposants algébriques : ainsi la formule de l'acide sulfurique SO^3 indique que cet acide est formé de 1 équivalent de soufre et de 3 équivalents d'oxygène ; la formule Fe^2O^3 indique que le sesquioxyde de fer est formé de 2 équivalents de fer et de 3 équivalents d'oxygène. Il faut se rappeler que ces chiffres n'ont jamais le sens des exposants algébriques, mais bien celui des coefficients.

Un chiffre placé à gauche multiplie tous les équivalents placés à sa droite jusqu'au signe +, qui sert à réunir les formules des différents corps qu'on suppose mis en présence. Ainsi $2SO^3$ représente 2 équivalents d'acide sulfurique ; $2SO^3 + KO$ indique 2 équivalents d'acide sulfurique et un seul équivalent de potasse.

Quand il s'agit de représenter la combinaison de deux corps binaires, d'un acide avec une base, par exemple, on sépare la formule de l'acide de celle de la base par une virgule : ainsi le sulfate de potasse qui résulte de la combinaison de l'acide sulfurique SO^3 avec la potasse KO aura pour formule KO,SO^3 ; le bisulfate de potasse sera représenté par $KO,2SO^3$. La formule SO^3,HO indique la combinaison de 1 équivalent d'acide sulfurique avec 1 équivalent d'eau.

Pour représenter plusieurs équivalents d'un sel, on enferme quelquefois la formule du sel entre deux parenthèses, et un chiffre placé à la gauche de la parenthèse, ou à sa droite,

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN ® DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

comme un exposant algébrique, multiplie la formule du sel. Ainsi $2(KO,SO^3)$ ou $(KO,SO^3)^2$ représentent 2 équivalents de sulfate neutre de potasse; $2(KO,2SO^3)$ ou $(KO,2SO^3)^2$ représentent 2 équivalents de bisulfate de potasse.

Lorsqu'on veut indiquer par une formule que des corps sont mis en présence, ou qu'ils résultent d'une réaction, on sépare les formules de ces corps par le signe +.

Les formules suivantes : $Cu + S$;... $SO^3 + KO$;... $KO,SO^3 + Al^2O^3,3SO^3$; .. $Zn + SO^3,HO$, indiquent que l'on a mis en présence : 1° un équivalent de cuivre et un équivalent de soufre; 2° un équivalent d'acide sulfurique et un équivalent de potasse; 3° un équivalent de sulfate de potasse et un équivalent de sulfate d'alumine; 4° un équivalent de zinc et un équivalent d'acide sulfurique hydraté.

Les produits d'une réaction sont séparés par le signe = des corps que l'on a mis en présence, et l'on forme ainsi une *équation chimique*. Exemples :

Le soufre, en se combinant avec le cuivre, donne du sulfure de cuivre : $Cu + S = CuS$.

L'acide sulfurique, en se combinant avec la potasse, donne du sulfate de potasse : $SO^3 + KO = KO,SO^3$.

Le sulfate de potasse, en se combinant avec le sulfate d'alumine, forme de l'alun : $KO,SO^3 + Al^2O^3,3SO^3 = (KO,SO^3),(Al^2O^3,3SO^3)$.

Le zinc Zn, en présence de l'acide sulfurique hydraté SO^3,HO, donne de l'hydrogène H et du sulfate de zinc ZnO,SO^3; on représentera cette réaction par l'équation chimique suivante :

$$Zn + SO^3,HO = ZnO,SO^3 + H.$$

Pour évaluer les quantités pondérales des corps représentées par les formules chimiques, ou celles qui interviennent dans les réactions, il n'est pas absolument nécessaire de connaître la théorie des équivalents; il suffit de remplacer le symbole de chaque corps simple par le nombre qui lui correspond dans la table des équivalents. Quand on représente la décomposition de l'oxyde de mercure par la chaleur au moyen de l'équation suivante : $HgO = Hg + O$, on indique que 1350 parties d'oxyde de mercure donnent en se décomposant 1250 parties de mercure et 100 parties d'oxygène : en effet, on trouve dans la table des équivalents : $Hg = 1250$ et $O = 100$.

La formule $KO,ClO^5 = O^6 + KCl$, représentant la décomposition du chlorate de potasse par la chaleur, indique que : $1532^p,50$ de chlorate de potasse donnent en se décomposant 600 parties d'oxygène et $932^p,50$ de chlorure de potassium. En se reportant à la table des équivalents, on trouve en effet que

$$KO,ClO^5 = \begin{cases} 489,30 = K \\ 100,00 = O \\ 443,20 = Cl \\ 500,00 = O^5 \end{cases}$$
$$1532,50$$

et que :

$$O^6 = 600 \text{ et } KCl = \begin{cases} 489,30 = K \\ 443,20 = Cl \end{cases}$$
$$932,50$$

LOI DE WENZEL. — HISTOIRE DE LA THÉORIE.

La théorie des équivalents repose sur la connaissance des lois établies par divers chimistes, parmi lesquels il convient de citer d'une manière spéciale Wenzel et Richter, puis Dalton, Wollaston, Berzelius et Gay-Lussac.

Dans un ouvrage qu'il publia en 1777 sous le titre de *Théorie des affinités*, Wenzel établit la capacité de saturation relative des bases et des acides, et donna l'explication exacte de la conservation de la neutralité dans la double décomposition des sels. La loi qui porte le nom de ce célèbre chimiste est fondée sur les observations suivantes.

Pour saturer par différentes bases une quantité d'acide sulfurique constante et représentée par 500, et former ainsi des sels neutres aux réactifs colorés, on trouve qu'il faut employer des quantités de bases exprimées par les nombres suivants :

350 de chaux ;
258 de magnésie ;
387 de soude ;
589 de potasse ;
958 de baryte ;
1394 d'oxyde de plomb, etc.

D'un autre côté, en déterminant les poids des divers acides qui peuvent saturer la quantité de chaux indiquée dans le tableau ci-dessus, c'est-à-dire 350, on trouve :

675 d'acide azotique ;
400 d'acide sulfureux ;
500 d'acide sulfurique ;
900 d'acide hyposulfurique ;
275 d'acide carbonique ;
943 d'acide chlorique ;
1113 d'acide perchlorique, etc.

L'expérience prouve, en outre, que les quantités d'acide du second tableau neutralisent exactement les quantités de base que contient le premier.

Telle est l'observation par laquelle Wenzel est arrivé à démon-

trer qu'en neutralisant deux poids égaux d'une base par deux acides différents, et qu'en recommençant la même expérience avec les mêmes acides sur une autre base, les quantités d'acide employées dans les deux cas sont entre elles dans le même rapport.

Ainsi, supposons que deux acides étant représentés par A et B, il ait fallu 2 grammes de A pour saturer une quantité de base représentée par M, et 6 grammes de B pour saturer la même proportion de cette même base ; s'il faut 4 grammes de A pour saturer un certain poids N d'une autre base, on peut affirmer, en s'appuyant sur la loi de Wenzel et sans recourir à l'expérience, qu'il faudra 12 grammes de B pour saturer la même proportion de base N, parce que le rapport de 4 à 12 est le même que celui de 2 à 6.

La loi de Wenzel peut donc être énoncée de la manière suivante :

Si P, P′, P″, P‴... *représentent les poids d'une série de bases pouvant neutraliser un poids* Q *d'un certain acide ; si* Q′, Q″, Q‴.., *représentent les poids d'une série d'acides neutralisant un poids de base* P, *ces quantités d'acides* Q′, Q″, Q‴ *neutraliseront également les quantités de bases* P′, P″, P‴, etc.

On appréciera ici la justesse de l'expression *équivalents* appliquée aux quantités de bases et d'acides pouvant se remplacer mutuellement dans les combinaisons salines, puisque, d'un côté, 350 parties de chaux *équivalent* à 258 parties de magnésie et à 958 parties de baryte, etc. ; et, de l'autre, 500 parties d'acide sulfurique *équivalent* à 675 parties d'acide azotique, à 275 parties d'acide carbonique, à 943 parties d'acide chlorique ; c'est-à-dire que, dans une combinaison saline, et sans changer la neutralité du sel, 350 parties de chaux peuvent être remplacées par 258 parties de magnésie, 958 de baryte, comme aussi 500 parties d'acide sulfurique peuvent être remplacées par 675 parties d'acide azotique, 275 parties d'acide carbonique.

On peut maintenant s'expliquer pourquoi les sels conservent leur neutralité après s'être décomposés mutuellement ; cela tient évidemment à ce que les quantités d'acides propres à neutraliser un même poids d'une base neutralisent également un même poids de toute autre base.

Quand on verse du sulfate de soude dans de l'azotate de baryte jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité, la baryte prend la quantité d'acide sulfurique qui lui est nécessaire pour former un sel neutre, et la liqueur ne contient cependant ni acide azotique libre, ni soude libre, parce que *les quantités d'acides azotique et sulfurique qui neutralisent un même poids de baryte saturent aussi un même poids de soude.*

En exprimant par des nombres la composition de l'azotate de baryte et du sulfate de soude, on saisit mieux encore tout ce que la loi de Wenzel a de simple et en même temps d'important dans son application :

675 d'acide azotique + 958 de baryte = 1633 d'azotate de baryte ;
500 d'acide sulfuriq. + 387 de soude = 887 de sulfate de soude.

Puisque 675 et 500 représentent les quantités d'acides azotique et sulfurique qui peuvent former des sels neutres avec 958 de baryte, et que 500 d'acide sulfurique neutralisent 387 de soude, 675 parties d'acide azotique neutraliseront nécessairement la même quantité de soude, c'est-à-dire 387. Ainsi s'explique la neutralité des deux nouveaux sels qui se forment par la réaction de l'azotate de baryte sur le sulfate de soude.

(*) LOI DE RICHTER.

Vers 1792, Richter, chimiste de Berlin, confirma la *théorie des équivalents* établie par Wenzel, en examinant la précipitation des métaux les uns par les autres de leurs dissolutions salines.

Richter reconnut que dans cette précipitation les sels conservent leur neutralité, et que le métal plongé dans la dissolution se substitue simplement au métal contenu dans le sel.

Il résulte de ces observations de Richter que, pour les sels d'un *même genre*, c'est-à-dire pour tous les sels formés par un même acide, il existe un rapport constant entre la quantité d'acide et la quantité d'oxygène de la base.

Dans une certaine quantité de sulfate d'argent, si l'on désigne par 100 le poids de l'oxygène contenu dans l'oxyde d'argent, l'expérience prouve que le poids du sel est représenté par 1950 et celui de l'acide par 500 :

500	+	100	+	1350	=	1950
Acide sulfurique.		Oxygène.		Argent.		Sulfate d'argent.

Si l'on plonge une lame de cuivre décapée dans une dissolution de ce sel, tout l'argent s'en précipite à l'état métallique, tandis qu'une certaine quantité de cuivre entre en dissolution, sous la forme de sulfate de cuivre.

On reconnaît qu'il ne se dégage pas de gaz dans cette décomposition, qu'il ne reste pas d'acide sulfurique libre, et qu'il ne se précipite que de l'argent métallique.

On peut donc poser l'équation suivante :

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN ® DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Acide sulfurique. Oxygène. Argent. Cuivre. Argent. Sulfate de cuivre.

500 + 100 + 1350 + 396 = 1350 + 500 + 100 + 396

Sulfate d'argent.

On voit que dans le sulfate d'argent soumis à l'expérience et dans le sulfate de cuivre formé, le rapport de l'oxygène de l'oxyde à la quantité d'acide est resté le même.

Ce rapport est celui de 100 à 500.

Dans la réaction précédente, 1350 parties d'argent ont été remplacées par 396 de cuivre ; c'est un nombre qu'on peut déterminer en pesant la lame de cuivre avant et après l'expérience, retranchant du second résultat le poids de l'argent, qui est connu, et soustrayant cette différence du premier résultat. Il s'est formé :

500 + 100 + 396 = 996 de sulfate de cuivre.

Lorsqu'on introduit dans le sulfate le cuivre du cadmium, ce métal précipite le cuivre et produit du sulfate de cadmium. Il se fait encore, dans ce cas, une simple substitution d'un métal à un autre : l'acide sulfurique ne devient pas libre ; il ne se dégage pas d'oxygène : le sulfate de cadmium qui s'est formé peut donc être représenté par 500 + 100 + Cd. On constate dans ce nouveau sel le même rapport de 100 à 500 entre l'oxygène de l'oxyde et le poids total de l'acide. L'expérience nous apprenant que le poids du cadmium qui remplace le cuivre est 697, on peut représenter le nouveau sel par

500 + 100 + 697 = 1297 de sulfate de cadmium.

Enfin le sulfate de cadmium lui-même peut être décomposé par le zinc. Cette décomposition est aussi simple que les précédentes ; le cadmium se dépose, et il se forme du sulfate de zinc. Le seul élément séparé du sel étant le cadmium, on peut établir l'égalité suivante :

Cadmium. Zinc. Cadmium.

500 + 100 + 697 + 406 = 697 + 500 + 100 + 406

Sulfate de cadmium. Sulfate de zinc.

Dans le sulfate de zinc, le rapport de 100 à 500 entre l'oxygène de l'oxyde et le poids de l'acide se trouve donc vérifié de nouveau.

Les quantités pondérales des différents métaux qui peuvent se remplacer mutuellement dans les combinaisons salines représentent précisément les équivalents de ces métaux. Ainsi, les équivalents de l'argent, du cuivre, du cadmium, du zinc seront les nombres 1350, 396, 697, 406.

On a vu que, dans les sulfates, il existe un rapport constant entre l'oxygène de l'oxyde et le poids de l'acide ; cette loi s'étend aux autres genres de sels.

Ainsi l'azotate d'argent pourra être décomposé par le cuivre comme le sulfate d'argent ; l'azotate de cuivre sera décomposé par le cadmium, et l'azotate de cadmium le sera par le zinc. On constate dans ces différents azotates un rapport constant entre l'oxygène de la base et la quantité d'acide azotique, et ce rapport est celui de 100 à 675.

La loi de Richter s'étend à tous les genres de sels et peut être formulée ainsi :

Pour les sels d'un même genre, il existe un rapport constant entre la quantité d'acide et la quantité d'oxygène de la base.

Le tableau suivant donne quelques-uns de ces rapports, M étant l'équivalent d'un métal quelconque :

500 + 100 + M = un sulfate neutre ;
675 + 100 + M = un azotate neutre ;
275 + 100 + M = un carbonate neutre ;
450 + 100 + M = un oxalate neutre ;
943 + 100 + M = un chlorate neutre ;
1143 + 100 + M = un perchlorate neutre ;
2086 + 100 + M = un iodate neutre.

Si tous les métaux pouvaient se précipiter successivement de leurs dissolutions salines, les quantités de ces métaux qui se remplaceraient mutuellement feraient connaître leurs équivalents. Mais ces substitutions n'ayant lieu que pour un certain nombre de métaux, on a recours à d'autres méthodes pour fixer les équivalents de ceux des métaux qui ne se précipitent pas de leurs dissolutions salines.

(*) LOI DE BERZELIUS.

Richter établissait pour les sels d'un même genre un rapport constant entre l'acide et l'oxygène de la base, en se fondant sur ce que, dans la substitution d'un métal à un autre, la neutralité du sel n'est pas altérée.

La loi ne s'appuyait pas sur l'analyse des acides et des bases qui entrent dans les sels.

Berzelius, dans le cours de ses longues recherches, se proposant de dresser la table des équivalents de tous les corps simples, détermina le rapport qui existe, dans les sels, entre l'oxygène des bases et l'oxygène des acides. Il soumit toutes les bases et tous

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN ® DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

les acides à une série d'analyses pour évaluer les quantités d'oxygène que ces composés contiennent et découvrit la loi suivante, qui porte le nom de cet illustre chimiste :

Dans les sels, il existe toujours un rapport simple entre l'oxygène de l'oxyde et l'oxygène de l'acide.

Dans les sulfates neutres, le rapport de l'oxygène de la base à l'oxygène de l'acide est	1 : 3
Dans les azotates, il est	1 : 5
Dans les carbonates	1 : 2
Dans les oxalates	1 : 3
Dans les chlorates	1 : 5
Dans les perchlorates	1 : 7
Dans les iodates	1 : 5
Dans les periodates	1 : 7
Dans les bromates	1 : 5
Dans les acétates	1 : 3
Dans les azotites	1 : 3

L'expression de cette loi se retrouve dans l'écriture symbolique imaginée par cet illustre chimiste.

Si 2 équivalents d'un corps simple entrent dans une combinaison, on les représente par le symbole de ce corps sur lequel on place une barre. Ainsi Fe représente un double équivalent de fer.

Dans une combinaison oxygénée, le nombre des équivalents d'oxygène est marqué par un nombre égal de points que l'on place au-dessus du symbole du corps combiné avec l'oxygène. Ainsi les formules : $\ddot{S}$, $\ddot{Fe}$ $\ddot{S}$,... correspondent à nos formules : SO^3, Fe^2O^3, S^2O^5...

Dans les combinaisons sulfurées, les équivalents de soufre sont représentés par des virgules. Ainsi le sulfure de potassium KS et le sulfure de carbone CS^2 s'écriront $\dot{K}$ et $\ddot{C}$; et la combinaison de ces deux sulfures KS,CS^2 sera représentée de cette manière : $\dot{K}\ddot{C}$.

LOI DE DALTON. — PROPORTIONS MULTIPLES.

Vers l'année 1807, Dalton, chimiste anglais, publia un ouvrage ayant pour titre : *Nouveau Système de philosophie chimique*, dans lequel il exposa une théorie complète des proportions chimiques.

Il établit dans cet ouvrage la loi des *proportions multiples*, qui peut être formulée ainsi :

Lorsque deux corps se combinent en plusieurs proportions, si l'un d'eux est considéré sous le même poids dans les divers composés, les quantités pondérales de l'autre sont entre elles en rapport simple.

En représentant le premier corps par A et le second par B, les autres composés formés par les deux mêmes corps seront exprimés par A + 2B, A + 3B, A + 4B, etc.

EXPÉRIENCES DE WOLLASTON.

La théorie de Dalton fut bientôt confirmée par les expériences d'un autre chimiste anglais, Wollaston, qui analysa très-exactement les différentes combinaisons que l'acide oxalique forme avec la potasse.

Wollaston démontra que, dans ces sels, les quantités d'acide qui s'unissent à une quantité constante de potasse, sont entre elles comme les nombres 1, 2, 4.

Il prouva également que, dans les deux combinaisons que l'acide sulfurique forme avec la potasse, les quantités d'acide sont entre elles comme les nombres 1 et 2.

La loi des proportions multiples s'étend à toutes les classes de combinaisons : les oxydes, les sulfures, les chlorures, etc., offrent de nombreuses vérifications des règles posées par Dalton, quand on les soumet à l'analyse.

LOI DE GAY-LUSSAC.

Gay-Lussac a démontré que *les gaz se combinent toujours de telle sorte que leurs volumes se trouvent en rapport simple*, et que si le produit de la combinaison est gazeux ou volatil, il existe aussi un rapport simple entre son volume à l'état gazeux, et celui qu'occupaient les gaz avant leur combinaison.

Il est évident que les volumes qu'on veut comparer doivent toujours être ramenés par le calcul aux mêmes conditions de température et de pression.

Nous donnons ici quelques applications de la loi de Gay-Lussac :

2 vol. d'azote et 1 vol. d'oxygène = 2 vol. de protoxyde d'azote ;
2 vol. d'azote et 2 vol. d'oxygène = 4 vol. de bi-oxyde d'azote ;
2 vol. d'azote et 4 vol. d'oxygène = 4 vol. d'acide hypo-azotique ;
2 vol. d'hydrog. et 1 vol. d'oxyg. = 2 vol. de vapeur aqueuse ;
6 vol. d'hydrog. et 2 vol. d'azote = 4 vol. d'ammoniaque ;
2 vol. d'hydr. et 2 vol. de chlore = 4 vol. d'acide chlorhydrique ;
2 vol. d'hydr. et 2 vol. vap. d'iode = 4 vol. d'acide iodhydrique ;
2 vol. de chlore et 1 vol. d'oxyg. = 2 vol. d'acide hypochloreux ;
2 vol. de chlore et 4 vol. d'oxyg. = 4 vol. d'acide hypochlorique.

Les gaz en s'unissant ne produisent jamais un composé dont le volume soit plus considérable que la somme de leurs volumes.

Des rapports aussi simples que ceux indiqués dans le tableau

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN ® DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

ci-dessus s'observent dans le plus grand nombre des cas où les gaz et les vapeurs se combinent; toutefois, la loi de Gay-Lussac présente quelques exceptions qui, du reste, sont en petit nombre et ne diminuent en rien son importance dans les applications qu'on en peut faire à la détermination des équivalents chimiques.

LOI DE L'ISOMORPHISME.

On doit à M. Mitscherlich une loi qui est quelquefois d'un grand secours pour la détermination des équivalents : c'est la loi de l'*isomorphisme*.

Gay-Lussac avait reconnu que l'alun à base de potasse et l'alun à base d'ammoniaque cristallisent ensemble sans que la forme de leurs cristaux soit altérée, et qu'en portant alternativement un cristal d'alun dans l'une et dans l'autre des dissolutions de ces deux sels, le cristal continue à grossir sans éprouver de modification dans sa forme.

Beudant publia dans le même temps plusieurs observations constatant des phénomènes du même ordre.

M. Mitscherlich examina plus tard la composition et la forme cristalline d'un grand nombre de corps, et établit la loi de l'*isomorphisme*, qui peut être formulée ainsi :

Les corps isomorphes sont ceux qui cristallisent de la même manière et qui peuvent se remplacer dans un même cristal, sans en modifier la forme fondamentale, bien que les angles éprouvent quelquefois de légères altérations dans leurs valeurs.

Les composés isomorphes ont une composition chimique semblable, et sont en général formés du même nombre d'équivalents.

On comprendra maintenant comment la considération de l'isomorphisme peut servir à déterminer les équivalents de certains corps. Supposons, en effet, qu'il s'agisse de fixer la formule de l'alumine, c'est-à-dire de trouver le nombre d'équivalents d'oxygène et d'aluminium contenu dans cet oxyde.

L'alumine est isomorphe avec le sesqui-oxyde de fer, dont la formule, déterminée par d'autres considérations, est Fe^2O^3. On doit donc considérer ces deux oxydes comme présentant une composition analogue, et regarder l'alumine comme formée de 2 équivalents de métal et 3 équivalents d'oxygène ; aussi lui donne-t-on la formule Al^2O^3.

Il sera ensuite facile de déduire, par une simple proportion, l'équivalent de l'aluminium de l'analyse de l'alumine et de la formule précédente.

Dans l'alun ordinaire, qui est un sulfate double de potasse et d'alumine, on peut remplacer l'aluminium par du fer, du manganèse ou du chrôme, sans changer le rapport des éléments de ce sel ni sa forme cristalline, et l'on conclut que la constitution des aluns de fer, de manganèse, de chrôme, est la même. Si donc on connaît la formule de l'un des oxydes qui forment de l'alun en s'unissant à l'acide sulfurique et au sulfate de potasse, on en peut conclure que les formules des trois autres oxydes sont semblables. Aussi tous les chimistes s'accordent-ils à considérer les quatre oxydes précédents comme formés de 2 équivalents de métal et de 3 équivalents d'oxygène. Ces formules étant une fois établies, les analyses des oxydes permettent de calculer les équivalents des métaux qu'ils contiennent.

Toutefois, les corps qui affectent la même forme n'ont pas toujours une constitution semblable, et il existe quelques substances de composition différente qui cristallisent de la même manière. Ainsi l'azotate de potasse, l'azotate de chaux, le carbonate de chaux, présentent les mêmes formes cristallines.

Enfin certains corps peuvent, comme le carbonate de chaux, l'acide arsénieux, l'oxyde d'antimoine, etc., affecter deux formes incompatibles.

Il y a même des substances qui sont *polymorphes*, et qui cristallisent sous plusieurs formes : tel est l'oxyde de titane. Quelquefois on en tend aussi sous la dénomination de *polymorphisme*, la propriété que possède un corps d'affecter plusieurs états moléculaires différents, qu'il soit ou non cristallisé sous chacun de ces états. Le soufre serait alors le type du corps polymorphe.

L'équivalent de l'hydrogène étant le plus léger de tous les équivalents, on a proposé de le prendre pour terme de comparaison, au lieu de l'équivalent de l'oxygène, et de lui rapporter tous les autres équivalents.

Que l'on prenne pour unité l'équivalent de l'oxygène ou celui de l'hydrogène, il ne faut pas oublier que les nombres qui représentent les équivalents n'expriment que les rapports suivant lesquels les corps se combinent. Dans tous les cas, ces rapports resteront les mêmes, quelle que soit l'unité à laquelle les équivalents auront été rapportés.

Nous avons adopté, avec la plupart des chimistes, le nombre 100 pour l'équivalent de l'oxygène.

Le tableau suivant donne les équivalents de tous les corps simples.

En regard de chaque corps simple se trouvent : 1° son symbole ; 2° les formules et les noms des composés qui sont produits par la combinaison des corps simples avec l'oxygène.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

TABLEAU DES ÉQUIVALENTS

Oxygène O = 100.

Aluminium	Al.	Al^2O^3	Alumine.
Antimoine	Sb.	Sb^2O^3	Oxyde d'antimoine.
		Sb^2O^5	Acide antimonique.
Argent	Ag.	Ag^2O	Sous-oxyde d'argent.
		AgO	Protoxyde d'argent.
		AgO^2	Bi-oxyde d'argent.
Arsenic	As.	AsO^3	Acide arsénieux.
		AsO^5	Acide arsénique.
Azote	Az.	AzO	Protoxyde d'azote.
		AzO^2	Bi-oxyde d'azote.
		AzO^3	Acide azoteux.
		AzO^4	Acide hypo-azotique.
		AzO^5	Acide azotique.
Baryum	Ba.	BaO	Baryte.
		BaO^2	Bioxyde de baryum.
Bismuth	Bi.	BiO	Sous-oxyde de bismuth.
		Bi^2O^3	Oxyde de bismuth.
		Bi^2O^5	Acide bismuthique.
Bore	B.	BO^3	Acide borique.
Brôme	Br.	BrO	Acide hypobromeux.
		BrO^5	Acide bromique.
Cadmium	Cd.	CdO	Oxyde de cadmium.
Calcium	Ca.	CaO	Chaux.
		CaO^2	Bi-oxyde de calcium.
Carbone	C.	CO	Oxyde de carbone.
		CO^2	Acide carbonique.
Cérium	Ce.	CeO	Protoxyde de cérium.
		Ce^2O^3	Sesqui-oxyde de cérium.
		Ce^3O^4	Acide céroso-cérique.
Chlore	Cl.	ClO	Acide hypochloreux.
		ClO^3	Acide chloreux.
		ClO^4	Acide hypochlorique.
		ClO^5	Acide chlorique.
		ClO^7	Acide perchlorique.
Chrôme	Cr.	CrO	Protoxyde de chrôme.
		Cr^3O^4	Deutoxyde de chrôme.
		Cr^2O^3	Sesqui-oxyde de chrôme.
		CrO^2	Bi-oxyde de chrôme.
		CrO^3	Acide chromique.
		Cr^2O^7	Acide perchromique.
Cobalt	Cb.	CbO	Protoxyde de cobalt.
		Cb^2O^3	Sesqui-oxyde de cobalt.
		Cb^3O^5	Acide cobaltique.
Cœsium	Cs.	CsO	Oxyde de cœsium.
Columbium ou Tantale	Ta.	Ta^2O^3 (?)	Oxyde de tantale.
		TaO^2	Acide tantalique.
Cuivre	Cu.	Cu^2O	Protoxyde de cuivre.
		CuO	Bi-oxyde de cuivre.
		CuO^2	Peroxyde de cuivre.
		—	Acide cuivrique.

Didyme	Di.	—	—
Erbium	Er.	—	—
Étain	Su.	SnO	Protoxyde d'étain.
		Sn^5O^{10}	Acide métastannique.
		SnO^2	Acide stannique.
Fer	Fe.	FeO	Protoxyde de fer.
		Fe^3O^4	Oxyde magnétique.
		Fe^2O^3	Peroxyde de fer.
		FeO^3	Acide ferrique.
Fluor	Fl.	—	—
Glucinium	Gl.	Gl^2O^3	Glucine.
Hydrogène	H.	HO	Eau.
		HO^2	Bi-oxyde d'hydrogène.
Indium	In.	InO	Oxyde d'indium.
Iode	I.	IO^3	Acide iodeux.
		IO^4	Acide hypo-iodique.
		IO^5	Acide iodique.
		IO^7	Acide hepta-iodique.
Iridium	Ir.	IrO	Protoxyde d'iridium.
		Ir^2O^3	Sesqui-oxyde d'iridium.
		IrO^2	Bi-oxyde d'iridium.
		IrO^3	Acide iridique.
Lanthane	La.	LaO	Protoxyde de lanthane.
Lithium	Li.	LiO	Lithine.
Magnésium	Mg.	MgO	Magnésie.
Manganèse	Mn.	MnO	Protoxyde de manganèse.
		Mn^3O^4	Oxyde rouge de manganèse.
		Mn^2O^3	Sesqui-oxyde de manganèse.
		MnO^2	Bi-oxyde de manganèse.
		MnO^3	Acide manganique.
		Mn^2O^7	Acide permanganique.
Mercure	Hg.	Hg^2O	Protoxyde de mercure.
		HgO	Deutoxyde de mercure.
Molybdène	Mb.	MbO	Protoxyde de molybdène.
		MbO^2	Bi-oxyde de molybdène.
		MbO^3	Acide molybdique.
Nickel	Ni.	NiO	Protoxyde de nickel.
		Ni^2O^3	Sesqui-oxyde de nickel.
		—	Peroxyde de nickel.
Niobium	Nb.	Nb^2O^3	Acide hyponiobique.
		NbO^2	Acide niobique.
Or	Au.	Au^2O	Protoxyde d'or.
		Au^2O^3	Acide aurique.
Osmium	Os.	OsO	Protoxyde d'osmium.
		Os^2O^3	Sesqui-oxyde d'osmium.
		OsO^2	Bi-oxyde d'osmium.
		OsO^3	Acide osmieux.
		OsO^4	Acide osmique.
Palladium	Pd.	Pd^2O	Sous-oxyde de palladium.
		PdO	Protoxyde de palladium.
		PdO^2	Bi-oxyde de palladium.
Phosphore	Ph.	Ph^2O	Oxyde rouge de phosphore.
		PhO	Acide hypophosphoreux.
		PhO^3	Acide phosphoreux.
		PhO^5	Acide phosphorique.
Platine	Pt.	PtO	Protoxyde de platine.
		PtO^2	Bi-oxyde de platine.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Plomb	Pb.	Pb^2O	Sous-oxyde de plomb.
		PbO	Protoxyde de plomb.
		PbO^2	Acide plombique (oxyde puce de plomb).
Potassium	K.	K^2O	Sous-oxyde de potassium.
		KO	Potasse.
		KO^2	Peroxyde de potassium.
Rhodium	Rh.	RhO	Protoxyde de rhodium.
		Rh^2O^3	Sesqui-oxyde de rhodium.
		RhO^2	Bi-oxyde de rhodium.
		RhO^3	Acide rhodique.
Rubidium	Rb.	RbO	Oxyde de rubidium.
Ruthénium	Ru.	RuO	Protoxyde de ruthénium.
		Ru^2O^3	Sesqui-oxyde de ruthénium.
		RuO^2	Bi-oxyde de ruthénium.
		RuO^3	Acide ruthénique.
		RuO^4	Acide perruthénique.
Sélénium	Se.	SeO^2	Acide sélénieux.
		SeO^3	Acide sélénique.
Silicium	Si.	Si^2O^3	Protoxyde de silicium.
		SiO^3	Silice.
Sodium	Na.	Na^2O	Sous-oxyde de sodium.
		NaO	Soude.
		Na^2O^3	Sesqui-oxyde de sodium.
Soufre	S.	S^2O^2	Acide hyposulfureux.
		SO^2	Acide sulfureux.
		SO^3	Acide sulfurique.
		S^2O^5	Acide hyposulf. ou dithioniq.
		S^3O^5	Acide trithionique.
		S^4O^5	Acide tétrathionique.
		S^5O^5	Acide pentathionique.
Strontium	St.	StO	Strontiane.
		StO^2	Bi-oxyde de strontium.
Tellure	Te.	TeO^2	Acide tellureux.
		TeO^3	Acide tellurique.
Terbium	—	—	—
Thallium	Tl.	TlO	Protoxyde de thallium.
		TlO^3	Peroxyde de thallium.
Thorium	Th	ThO	Thorine.
Titane	Ti.	TiO	Protoxyde de titane.
		Ti^2O^3	Sesqui-oxyde de titane.
		TiO^2	Acide titanique.
Tungstène	Tu.	TuO^2	Oxyde de tungstène.
		TuO^3	Acide tungstique.
Uranium	U.	UO	Protoxyde d'uranium.
		U^2O^3	Peroxyde d'uranium.
Vanadium	Va.	VaO	Protoxyde de vanadium.
		VaO^2	Deutoxyde de vanadium.
		VaO^3	Acide vanadique.
Yttrium	Y.	YO	Yttria.
Zinc	Zn.	Zn^2O	Sous-oxyde de zinc.
		ZnO	Oxyde de zinc.
		ZnO^2	Bi-oxydé de zinc.
Zirconium	Zr.	Zr^2O^3	Zircone.

Les deux tableaux suivants contiennent les noms des corps

simples rangés par ordre alphabétique avec leurs symboles, et leurs équivalents rapportés à l'oxygène et à l'hydrogène.

TABLEAU DES ÉQUIVALENTS OU NOMBRES PROPORTIONNELS DES CORPS SIMPLES.

MÉTALLOIDES.

		Par rapport à l'oxygène = 100	Par rapport à l'hydrogène = 1
Arsenic	As	937,5	75
Azote	Az	175	14
Bore	Bo	136,2	10,89
Brome	Br	978,3	80
Carbone	C	75	6
Chlore	Cl	443,2	35,50
Fluor	Fl	239,2	19
Hydrogène	H	12,5	1
Iode	I	1578,2	127
Oxygène	O	100	8
Phosphore	Ph	400	31
Sélénium	Se	491	39,75
Silicium	Si	266,7	21
Soufre	S	200	16
Tellure	Te	806,5	64,50

MÉTAUX.

Aluminium	Al	175	13,75
Antimoine	Sb	751,9	120,60
Argent	Ag	1350	108
Barium	Ba	858,4	68,50
Bismuth	Bi	1330	106,43
Cadmium	Cd	696,8	56
Calcium	Ca	350	28
Cérium	Ce	590,8	47,25
Chrôme	Cr	325	26,28
Cobalt	Co	362,5	29,50
Cæsium	Cs	1550	124
Cuivre	Cu	395,6	31,73
Didyme	Di	»	»
Erbium	Er	»	»
Étain	Sn	737,5	59
Fer	Fe	350	28
Glucinium	Gl	87,1	6,96
Iridium	Ir	1233,2	98,50
Lanthane	La	588	48
Lithium	Li	80,4	7
Magnésium	Mg	150	12
Manganèse	Mn	344,7	27,50
Mercure	Hg	1250	100
Molybdène	Mo	599	48
Nickel	Ni	362,5	29,50
Niobium		»	»

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN ® DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

		Par rapport à l'oxygène = 100	Par rapport à l'hydrogène = 1
Or	Au	1227,8	98,20
Osmium	Os	1244,2	99,50
Palladium	Pd	665,2	53,25
Pélopium	Pe	»	»
Platine	Pt	1232	98,50
Plomb	Pb	1300	103,50
Potassium	K	490	39,14
Rhodium	Rh	652,1	52,16
Rubidium	Rb	213,5	85,41
Ruthénium	Ru	646	52,16
Sodium	Na	287,5	23,00
Strontium	St	548	43,84
Tantale	Ta	1213,6	92,29
Terbium	Te	»	»
Thallium	Tl	»	»
Thorium	Th	743,9	59,50
Titane	Ti	314,7	25,10
Tunsgtène	W	1150	92,00
Uranium	Ur	750	60,00
Vanadium	Vn	855,8	68,46
Yttrium	Y	402,3	32,18
Zinc	Zn	412,5	33
Zirconium	Zr	420	33,58

CRISTALLISATION DES CORPS

On dit qu'un corps est *cristallisé* quand il se présente sous une forme géométrique qui est toujours la même *dans des circonstances identiques*. Les corps qui n'affectent pas de forme géométrique sont appelés *amorphes*.

La plupart des substances connues peuvent cristalliser ; certains corps paraissent amorphes au premier aspect ; mais en examinant leur cassure à la loupe, ou au microscope, on reconnaît qu'ils sont formés d'un grand nombre de petits cristaux juxtaposés.

Un corps solide se trouve dans les circonstances convenables pour cristalliser quand il a perdu sa cohésion par une cause quelconque, et que, cette cause cessant d'agir, il repasse lentement à l'état solide. On réalise ces conditions par différents procédés dont nous ferons connaître les principaux.

CRISTALLISATION PAR FUSION.

VOIE SÈCHE.

On peut faire cristalliser un corps fusible en le portant à la température qui en détermine la fusion, et en le laissant refroidir très-lentement.

La surface du liquide, qui est en contact avec l'air, et les parties qui touchent les parois du vase où la fusion s'est opérée, se refroidissent plus rapidement ; il se produit ainsi une couche cristalline qui adhère aux parois du vase, et une croûte solide qui se forme à la partie supérieure du liquide, tandis que la partie centrale de la masse se maintient à l'état liquide.

On perce avec précaution la croûte supérieure, on fait écouler le liquide, et l'on trouve l'intérieur du vase tapissé de cristaux qui sont d'autant plus volumineux que le refroidissement s'est fait avec plus de lenteur, et qu'on a opéré sur une masse plus considérable.

Pendant le refroidissement, on doit abandonner le corps fondu dans un endroit où il se trouve à l'abri de toute vibration.

C'est ainsi que l'on fait cristalliser le soufre, le bismuth et un grand nombre de métaux et d'alliages.

CRISTALLISATION PAR VOLATILISATION.

VOIE SÈCHE.

Plusieurs corps solides et volatils peuvent cristalliser par volatilisation. Dans ce but, on les introduit dans une cornue de verre, de grès ou de porcelaine, selon leur degré de volatilité ; on fait communiquer la cornue avec un récipient convenablement refroidi, et on la porte à une température qui détermine la volatilisation du corps que l'on veut faire cristalliser. Les vapeurs, en se refroidissant, reprennent l'état solide, et donnent des cristaux qui se déposent dans le col de la cornue ou dans le récipient.

L'arsenic, certains chlorures métalliques, plusieurs sels de mercure, d'ammoniaque, l'acide benzoïque, le camphre, cristallisent par volatilisation.

CRISTALLISATION PAR DISSOLUTION.

VOIE HUMIDE.

On emploie deux méthodes distinctes pour faire cristalliser les corps au moyen de leurs dissolutions dans différents liquides.

1° *Par dissolution et évaporation.* Ce procédé consiste à évaporer la dissolution par l'action de la chaleur, ou bien spontanément, à l'air libre ou dans le vide, jusqu'à ce que le corps solide se dépose ; les cristaux obtenu sont d'autant plus beaux

		Par rapport à l'oxygène = 100	Par rapport à l'hydrogène = 1
Or	Au	1227,8	98,20
Osmium	Os	1244,2	99,50
Palladium	Pd	665,2	53,25
Pélopium	Pe	»	»
Platine	Pt	1232	98,50
Plomb	Pb	1300	103,50
Potassium	K	490	39,14
Rhodium	Rh	652,1	52,16
Rubidium	Rb	213,5	85,41
Ruthénium	Ru	646	52,16
Sodium	Na	287,5	23,00
Strontium	St	548	43,84
Tantale	Ta	1213,6	92,29
Terbium	Te	»	»
Thallium	Tl	»	»
Thorium	Th	743,9	59,50
Titane	Ti	314,7	25,10
Tunsgtène	W	1150	92,00
Uranium	Ur	750	60,00
Vanadium	Vn	855,8	68,46
Yttrium	Y	402,3	32,18
Zinc	Zn	412,5	33
Zirconium	Zr	420	33,58

CRISTALLISATION DES CORPS

On dit qu'un corps est *cristallisé* quand il se présente sous une forme géométrique qui est toujours la même *dans des circonstances identiques*. Les corps qui n'affectent pas de forme géométrique sont appelés *amorphes*.

La plupart des substances connues peuvent cristalliser ; certains corps paraissent amorphes au premier aspect ; mais en examinant leur cassure à la loupe, ou au microscope, on reconnaît qu'ils sont formés d'un grand nombre de petits cristaux juxtaposés.

Un corps solide se trouve dans les circonstances convenables pour cristalliser quand il a perdu sa cohésion par une cause quelconque, et que, cette cause cessant d'agir, il repasse lentement à l'état solide. On réalise ces conditions par différents procédés dont nous ferons connaître les principaux.

CRISTALLISATION PAR FUSION.

VOIE SÈCHE.

On peut faire cristalliser un corps fusible en le portant à la température qui en détermine la fusion, et en le laissant refroidir très-lentement.

La surface du liquide, qui est en contact avec l'air, et les parties qui touchent les parois du vase où la fusion s'est opérée, se refroidissent plus rapidement ; il se produit ainsi une couche cristalline qui adhère aux parois du vase, et une croûte solide qui se forme à la partie supérieure du liquide, tandis que la partie centrale de la masse se maintient à l'état liquide.

On perce avec précaution la croûte supérieure, on fait écouler le liquide, et l'on trouve l'intérieur du vase tapissé de cristaux qui sont d'autant plus volumineux que le refroidissement s'est fait avec plus de lenteur, et qu'on a opéré sur une masse plus considérable.

Pendant le refroidissement, on doit abandonner le corps fondu dans un endroit où il se trouve à l'abri de toute vibration.

C'est ainsi que l'on fait cristalliser le soufre, le bismuth et un grand nombre de métaux et d'alliages.

CRISTALLISATION PAR VOLATILISATION.

VOIE SÈCHE.

Plusieurs corps solides et volatils peuvent cristalliser par volatilisation. Dans ce but, on les introduit dans une cornue de verre, de grès ou de porcelaine, selon leur degré de volatilité ; on fait communiquer la cornue avec un récipient convenablement refroidi, et on la porte à une température qui détermine la volatilisation du corps que l'on veut faire cristalliser. Les vapeurs, en se refroidissant, reprennent l'état solide, et donnent des cristaux qui se déposent dans le col de la cornue ou dans le récipient.

L'arsenic, certains chlorures métalliques, plusieurs sels de mercure, d'ammoniaque, l'acide benzoïque, le camphre, cristallisent par volatilisation.

CRISTALLISATION PAR DISSOLUTION.

VOIE HUMIDE.

On emploie deux méthodes distinctes pour faire cristalliser les corps au moyen de leurs dissolutions dans différents liquides.

1° *Par dissolution et évaporation.* Ce procédé consiste à évaporer la dissolution par l'action de la chaleur, ou bien spontanément, à l'air libre ou dans le vide, jusqu'à ce que le corps solide se dépose ; les cristaux obtenu sont d'autant plus beaux

que l'évaporation du liquide se fait avec plus de lenteur et que la liqueur qui les laisse déposer est plus visqueuse.

2° *Par dissolution et refroidissement.* Cette seconde méthode est fondée sur l'inégale solubilité de la plupart des corps dans les liquides, selon qu'on opère à chaud ou à froid.

Pour faire cristalliser un corps beaucoup plus soluble dans l'eau chaude que dans l'eau froide, le nitre, par exemple, on le traite par l'eau bouillante jusqu'à ce que l'eau, n'en pouvant plus dissoudre, soit *saturée à chaud*; si on laisse refroidir la liqueur, il se déposera nécessairement une certaine quantité de sel, et si le refroidissement est très-lent, on obtiendra une belle cristallisation de nitre.

C'est ainsi que l'on fait cristalliser dans les laboratoires la plupart des sels, tels que le carbonate de soude, le phosphate de soude, le sulfate de cuivre, etc.

Leblanc a fait connaître une méthode qui permet d'augmenter à volonté le volume des cristaux, en leur conservant une régularité parfaite.

On choisit de petits cristaux réguliers dans une cristallisation obtenue par l'évaporation ou le refroidissement d'une liqueur; on les introduit dans un cristallisoir de verre, et on les recouvre de la liqueur même où ils se sont déposés, que l'on nomme *eau mère*; puis on abandonne cette liqueur à une évaporation spontanée.

A mesure que la liqueur s'évapore, il se dépose sur les petits cristaux une certaine quantité du sel qui est en dissolution; ce dépôt se fait d'une manière uniforme sur toutes les faces qui sont baignées par le liquide; si l'on a soin de retourner les cristaux à des intervalles de temps égaux, en les faisant poser successivement sur chacune de leurs faces, ils augmentent également dans toutes leurs dimensions sans se déformer.

Plusieurs causes contribuent à activer la cristallisation des corps. On peut dire d'une manière générale qu'une dissolution cristallise plus rapidement si on l'agite avec un corps solide, que si on la laisse reposer tranquillement sans l'agiter; mais une liqueur agitée ne donne jamais que de petits cristaux : ainsi, un sirop de sucre convenablement évaporé donne du sucre en petits cristaux lorsqu'on l'agite, et du sucre en cristaux volumineux, appelé *sucre candi*, lorsqu'on le laisse refroidir sans l'agiter ou qu'on l'évapore lentement dans une étuve.

Lorsque plusieurs corps sont en dissolution dans le même liquide, celui qui se dépose le premier est d'autant plus pur, et cristallise d'autant plus régulièrement, que la cristallisation se fait dans un milieu moins dense. Ainsi, les premiers cristaux de chlorure de sodium qui se forment pendant l'évaporation de l'eau de mer sont plus réguliers et plus purs que ceux qui se forment en dernier lieu.

Il arrive souvent qu'une dissolution reste pendant plusieurs jours sans donner de traces de cristallisation, et se prend en une masse cristalline aussitôt qu'on l'agite légèrement.

La présence des corps solides peut aussi favoriser la cristallisation; ces corps deviennent en quelque sorte le *noyau* de cristaux qui se forment à leur surface; on introduit donc quelquefois, dans une liqueur qui refuse de cristalliser, de petits cristaux de même nature que ceux qui doivent se déposer, et qui déterminent par leur présence la cristallisation de toute la masse. On remplace souvent ces petits cristaux par des fils ou des baguettes.

La nature des vases facilite dans certains cas la cristallisation. On remarque qu'une liqueur cristallise plus rapidement dans des vases rugueux, comme ceux de grès, que dans des vases de verre.

Les vibrations exercent une telle influence sur la cristallisation des corps, que non seulement elles facilitent le dépôt des cristaux dans une liqueur, mais qu'elles peuvent déterminer la transformation d'un corps solide amorphe en un corps cristallin. C'est ainsi que du fer nerveux de bonne qualité, qui ne présente à l'œil nu aucune apparence de cristallisation, devient en peu de temps cristallin et cassant lorsqu'on l'expose à des vibrations souvent répétées.

Certains corps qui se précipitent à l'état amorphe d'une dissolution soumise à la pression ordinaire peuvent prendre l'état cristallin lorsqu'on augmente la pression et la température. Cette propriété a été appliquée récemment, de la manière la plus heureuse, par M. de Sénarmont, à la reproduction de plusieurs espèces minérales. Ainsi on obtient un précipité cristallin de silice qui présente toutes les propriétés chimiques du quartz, quand on chauffe à 200 ou 300°, dans un tube de verre fermé aux deux bouts, une dissolution de silice dans l'acide chlorhydrique.

CRISTALLISATION PAR DISSOLUTION.

VOIE SÈCHE.

Cette méthode a été mise en pratique par Ebelmen dans ces dernières années; elle lui a permis d'obtenir des espèces minérales qu'on n'avait pu reproduire jusqu'alors, et en outre plusieurs composés cristallisés qui n'ont pas encore été rencontrés dans la nature.

Dans le procédé d'Ébelmen, on fait usage de dissolvants qui ne sont liquides qu'à une température élevée et qui se volatilisent lentement au rouge vif en abandonnant sous forme cristalline les corps qu'ils tiennent en dissolution. Le premier dissolvant dont Ebelmen se servit fut l'acide borique, qui possède la propriété de dissoudre par voie sèche la plupart des oxydes métalliques : c'est ainsi qu'en chauffant avec de l'acide borique, à la haute température d'un four à porcelaine, un mélange d'alumine et de magnésie dans les proportions qui constituent le *spinelle*, Ebelmen obtint des cristaux octaédriques identiques par toutes leurs propriétés physiques et chimiques avec ceux du spinelle naturel. Il employa ensuite comme dissolvants le borax, certains phosphates acides, le sel de phosphore (phosphate double de soude et d'ammoniaque), les silicates alcalins avec excès de bases.

On peut, dans ces dissolutions par voie sèche, effectuer des précipitations comme dans les dissolutions par voie humide. Ainsi, Ebelmen obtint du borate de chaux et un précipité cristallin de magnésie en fondant de l'acide borique dans un mélange de chaux et de magnésie.

SYSTÈMES CRISTALLINS.

Chaque corps, en cristallisant, affecte une ou plusieurs formes régulières qui lui sont particulières ; l'ensemble des formes dérivées d'un même type constitue ce que l'on nomme un *système cristallin*.

Les cristaux d'un même corps ne sont pas tous identiques, mais ils peuvent se rattacher à une *forme type*, dont ils dérivent tous par des modifications simples, réglées par la loi de *symétrie* de Haüy, loi qui peut s'énoncer ainsi : *Une modification effectuée sur l'une des parties d'un cristal doit affecter de la même manière toutes les parties identiques de ce cristal.*

Il y a six systèmes cristallins qui se distinguent les uns des autres, soit par le nombre, soit par la disposition de leurs axes ; ce sont :

1° *Le système du cube ;* 2° *le système du prisme droit à base carrée ;* 3° *le système du prisme droit à base rectangle ;* 4° *le système du prisme hexagonal régulier* ou système rhomboédrique ; 5° *le système du prisme oblique à base rectangle ;* 6° *le système du prisme oblique à base de parallélogramme.*

On appelle *axe* d'un cristal une ligne imaginaire, menée par le centre du cristal, et autour de laquelle les faces sont disposées symétriquement.

On nomme *centre*, un point tel, que toute droite qui y passe et se termine sur le cristal est divisée en ce point en deux parties égales.

Les formes du premier système, qui comprend les polyèdres réguliers de la géométrie (cube, octaèdre, etc.), sont caractérisées par trois axes égaux et perpendiculaires entre eux.

Pour les autres systèmes, la régularité va pour ainsi dire en décroissant, jusqu'au sixième système, dont les formes se rapportent à trois axes inégaux et obliques les uns sur les autres.

La cristallisation est un moyen de purifier les corps. On fait en général cristalliser les diverses substances solides que l'on emploie dans les arts chimiques, parce que cette opération les débarrasse de la majeure partie des substances étrangères qu'elles peuvent contenir. Ces substances restent alors dans les *eaux mères.*

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN ®
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

CHIMIE INORGANIQUE

MÉTALLOÏDES

OXYGÈNE.

Equivalent en poids = 8 ou 100.

Historique. — L'oxygène a été découvert par Priestley en 1774, et peu de temps après par Schéele, qui l'a isolé sans avoir eu connaissance des travaux de Priestley.

Lavoisier a le premier étudié les principales propriétés de l'oxygène ; il a fait connaître le rôle qu'il joue dans un grand nombre de phénomènes chimiques, et notamment dans la combustion.

Ce gaz a été nommé d'abord *air déphlogistiqué, air pur, air vital* ; puis, à l'époque de la création de la nomenclature chimique, *oxygène*, des deux mots grecs ὀξύς, *aigre, acide*, et γεννάω, *j'engendre*, parce qu'on croyait alors que tous les acides renfermaient nécessairement de l'oxygène.

Propriétés. — L'oxygène est un gaz permanent, incolore, insipide et inodore : sa densité est représentée par 1,10563 (M. Regnault) ; un litre de ce gaz à 0° pèse donc, $1^{gr},293 \times 1,1056 = 1^{gr},430$. C'est le gaz qui réfracte le moins la lumière. Il est à peine soluble dans l'eau, qui en dissout, à la température ordinaire, 1/27 de son volume.

L'oxygène, comprimé vivement dans un briquet pneumatique, développe une température qui dépasse 200°, et produit une vive lumière. Dans ce cas, l'oxygène détermine la combustion d'une certaine quantité du corps gras qui a été employé pour graisser le piston du briquet pneumatique (Thenard).

L'oxygène est éminemment propre à la combustion ; ce qui lui a fait donner le nom de *corps comburant*.

Cette propriété est caractéristique pour l'oxygène et se démontre par l'expérience suivante : une bougie ou une allumette enflammée, que l'on vient d'éteindre et qui conserve quelques points rouges, se rallume immédiatement quand on la plonge dans une éprouvette pleine d'oxygène. Le protoxyde d'azote enflamme aussi les allumettes presque éteintes, mais avec moins de rapidité que l'oxygène, et la combustion est beaucoup moins vive que dans ce dernier gaz.

Tous les corps combustibles, tels que le soufre, le charbon, etc., brûlent dans l'oxygène avec plus d'éclat et de rapidité que dans l'air atmosphérique.

Certains métaux peuvent même brûler dans l'oxygène quand on a élevé préalablement leur température : ainsi, lorsqu'un fil de fer, portant à son extrémité un morceau d'amadou incandescent, est placé dans un flacon d'oxygène, le fer s'allume aussitôt, en faisant jaillir des milliers d'étincelles ; dans ce cas, le fer, s'unissant à l'oxygène, forme de l'oxyde de fer, qui fond et pénètre quelquefois assez profondément dans le verre du flacon. La température produite par la combustion du fer dans l'oxygène est assez élevée pour déterminer la fusion de quelques globules de fer que l'on retrouve entourés d'oxyde (*fig.* 1).

Fig. 1.

Fig. 2.

Le phosphore enflammé que l'on porte dans un flacon plein d'oxygène y brûle avec une lumière si vive, que les yeux ont peine à en supporter l'éclat (*fig.* 2).

La combustion du soufre, du charbon, du phosphore, dans l'oxygène, s'opère en introduisant dans un flacon de verre, de 2 litres environ, une petite coupelle de terre cuite ou de plâtre, supportée par un fil de fer qui s'attache à un bouchon de liége trop large pour entrer dans l'ouverture du flacon : le fil de fer doit être d'une longueur telle que la coupelle se trouve suspendue à peu près au centre du flacon. On place alors le corps

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN ® DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

combustible dans la coupelle, on l'enflamme et l'on introduit le tout dans le flacon.

Un des caractères essentiels de l'oxygène est d'entretenir la respiration ; les animaux placés dans l'oxygène y vivent plus longtemps que dans un même volume d'air atmosphérique ; de là le nom d'*air vital* que l'on avait primitivement donné à ce gaz.

L'électricité fait éprouver une modification particulière à l'oxygène, comme Van Marum l'avait reconnu en 1785 ; sous cette influence, les affinités de ce gaz sont plus énergiques que celles de l'oxygène dans son état ordinaire : ainsi l'oxygène électrisé attaque le mercure et l'argent en présence de l'eau et à la température ordinaire, déplace l'iode contenu dans les iodures, se combine directement avec l'azote pour former de l'acide azotique, détermine la suroxydation du protoxyde de plomb, etc. L'oxygène électrisé est odorant : son odeur rappelle celle du phosphore.

Cette modification curieuse de l'oxygène a été étudiée avec le plus grand soin par M. Schœnbein, qui lui avait donné le nom d'*ozone*. M. Schœnbein reconnut que l'oxygène qui se dégage au pôle positif d'une pile, dont les pôles sont plongés dans l'eau, est fortement *ozoné*, et que l'on obtient également de l'ozone en faisant passer de l'air humide sur des bâtons de phosphore.

Plus tard MM. Marignac et de la Rive établirent que l'ozone est de l'oxygène modifié par l'électricité. Ce fait a été rigoureusement démontré par des expériences qui prouvent qu'un volume limité d'oxygène très-pur soumis pendant plusieurs jours à l'influence d'une série d'étincelles électriques devient entièrement absorbable à froid par l'argent ou l'iodure de potassium humides (Ed. Becquerel et Fremy).

Cette modification de l'oxygène par l'électricité peut être, jusqu'à un certain point, comparée à celle du soufre et du phosphore par la chaleur : le nom d'*ozone* doit être remplacé désormais par celui d'*oxygène électrisé*.

Préparation de l'oxygène. — Le moyen le plus simple pour préparer l'oxygène consiste à décomposer par la chaleur certains oxydes métalliques en employant l'appareil représenté figure 3. L'oxyde à décomposer est introduit dans un tube de verre *a*, qui communique avec l'éprouvette *c* au moyen d'un tube à dégagement *b*.

Lorsqu'on chauffe de l'oxyde d'argent AgO ou de l'oxyde de mercure HgO, il se dégage un équivalent d'oxygène, et il reste de l'argent ou du mercure métallique. Ces oxydes ne sont pas employés dans les laboratoires pour la préparation de l'oxygène, à cause de leur prix élevé.

On donne la préférence au peroxyde de manganèse MnO^2, qui perd, par la chaleur, le tiers de l'oxygène qu'il contient, et se transforme en oxyde brun Mn^3O^4, appelé aussi *oxyde salin*, parce

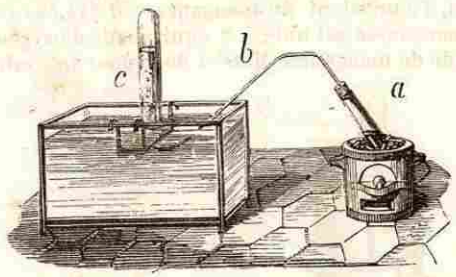

Fig. 3.

qu'il peut être regardé comme résultant de la combinaison du protoxyde basique avec le sesqui-oxyde, jouant le rôle d'acide $Mn^3O^4 = Mn^2O^3 ; MnO$.

$$3MnO^2 = Mn^3O^4 + O^2$$

L'appareil dans lequel se fait cette décomposition se compose d'une cornue de grès (*fig.* 4), dans laquelle on introduit 500 ou 600 grammes de peroxyde de manganèse. La cornue est placée dans un fourneau *à réverbère*. Le col porte, au moyen d'un bouchon, un tube abducteur qui est muni d'un tube de sûreté, pour éviter les absorptions, et qui s'engage sous une éprouvette remplie d'eau ; on chauffe alors la cornue de grès, et on la porte lentement à la température rouge.

On obtient d'abord un mélange d'air atmosphérique et d'acide carbonique. L'air atmosphérique qui se dégage se trouvait dans la cornue, et a été déplacé par le dégagement du gaz ; l'acide carbonique provient des carbonates que contient presque toujours le peroxyde de manganèse du commerce ; ces carbonates sont décomposables par la chaleur, et produisent de l'acide carbonique qui vient se mêler à l'oxygène. La propriété que possède l'acide carbonique de troubler l'eau de chaux sert, du reste, à constater la présence de cet acide dans l'oxygène.

On laisse perdre les premières cloches de gaz, et on ne le recueille que lorsqu'il rallume les allumettes avec une légère détonation, et qu'il ne précipite plus l'eau de chaux. Pour débarrasser l'oxygène de l'acide carbonique qu'il contient quelquefois, il suffit d'agiter le gaz avec une dissolution concentrée de potasse, qui absorbe l'acide carbonique et laisse l'oxygène pur.

Il est facile de calculer, au moyen des équivalents, la quantité d'oxygène fournie par le peroxyde de manganèse que nous supposerons pur.

En effet, l'équivalent du manganèse est 344,68; cette quantité de manganèse est unie à 2 équivalents d'oxygène = 200 : le peroxyde de manganèse MnO^2 a donc pour équivalent 544,68.

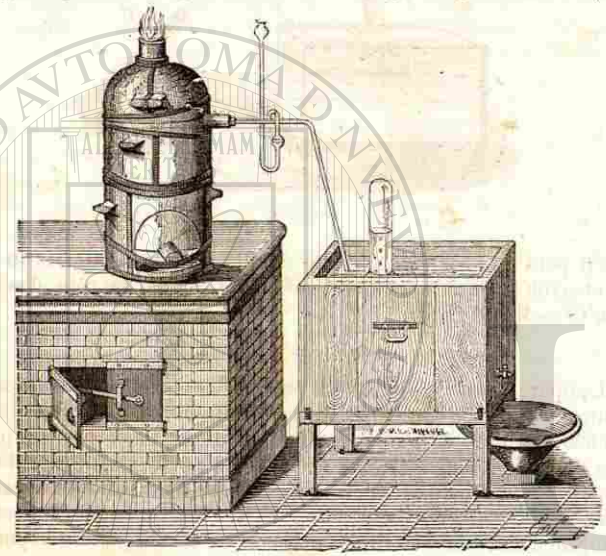

Fig. 4.

Le peroxyde de manganèse perd, par la chaleur, le tiers de son oxygène ; le tiers de 200 est 66,6 ; 544,68 de peroxyde de manganèse supposé pur donneront donc 66,6 d'oxygène.

On retire du peroxyde de manganèse la moitié de l'oxygène qu'il contient en chauffant cet oxyde avec de l'acide sulfurique concentré. Le peroxyde de manganèse est un corps indifférent; mais il existe un autre oxyde de manganèse, le protoxyde MnO, qui est une base énergique; l'acide sulfurique détermine la formation de cette base et se combine avec elle :

$$MnO^2 + SO^3,HO = MnO,SO^3 + HO + O.$$

La réaction se fait dans une cornue de verre *ac* qui communique avec une éprouvette *f* remplie d'eau (*fig.* 5). Sous l'influence d'une faible élévation de température, la réaction se détermine et l'oxygène se dégage.

Le gaz doit être *lavé* dans une dissolution de potasse, autrement il contiendrait de l'acide carbonique provenant de l'action

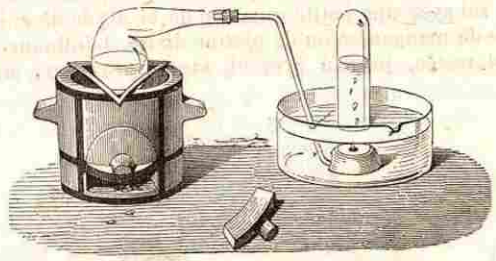

Fig. 5.

de l'acide sulfurique sur les carbonates que renferme le peroxyde de manganèse.

On prépare encore l'oxygène avec le bichromate de potasse et l'acide sulfurique :

$$KO,2CrO^3 + 4(SO^3,HO) = KO,SO^3 + Cr^2O^3,3SO^3 + O^3 + 4HO.$$

Le résidu de l'opération est de l'alun de chrome sous la modification verte ($Cr^2O^3,3SO^3$).

On obtient de l'oxygène très-pur, en le retirant du chlorate de potasse KO,ClO^5, qui se transforme par la chaleur en chlorure de potassium KCl, et en oxygène :

$$KO,ClO^5 = KCl + O^6.$$

On voit qu'un équivalent de chlorate de potasse donne six équivalents d'oxygène. Cette quantité d'oxygène correspond à environ 39 p. 100 du poids de chlorate de potasse.

Le chlorate de potasse, se trouvant maintenant dans le commerce à un prix peu élevé, est employé généralement dans les laboratoires pour préparer l'oxygène.

La décomposition du chlorate de potasse se fait dans une petite cornue de verre que l'on chauffe au moyen d'un fourneau ou d'une lampe à alcool, à une température voisine du rouge sombre (*fig.* 6). A un certain moment, elle devient plus difficile, ce qui tient à ce qu'une partie de l'oxygène mis en liberté se porte sur le chlorate non décomposé pour former du perchlorate de potasse qui n'abandonne son oxygène qu'à une température plus élevée.

La réaction qui se produit ainsi peut être représentée par la formule :

$$2(KO,ClO^5) = KO,ClO^7 + KCl + O^4.$$

On facilite la décomposition du chlorate de potasse en mélangeant ce sel avec une petite quantité de bi-oxyde de cuivre, de peroxyde de manganèse ou de platine divisé. L'influence de ces corps est restée, jusqu'à présent, sans explication; on pense

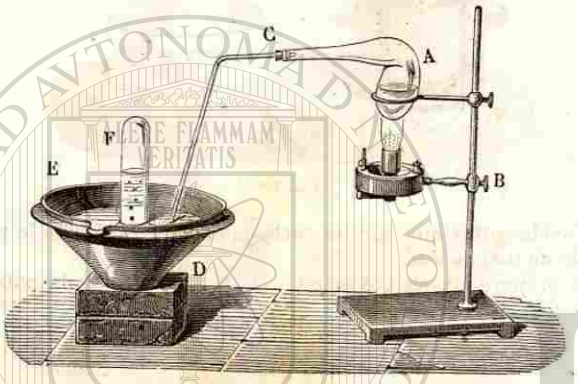

Fig. 6.

qu'ils agissent par leur seule présence; car le chlorate de potasse, en se décomposant, ne leur fait éprouver aucune altération.

Extraction de l'oxygène de l'air. — L'oxygène obtenu industriellement et à très-bas prix, pourrait recevoir de nombreuses applications; aussi a-t-on cherché à extraire ce gaz de l'air; mais comme on ne connaît aucun corps capable de s'emparer uniquement de l'azote avec lequel il est mélangé, on est obligé, pour extraire l'oxygène, de faire entrer d'abord ce gaz dans une combinaison, d'où on puisse le retirer ensuite par la chaleur.

M. Boussingault a proposé de faire passer de l'air sur de la baryte, qui, chauffée au *rouge sombre* dans un tube de porcelaine, absorbe l'oxygène et se change en bioxyde de barium. Ce bioxyde chauffé ensuite au *rouge vif*, abandonne la moitié de son oxygène et repasse à l'état de baryte. En recommençant l'opération un certain nombre de fois, on obtient d'assez grandes quantités d'oxygène. Mais la baryte, qui absorbe bien l'oxygène de l'air dans les premiers moments, grâce à sa porosité, perd peu à peu cette propriété dans les opérations successives, et finit par ne plus absorber que des quantités insignifiantes d'oxygène.

D'après des expériences récentes, on a obtenu un dégagement régulier d'oxygène, en ajoutant à la baryte une certaine proportion de peroxyde de manganèse.

MM. H. Sainte-Claire Deville et Debray ont démontré qu'on peut extraire l'oxygène de l'acide sulfurique, dont tout l'oxygène est en définitive emprunté à l'air. Dans cette expérience, il se produit un dédoublement de l'acide sulfurique, en acide sulfureux et en oxygène, et en un peu de vapeur d'eau.

$$SO^3,HO = SO^2 + O + HO.$$

MM. Tessié du Motay et Maréchal ont inventé un nouveau procédé pour la préparation économique du gaz oxygène; voici sur quels principes repose ce procédé :

Le peroxyde de manganèse, mélangé de soude, soumis à une température élevée au contact de l'air, se transforme en manganate

$$MnO^2 + NaO + O = MnNaO^4.$$

Ce manganate abandonne une partie de son oxygène à 450°, sous l'influence de la vapeur d'eau :

$$MnNaO^4 + HO = MnO^2 + NaO + HO + O.$$

Lorsque la réduction est opérée, c'est-à-dire lorsque le manganate a cédé une partie de son oxygène, on dirige un courant d'air sur le mélange de peroxyde de manganèse et de soude (ce mélange étant au rouge sombre), et on le transforme encore en manganate qui est apte à fournir une nouvelle quantité d'oxygène.

Théoriquement, chaque kilogramme d'un pareil manganate doit fournir $0^k,072$ d'oxygène.

Pratiquement, on obtient les 84 centièmes de la quantité théorique.

M. Mallet a trouvé un autre moyen de préparer économiquement l'oxygène. Ce procédé repose sur la propriété que possède le protochlorure de cuivre, d'absorber l'oxygène de l'air et de se transformer en oxychlorure, lequel, lorsqu'on le chauffe à 400°, repasse à l'état de protochlorure, en abandonnant son oxygène.

Ce moyen est remarquable en ce qu'il n'entraîne, comme ceux de M. Boussingault et de M. Tessié du Motay, aucune perte de matière première; c'est toujours le même protochlorure qui sert; il ne s'agit que de le révivifier convenablement après chaque opération.

BIBLIOTECA
FAC. DE MED. U. A. N. L.

Chaque kilogramme de protochlorure de cuivre fournit 28 à 30 litres de gaz suffisamment pur.

Un autre avantage de ce mode de préparation, c'est la faculté laissée au fabricant de produire du chlore avec la même matière et le même appareil qui ont servi à préparer l'oxygène. Il suffit d'ajouter l'acide chlorhydrique à l'oxychlorure de cuivre pour obtenir le chlore.

Nous n'insisterons pas sur l'importance du rôle que joue l'oxygène dans la plupart des réactions chimiques. L'oxygène forme une des parties constituantes de l'air atmosphérique ; sans lui, les phénomènes de la végétation et de la combustion ne sauraient s'accomplir.

Il s'unit d'ailleurs à la plupart des corps que nous examinerons successivement, et forme des combinaisons qui nous mettront à même de compléter son étude.

HYDROGÈNE.

Équivalent en poids = 1, ou 12,5. Equivalent en volume = 2 vol.

L'hydrogène a été découvert au commencement du dix-septième siècle, mais il n'est bien connu que depuis l'année 1777, époque à laquelle Cavendish a décrit ses principales propriétés.

Ce gaz a été nommé d'abord *air inflammable*, puis *hydrogène* (générateur de l'eau), des deux mots grecs ὕδωρ, eau, et γεννάω, *j'engendre*, parce qu'il est un des éléments de l'eau.

L'hydrogène est un gaz permanent, incolore, insipide, inodore s'il a été purifié : souvent il exhale une odeur légèrement alliacée due à la présence d'un carbure d'hydrogène, ou à des traces d'acide sulfhydrique et d'hydrogène arsénié. On le rend inodore en le faisant passer dans des dissolutions de sels de plomb, d'argent ou de mercure.

L'hydrogène est le plus léger de tous les corps. La densité de l'air étant prise pour unité à la température de 0° et sous la pression normale de 0m,76, celle de l'hydrogène est 0,06926 (M. Regnault). Un litre d'hydrogène pèse 0gr,08957.

Ce gaz est donc environ quatorze fois et demie plus léger que l'air.

On constate la légèreté de ce gaz à l'aide d'une éprouvette remplie d'hydrogène, que l'on sort de l'eau verticalement et que l'on renverse ensuite. L'hydrogène s'échappe aussitôt, et l'air atmosphérique prend sa place.

Si, au contraire, on soulève l'éprouvette en laissant son orifice tourné du côté de l'eau, l'hydrogène y reste pendant un certain temps.

BIBLIOTECA FAC. DE MED. U. A. N. L.

Enfin, si l'on met l'éprouvette contenant l'hydrogène en communication, par son orifice, avec une autre éprouvette remplie d'air atmosphérique, en renversant les deux éprouvettes de telle sorte que celle qui contient l'air se trouve en dessus, et l'éprouvette d'hydrogène en dessous, on reconnaît que l'hydrogène a pris la place de l'air atmosphérique, et l'air celle de l'hydrogène (*fig.* 7).

Fig. 7.

Tous les gaz peuvent traverser plus ou moins facilement des membranes végétales ou animales. C'est en cela que consiste le phénomène de l'*endosmose* des gaz. L'hydrogène surtout possède cette propriété au plus haut degré.

Si l'on place une feuille de papier à une petite distance d'un orifice par lequel de l'hydrogène se dégage, le courant gazeux traverse le papier sans changer de direction, et l'on peut l'enflammer de l'autre côté de la feuille de papier. Mais l'hydrogène ne traverse pas les minces pellicules de verre qu'on souffle à la lampe (M. Louyet). L'hydrogène que l'on conserve dans une éprouvette fêlée sur l'eau ou sur le mercure finit par s'échapper complétement.

L'hydrogène n'entretient pas la combustion, mais il est néanmoins très-combustible : ainsi, une bougie plongée dans l'hydrogène enflamme les premières couches de gaz, parce qu'elles sont en contact avec l'air, et s'éteint dans les couches inférieures.

Ce gaz est impropre à la respiration, sans pourtant être délétère : un animal ne meurt dans l'hydrogène que faute d'oxygène ; ce gaz introduit dans les poumons n'y produit pas de désorganisation.

L'hydrogène est le plus réfringent de tous les gaz. Il réfracte la lumière environ six fois et demie plus que l'air atmosphérique.

Ce gaz, en brûlant dans l'air, se combine avec l'oxygène et forme de l'*eau* : sa flamme est jaune et peu éclairante, parce qu'elle ne contient aucune particule solide.

L'hydrogène est à peine soluble dans l'eau, qui n'en dissout qu'un centième et demi de son volume. On peut donc le recueillir sur l'eau ; mais pour l'obtenir pur il faut le recueillir sur le mercure, parce que l'eau tient en dissolution de l'oxygène, de l'azote et de l'acide carbonique, qu'elle laisse dégager en partie, lorsqu'elle est traversée par un courant de gaz.

BIBLIOTECA

Chaque kilogramme de protochlorure de cuivre fournit 28 à 30 litres de gaz suffisamment pur.

Un autre avantage de ce mode de préparation, c'est la faculté laissée au fabricant de produire du chlore avec la même matière et le même appareil qui ont servi à préparer l'oxygène. Il suffit d'ajouter l'acide chlorhydrique à l'oxychlorure de cuivre pour obtenir le chlore.

Nous n'insisterons pas sur l'importance du rôle que joue l'oxygène dans la plupart des réactions chimiques. L'oxygène forme une des parties constituantes de l'air atmosphérique ; sans lui, les phénomènes de la végétation et de la combustion ne sauraient s'accomplir.

Il s'unit d'ailleurs à la plupart des corps que nous examinerons successivement, et forme des combinaisons qui nous mettront à même de compléter son étude.

HYDROGÈNE.

Équivalent en poids = 1, ou 12,5. Equivalent en volume = 2 vol.

L'hydrogène a été découvert au commencement du dix-septième siècle, mais il n'est bien connu que depuis l'année 1777, époque à laquelle Cavendish a décrit ses principales propriétés.

Ce gaz a été nommé d'abord *air inflammable*, puis *hydrogène* (générateur de l'eau), des deux mots grecs ὕδωρ, eau, et γεννάω, *j'engendre*, parce qu'il est un des éléments de l'eau.

L'hydrogène est un gaz permanent, incolore, insipide, inodore s'il a été purifié : souvent il exhale une odeur légèrement alliacée due à la présence d'un carbure d'hydrogène, ou à des traces d'acide sulfhydrique et d'hydrogène arsénié. On le rend inodore en le faisant passer dans des dissolutions de sels de plomb, d'argent ou de mercure.

L'hydrogène est le plus léger de tous les corps. La densité de l'air étant prise pour unité à la température de 0° et sous la pression normale de 0m,76, celle de l'hydrogène est 0,06926 (M. Regnault). Un litre d'hydrogène pèse 0gr,08957.

Ce gaz est donc environ quatorze fois et demie plus léger que l'air.

On constate la légèreté de ce gaz à l'aide d'une éprouvette remplie d'hydrogène, que l'on sort de l'eau verticalement et que l'on renverse ensuite. L'hydrogène s'échappe aussitôt, et l'air atmosphérique prend sa place.

Si, au contraire, on soulève l'éprouvette en laissant son orifice tourné du côté de l'eau, l'hydrogène y reste pendant un certain temps.

BIBLIOTECA FAC. DE MED. U. A. N. L.

Enfin, si l'on met l'éprouvette contenant l'hydrogène en communication, par son orifice, avec une autre éprouvette remplie d'air atmosphérique, en renversant les deux éprouvettes de telle sorte que celle qui contient l'air se trouve en dessus, et l'éprouvette d'hydrogène en dessous, on reconnaît que l'hydrogène a pris la place de l'air atmosphérique, et l'air celle de l'hydrogène (*fig.* 7).

Fig. 7.

Tous les gaz peuvent traverser plus ou moins facilement des membranes végétales ou animales. C'est en cela que consiste le phénomène de l'*endosmose* des gaz. L'hydrogène surtout possède cette propriété au plus haut degré.

Si l'on place une feuille de papier à une petite distance d'un orifice par lequel de l'hydrogène se dégage, le courant gazeux traverse le papier sans changer de direction, et l'on peut l'enflammer de l'autre côté de la feuille de papier. Mais l'hydrogène ne traverse pas les minces pellicules de verre qu'on souffle à la lampe (M. Louyet). L'hydrogène que l'on conserve dans une éprouvette fêlée sur l'eau ou sur le mercure finit par s'échapper complétement.

L'hydrogène n'entretient pas la combustion, mais il est néanmoins très-combustible : ainsi, une bougie plongée dans l'hydrogène enflamme les premières couches de gaz, parce qu'elles sont en contact avec l'air, et s'éteint dans les couches inférieures.

Ce gaz est impropre à la respiration, sans pourtant être délétère : un animal ne meurt dans l'hydrogène que faute d'oxygène ; ce gaz introduit dans les poumons n'y produit pas de désorganisation.

L'hydrogène est le plus réfringent de tous les gaz. Il réfracte la lumière environ six fois et demie plus que l'air atmosphérique.

Ce gaz, en brûlant dans l'air, se combine avec l'oxygène et forme de l'*eau* : sa flamme est jaune et peu éclairante, parce qu'elle ne contient aucune particule solide.

L'hydrogène est à peine soluble dans l'eau, qui n'en dissout qu'un centième et demi de son volume. On peut donc le recueillir sur l'eau ; mais pour l'obtenir pur il faut le recueillir sur le mercure, parce que l'eau tient en dissolution de l'oxygène, de l'azote et de l'acide carbonique, qu'elle laisse dégager en partie, lorsqu'elle est traversée par un courant de gaz.

BIBLIOTECA

D'après les expériences récentes de M. Magnus, l'hydrogène est le seul gaz doué de conductibilité appréciable pour la chaleur; à l'inverse des autres gaz, sa conductibilité augmente avec sa tension. Cette propriété physique rapproche l'hydrogène des métaux, auxquels il ressemble d'ailleurs par ses propriétés chimiques.

Action de l'hydrogène sur l'oxygène. — L'oxygène et l'hydrogène n'exercent l'un sur l'autre aucune action à la température ordinaire ; mais à 400 ou 500 degrés, les deux gaz se combinent avec détonation et produisent de l'eau.

On observe que cette combinaison se fait dans le rapport de 2 volumes d'hydrogène à un volume d'oxygène.

La combinaison de l'hydrogène avec l'oxygène se produit aussi sous l'influence de l'étincelle électrique ou de la mousse de platine et autres corps très-divisés qui n'agissent que par leur présence.

L'hydrogène, en se combinant avec l'oxygène, produit une température très-élevée. D'après M. Despretz, l'hydrogène donne en brûlant assez de chaleur pour fondre 315 fois son propre poids de glace. Cette chaleur a été utilisée par M. H. Sainte-Claire Deville pour fondre les corps les plus réfractaires; par MM. Deville et Debray pour modifier complétement la métallurgie du platine, et par M. Desbassyns de Richmond, pour opérer la soudure des métaux au moyen de ces métaux eux-mêmes coulés sur les deux surfaces à réunir.

Cette soudure, faite sans le secours d'aucun métal étranger, comme le sont les soudures ordinaires, se nomme *soudure autogène*.

Pour opérer la fusion du platine et d'autres corps réfractaires, on peut placer dans des récipients séparés 2 volumes d'hydrogène et 1 volume d'oxygène, en déterminer l'émission et faire arriver ces deux gaz sur la flamme d'une bougie ; on obtient ainsi une flamme jaunâtre à peine éclairante, mais qui possède des propriétés calorifiques très-développées. Les gazomètres métalliques qui servent dans ces sortes d'expériences sont représentés figure 8 : A est un vase cylindrique de cuivre, dans lequel on a introduit le gaz au moyen de la tubulure G ; B est une cuvette de cuivre qui permet de laisser tomber de l'eau au moyen d'un robinet E et de déplacer le gaz qui se trouve dans le vase A, et qui sort alors par le robinet F; I est le tube indicateur du niveau de l'eau dans le vase A.

Un mélange d'hydrogène et d'oxygène, renfermé dans un flacon que l'on présente à la flamme d'une bougie, produit

une violente détonation et donne naissance à de l'eau. L'étincelle électrique peut enflammer aussi le mélange détonant.

La détonation est occasionnée par la condensation instantanée de la vapeur d'eau au contact de l'air froid. L'eau liquide occupant un volume près de 1700 fois moindre que la vapeur, il se forme momentanément un vide dans l'intérieur du flacon, où l'air pénètre subitement et détermine une détonation assez forte qui peut causer la rupture du flacon.

On produit encore une forte détonation en enflammant un mélange d'hydrogène et d'oxygène contenu dans des bulles de savon.

Pour faire cette expérience, on introduit un mélange détonant dans une vessie garnie d'un robinet portant un tube effilé qui plonge dans l'eau de savon. On comprime la vessie; le gaz qu'on en fait sortir forme des bulles que l'on enflamme, et une détonation se fait entendre aussitôt.

Une succession rapide de détonations dans un tube de verre peut donner naissance à un son musical.

On constate ce phénomène en entourant d'un large tube ouvert aux deux bouts une flamme d'hydrogène produite par le gaz qui se dégage à l'extrémité d'un tube effilé *b* ; *a* représente le flacon contenant le zinc, l'eau et l'acide sulfurique : *c* est le tube qui sert à verser l'acide dans le flacon (*fig.* 9). De la série de détonations qui mettent en vibration la colonne d'air, résulte un son dont l'intensité varie avec le diamètre et la longueur du tube.

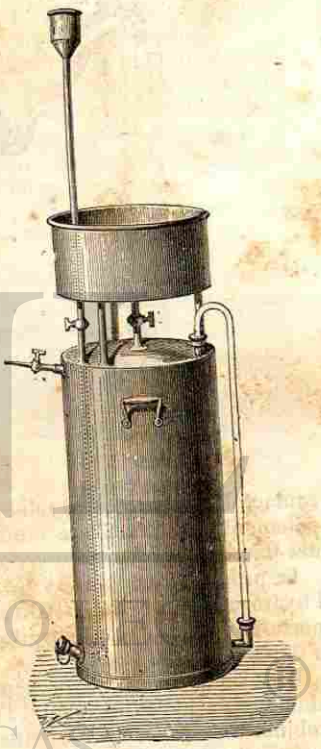

Fig. 8.

L'appareil employé pour cette expérience porte le nom d'*harmonica chimique*.

[M. Faraday explique la production du son en admettant que le courant d'air ascendant entraîne une partie de l'hydrogène

sortant de l'orifice, et forme des mélanges qui détonent successivement en arrivant au-dessus de la flamme.]

La flamme d'un mélange détonant, à peine visible par elle-même, acquiert un éclat que l'œil a peine à supporter, par le

Fig. 9.

Fig. 10.

contact de certains corps solides, tels que le platine, et principalement la chaux. Cette lumière a été appliquée à l'éclairage des microscopes dits *microscopes à gaz*.

La propriété que possède la mousse de platine d'enflammer l'hydrogène, a servi à construire un briquet particulier, qui porte le nom de *briquet à hydrogène*, et dont l'invention est due à Gay-Lussac (*fig.* 10).

Dans cet appareil, l'hydrogène se produit par la réaction du zinc sur l'acide sulfurique et l'eau : le gaz peut sortir par un robinet B et traverser une petite grille de cuivre H, contenant la mousse de platine qui détermine l'inflammation de l'hydrogène.

Le gaz se dégage dans une cloche D, qui contient un cylindre de zinc suspendu par un fil un peu au-dessus de son orifice; cette cloche plonge dans un manchon A, à moitié plein d'eau acidulée; le gaz repousse peu à peu le liquide de la cloche, le chasse bientôt complétement, et empêche l'acide de réagir sur le zinc lorsque la cloche est remplie d'hydrogène : par cette disposition ingénieuse, le morceau de zinc se trouve préservé de

l'action de l'acide lorsque la cloche est remplie d'hydrogène et peut servir pendant longtemps.

Préparation de l'hydrogène. — L'hydrogène s'extrait de l'eau qui est formée d'oxygène et d'hydrogène. Ce liquide, mis en contact avec un corps très-avide d'oxygène, se décompose et dégage de l'hydrogène.

Les métaux, ayant en général une grande affinité pour l'oxygène, sont employés pour la préparation de l'hydrogène.

Certains métaux, tels que le potassium et le sodium, décomposent l'eau à froid : un fragment de potassium, introduit dans une éprouvette pleine de mercure qui contient une petite quantité d'eau à sa partie supérieure, dégage de l'hydrogène, et il reste en dissolution dans l'eau de l'oxyde de potassium (potasse).

Cette réaction est exprimée par la formule suivante :

$$K + HO = KO + H.$$

Nous n'indiquons ici la décomposition de l'eau par le potassium que pour rendre plus intelligible la théorie de la préparation de l'hydrogène; mais ce n'est jamais ainsi que l'on obtient ce gaz dans les laboratoires, à cause du prix élevé du potassium et des dangers que présente l'expérience.

On peut préparer l'hydrogène en faisant passer de la vapeur d'eau sur du fer chauffé au rouge; l'eau est décomposée, son oxygène se combine au fer pour former de l'oxyde de fer magnétique, et il se dégage de l'hydrogène :

$$Fe^3 + 4HO = Fe^3O^4 + H^4$$

Oxyde de fer magnétique.

L'appareil que l'on emploie se compose d'un tube de porcelaine *ab*, contenant des fils de fer et chauffé dans un fourneau long *h*. Le tube de porcelaine communique, d'un côté avec une petite cornue de verre *c*, placée sur un petit fourneau *d*, dans laquelle on a introduit de l'eau, et de l'autre côté avec un tube à dégagement *e* qui s'engage sous une éprouvette *f* remplie d'eau (*fig.* 11).

On commence par faire rougir le tube de porcelaine, et l'on fait ensuite passer la vapeur d'eau sur le fer, en plaçant quelques charbons sous la cornue de verre : on voit bientôt l'hydrogène se dégager avec rapidité.

Le zinc décompose l'eau à une température moins élevée que le fer; à 100° la décomposition de l'eau par le zinc commence à

être sensible : il se forme ainsi du protoxyde de zinc et de l'hydrogène :

$$Zn + HO = ZnO + H.$$

On n'emploie pas le zinc au lieu du fer dans l'expérience précédente, parce que le zinc entrerait facilement en fusion et coulerait sur les bouchons *a* et *b*.

On prépare toujours l'hydrogène dans les laboratoires en décomposant l'eau par le zinc en présence de l'acide sulfurique.

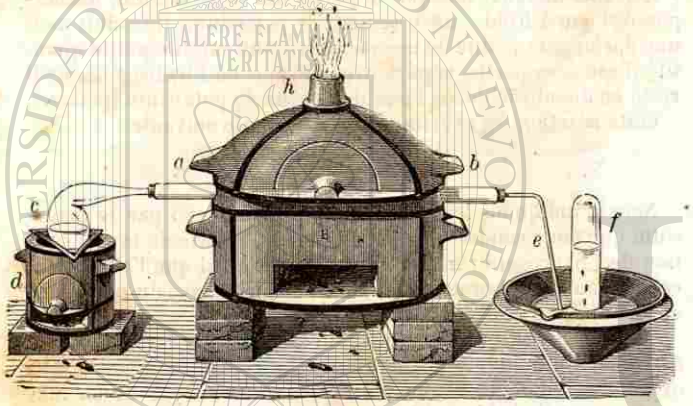

Fig. 11.

Le zinc seul n'ayant pas assez d'affinité pour l'oxygène pour décomposer l'eau à la température ordinaire, on ajoute de l'acide sulfurique au mélange d'eau et de zinc : l'eau est alors décomposée par le zinc sous l'influence de l'acide sulfurique ; son oxygène se combine avec le zinc, pour former de l'oxyde de zinc, et celui-ci, s'unissant à l'acide sulfurique, produit du sulfate de zinc qui reste en dissolution dans l'eau ; l'hydrogène se dégage.

C'est ce que représente l'équation suivante :

$$SO^3,HO + Zn = ZnO,SO^3 + H.$$

L'appareil se compose d'un flacon *a* à deux tubulures *b*, *d*, dans lequel on introduit du zinc en grenaille ou en lames (*fig.* 12).

On adapte à l'une des tubulures *d* du flacon un tube *e* destiné à recueillir les gaz, et à l'autre *b* un tube à entonnoir *c*, par lequel on verse de l'eau, en ayant soin que l'extrémité du tube à entonnoir plonge dans le liquide.

Le tube à dégagement s'engage sous une éprouvette *f* remplie d'eau.

En versant par le tube à entonnoir quelques grammes d'acide sulfurique, on produit un rapide dégagement de gaz qui permet d'en recueillir plusieurs litres en quelques minutes. Mais cet hydrogène est mêlé avec l'air contenu dans l'appareil ; pour l'avoir pur, on doit donc laisser perdre une certaine quantité de gaz avant de le recueillir. Si l'on enflammait le gaz avant d'avoir bien expulsé l'air des vaisseaux, l'hydrogène formant avec l'oxygène de l'air un mélange détonant, on aurait à craindre une détonation suivie d'accidents graves.

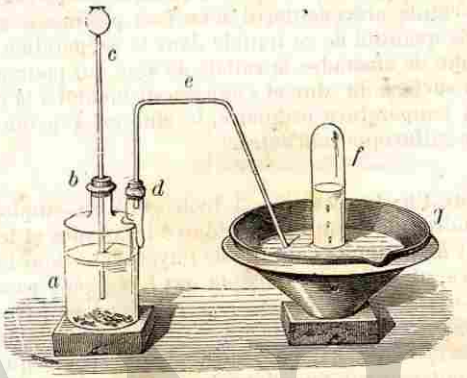

Fig. 12.

Cette précaution s'applique du reste à la préparation de tous les gaz : on peut dire d'une manière générale que, pour obtenir un gaz pur, on doit en perdre un volume 8 à 10 fois plus considérable que celui de l'air contenu dans les appareils.

On détermine à l'aide des équivalents la quantité pondérale d'hydrogène produite par des poids connus d'acide sulfurique, de zinc et d'eau.

L'eau est formée d'un équivalent d'hydrogène = 12,50 et d'un équivalent d'oxygène = 100 ; l'équivalent du zinc est 406 ; et l'acide sulfurique contient un équivalent de soufre = 200, plus trois équivalents d'oxygène = 300. On peut donc poser la formule suivante :

$$\underbrace{Zn}_{406} + \underbrace{\underbrace{SO^3}_{200} + \underbrace{3O}_{300}}_{500} + \underbrace{\underbrace{HO}_{12,50} + \underbrace{O}_{100}}_{112,50} = \underbrace{\underbrace{ZnO}_{506} + \underbrace{SO^3}_{500}}_{1006} + \underbrace{H}_{12,50}$$

On voit que 406 de zinc, en réagissant sur 500 d'acide sulfuri-

que et 112,50 d'eau, produisent 1006 de sulfate de zinc et 12,50 d'hydrogène.

On comprend ici l'avantage des équivalents chimiques qui permettent d'exprimer en poids les quantités qui interviennent dans les réactions. Quoiqu'il n'entre qu'un seul équivalent d'eau dans la formule précédente, il n'en faut pas moins employer une grande quantité de ce liquide dans la préparation de l'hydrogène, afin de dissoudre le sulfate de zinc qui pourrait se déposer à la surface du zinc et s'opposerait bientôt à la réaction. Ainsi, à la température ordinaire, le zinc est à peine attaqué par l'acide sulfurique concentré.

Usage de l'hydrogène. — L'hydrogène est employé dans les laboratoires de chimie pour réduire les oxydes et les ramener à l'état métallique ; l'affinité de l'hydrogène pour l'oxygène est excessive, un courant rapide de gaz hydrogène passant sur du sesqui-oxyde de fer légèrement chauffé s'empare de son oxygène pour former de l'eau qui se dégage ; le résidu est le fer *pyrophorique* (de Magnus), ainsi nommé parce qu'il s'enflamme spontanément quand on le projette dans l'air, à la température ordinaire. Les métaux réduits par l'hydrogène sont en général très-purs. L'hydrogène sert encore à isoler quelques métaux de leurs combinaisons avec le chlore et le soufre.

On emploie l'hydrogène dans la construction des aérostats ; toutefois, dans cette dernière application, on le remplace souvent par le gaz provenant de la distillation de la houille, formé en grande partie d'hydrogènes protocarboné et bicarboné.

COMBINAISONS DE L'HYDROGÈNE AVEC L'OXYGÈNE

EAU (HO = 9 ou 112-5).

Équivalent en poids = 9.

Équivalent de la vapeur en vol. = 2 vol.

L'eau a été, ainsi que l'air, considérée comme un élément jusqu'à la fin du siècle dernier.

Vers l'année 1781, Priestley, Watt et Cavendish reconnurent que l'hydrogène, en brûlant dans l'air, produit de l'eau. En 1789, Lavoisier démontra que l'eau est composée d'hydrogène et d'oxygène, et que ces deux gaz forment, en se combinant, une quantité d'eau représentée par la somme de leurs poids.

Analyse et synthèse de l'eau. — On prouve que l'eau est formée d'oxygène et d'hydrogène :

1° En enflammant un jet d'hydrogène desséché au moyen du tube à chlorure de calcium *bc* sous une cloche *d* : on la voit se recouvrir intérieurement de gouttes d'eau dont le nombre augmente tant que dure la combustion (*fig.* 13) ;

2° En mettant l'eau en contact avec des métaux qui la décom-

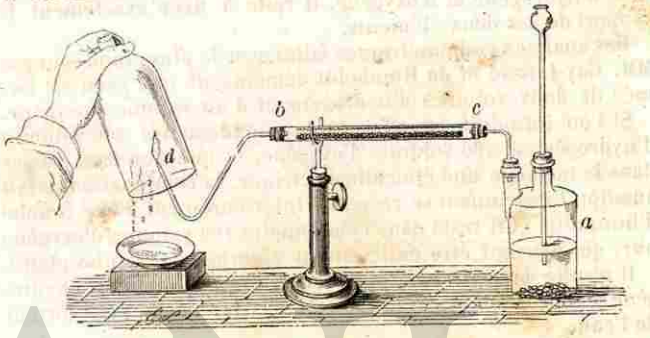

Fig. 13.

posent, soit à froid, comme le potassium, soit à une température élevée, comme le fer, l'étain, etc. : dans cette décomposition, l'oxygène de l'eau se combine avec les métaux et l'hydrogène se dégage ;

3° En décomposant l'eau à l'aide de la pile : l'oxygène se rend au pôle positif, et l'hydrogène au pôle négatif. Le volume du premier de ces gaz est sensiblement la moitié de celui du second (*fig.* 14).

a représente une pile ; *b*, un vase de verre dont le fond est

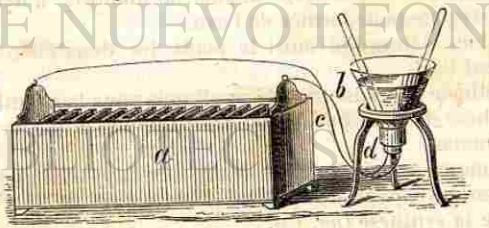

Fig. 14.

traversé par deux fils de platine *c*, qui sont recouverts de petites cloches graduées *b* remplies d'eau.

On rend ce liquide bon conducteur de l'électricité en l'aigui-

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN ®
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

sant d'un peu d'acide sulfurique. Dès qu'on met chaque fil de platine en contact avec les rhéophores de la pile, l'eau se décompose, l'oxygène se porte au pôle positif *c* et l'hydrogène au pôle négatif *d*. Un appareil disposé de cette manière s'appelle un *voltamètre*.

Les expériences précédentes ayant démontré que l'eau est formée d'hydrogène et d'oxygène, il reste à fixer exactement le rapport de ces deux éléments.

Des analyses eudiométriques faites avec le plus grand soin par MM. Gay-Lussac et de Humboldt démontrent que l'eau est formée de deux volumes d'hydrogène et d'un volume d'oxygène.

Si l'on introduit en effet dans un eudiomètre 200 volumes d'hydrogène et 200 volumes d'oxygène, et que l'on fasse passer dans le mélange une étincelle électrique, la combinaison se fait aussitôt, l'instrument se recouvre intérieurement d'une couche d'humidité, et il reste dans l'eudiomètre 100 volumes d'oxygène pur, qui peuvent être entièrement absorbés par le phosphore.

Il résulte donc de cette expérience que 200 volumes d'hydrogène se sont combinés avec 100 volumes d'oxygène, pour former de l'eau.

On fixe avec précision, par la synthèse, la composition pondérale de l'eau, en réduisant un poids connu d'un oxyde, d'oxyde de cuivre, par exemple, par de l'hydrogène pur et sec : la composition de l'eau se déduit alors du poids de l'oxyde avant l'expérience, du poids du métal réduit et du poids de l'eau formée pendant l'opération.

Soient P un poids connu d'oxyde de cuivre, P′ son poids après la réduction, c'est-à-dire le poids de cuivre, P — P′ donnera le poids de l'oxygène contenu dans l'oxyde. En pesant exactement l'eau produite et en retranchant du poids de cette eau le poids de l'oxygène P — P′, le reste donne la quantité d'hydrogène unie à l'oxygène pour former de l'eau.

On a donc déterminé ainsi le poids des deux éléments qui constituent l'eau.

La méthode précédente a été appliquée pour la première fois à la synthèse de l'eau par Berzelius et Dulong, et perfectionnée par M. Dumas.

Nous donnerons ici quelques détails sur l'appareil que M. Dumas a employé pour déterminer la composition de l'eau au moyen de la synthèse (*fig.* 15).

M. Dumas s'est surtout attaché à purifier complétement l'hydrogène, et à produire dans chaque expérience une quantité d'eau qui s'élevait en général à 50 ou 60 grammes.

L'hydrogène obtenu par la méthode ordinaire, au moyen du zinc, de l'eau et de l'acide sulfurique du commerce, peut contenir des vapeurs nitreuses, de l'acide sulfureux, de l'hydrogène carboné, de l'acide sulfhydrique et de l'hydrogène arsénié ; il est introduit dans le flacon F et déplacé lentement au moyen du liquide qui sort de l'entonnoir à robinet E.

Pour avoir l'hydrogène dans un état de pureté absolue, il est

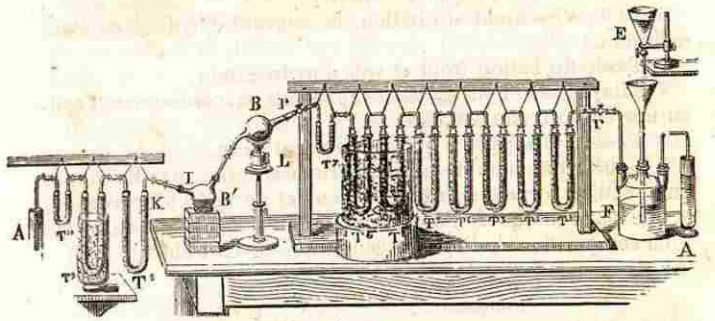

Fig. 15.

indispensable d'opérer avec un acide sulfurique débarrassé d'acide sulfureux et d'acide azotique (voir *Acide sulfurique*).

Les autres corps étrangers proviennent du charbon, du soufre et de l'arsenic contenus souvent en petite quantité dans le zinc du commerce. Le gaz s'en dépouille en traversant les tubes en U représentés par les lettres T^1, T^2... T^7, remplis de fragments de verre humectés de diverses dissolutions ; l'hydrogène carboné est retenu par de la potasse caustique ; l'acide sulfhydrique, par de l'azotate de plomb ; l'hydrogène arsénié, par du sulfate d'argent ou du bichlorure de mercure.

L'hydrogène se dessèche en passant dans une série de tubes qui contiennent de l'acide sulfurique et de l'acide phosphorique anhydre divisé par des fragments de pierre ponce.

L'oxyde de cuivre est placé dans un ballon de verre très-dur B, pouvant supporter une chaleur rouge pendant une journée entière sans se déformer. Le ballon est chauffé au moyen d'une forte lampe à alcool L.

Le ballon contenant de l'oxyde a été soumis d'abord à une dessiccation prolongée ; on y fait le vide avant de commencer l'opération.

L'eau formée pendant l'expérience se condense dans un ballon B′, puis dans une série de tubes desséchants T^8, T^9, T^{10}, destinés à retenir la vapeur aqueuse entraînée par l'hydrogène en excès.

La synthèse de l'eau se compose des opérations suivantes :

UNAM DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

1° Dégagement d'hydrogène dans l'appareil pour en balayer l'air ;

2° Pesée du ballon plein d'oxyde de cuivre et vide d'air ;

3° Pesée des appareils destinés à retenir l'eau ;

4° Ajustement de l'appareil ;

5° Réduction de l'oxyde de cuivre ;

6° Refroidissement du ballon, le courant d'hydrogène étant maintenu ;

7° Pesée du ballon froid et vide d'hydrogène ;

8° Balayage de l'hydrogène des appareils qui contiennent l'eau, au moyen d'un courant d'air sec ;

9° Pesée des appareils qui contiennent l'eau.

Il résulte des nombreuses expériences faites par M. Dumas que l'eau est formée de 100 d'oxygène et de 12,50 d'hydrogène, et que par conséquent l'équivalent de l'hydrogène est de 12,50.

La composition de l'eau en centièmes devient alors :

Oxygène	88,888
Hydrogène	11,112
Eau	100,000

On peut déduire encore la composition de l'eau des densités de l'oxygène et de l'hydrogène.

On a vu que l'eau est formée de deux volumes d'hydrogène et d'un volume d'oxygène :

0,13852 = 2 fois la densité de l'hydrogène ;
1,10563 = 1 fois la densité de l'oxygène.

Ces nombres sont entre eux comme 12,50 et 100.

Pour déterminer le rapport qui existe entre le volume de la vapeur d'eau et les volumes des gaz qui la constituent, il suffit de comparer la densité de la vapeur d'eau avec la somme de la densité de l'oxygène et du double de la densité de l'hydrogène.

La densité de la vapeur d'eau est égale à 0,622 (M. Regnault).

En ajoutant au double de la densité de l'hydrogène = 0,13852, la densité de l'oxygène = 1,10563, la somme 1,24415 se confond exactement avec le double de la densité de la vapeur d'eau.

On voit donc qu'un volume d'oxygène et deux volumes d'hydrogène représentent deux volumes de vapeur aqueuse, ou qu'un volume de vapeur d'eau est formé d'un volume d'hydrogène et d'un demi-volume d'oxygène.

En résumé : l'eau contient *en centièmes* 88,888 d'oxygène ;
11,112 d'hydrogène.

En *équivalents*, elle est formée d'un équivalent d'oxygène = 100 et d'un équivalent d'hydrogène = 12,50.

En *volumes*, elle contient deux volumes d'hydrogène et un volume d'oxygène, représentant deux volumes de vapeur aqueuse. La formule HO représente un équivalent d'eau ou 112,50.

L'eau peut être *solide*, *liquide* ou *gazeuse*. Nous l'examinerons sous ces différents états.

Eau solide. — L'eau, en se solidifiant, peut être amorphe ou cristallisée régulièrement. La forme cristalline de l'eau solide est celle d'un prisme hexaèdre de 120°, ou celle d'un dodécaèdre isocèle. Ses cristaux possèdent la double réfraction et appartiennent au système rhomboédrique.

D'après MM. W. Scoresby et Dufrénoy, la neige affecte souvent la forme d'étoile à six rayons, chaque rayon étant un prisme régulier à six faces ; quelquefois même le centre de l'étoile est occupé par une petite lame hexagonale brillante, et les rayons de l'étoile divergent de chacun de ses angles.

En passant de l'état liquide à l'état solide, l'eau augmente de volume. Sa densité devient 0,916, ou plus exactement 0,910 d'après M. Brunner, celle de l'eau à + 4° centig. étant 1,000.

Cette augmentation de volume qu'éprouve l'eau en se solidifiant explique :

1° Pourquoi la glace se maintient constamment à la surface des eaux tranquilles ;

2° Pourquoi l'eau contenue dans le tissu cellulaire des plantes ou des fruits, qui se solidifie par une forte gelée, détermine par son augmentation de volume la rupture des vaisseaux capillaires, fait périr les végétaux en peu de temps et devient la cause de la décomposition rapide des fruits gelés ;

3° Pourquoi les fontaines et les carafes remplies d'eau se brisent souvent pendant les froids de l'hiver, quand l'eau qu'elles contiennent se solidifie : les tuyaux de conduite des eaux qui ne sont pas profondément enfouis dans la terre, se rompent également lorsque l'eau qui les traverse vient à geler ;

4° Pourquoi les pierres qu'on appelle *gélives*, qui peuvent absorber une quantité d'eau considérable, se brisent en hiver par suite de la dilatation qu'éprouve en se congelant l'eau contenue dans leurs pores ;

5° Pourquoi l'eau, en se solidifiant, détermine quelquefois la rupture des métaux ou des alliages les plus résistants.

C'est ainsi qu'on peut briser des canons de fusil, et même des canons de bronze, en les remplissant d'eau et en les exposant, après les avoir hermétiquement fermés, à une température qui détermine la solidification de l'eau qu'ils contiennent.

La glace, pendant sa fusion, conserve une température constante que l'on prend pour l'un des deux points fixes des thermomètres : c'est le zéro de leur échelle. Le point où l'eau se

1° Dégagement d'hydrogène dans l'appareil pour en balayer l'air ;

2° Pesée du ballon plein d'oxyde de cuivre et vide d'air ;

3° Pesée des appareils destinés à retenir l'eau ;

4° Ajustement de l'appareil ;

5° Réduction de l'oxyde de cuivre ;

6° Refroidissement du ballon, le courant d'hydrogène étant maintenu ;

7° Pesée du ballon froid et vide d'hydrogène ;

8° Balayage de l'hydrogène des appareils qui contiennent l'eau, au moyen d'un courant d'air sec ;

9° Pesée des appareils qui contiennent l'eau.

Il résulte des nombreuses expériences faites par M. Dumas que l'eau est formée de 100 d'oxygène et de 12,50 d'hydrogène, et que par conséquent l'équivalent de l'hydrogène est de 12,50.

La composition de l'eau en centièmes devient alors :

Oxygène	88,888
Hydrogène	11,112
Eau	100,000

On peut déduire encore la composition de l'eau des densités de l'oxygène et de l'hydrogène.

On a vu que l'eau est formée de deux volumes d'hydrogène et d'un volume d'oxygène :

0,13852 = 2 fois la densité de l'hydrogène ;
1,10563 = 1 fois la densité de l'oxygène.

Ces nombres sont entre eux comme 12,50 et 100.

Pour déterminer le rapport qui existe entre le volume de la vapeur d'eau et les volumes des gaz qui la constituent, il suffit de comparer la densité de la vapeur d'eau avec la somme de la densité de l'oxygène et du double de la densité de l'hydrogène.

La densité de la vapeur d'eau est égale à 0,622 (M. Regnault).

En ajoutant au double de la densité de l'hydrogène = 0,13852, la densité de l'oxygène = 1,10563, la somme 1,24415 se confond exactement avec le double de la densité de la vapeur d'eau.

On voit donc qu'un volume d'oxygène et deux volumes d'hydrogène représentent deux volumes de vapeur aqueuse, ou qu'un volume de vapeur d'eau est formé d'un volume d'hydrogène et d'un demi-volume d'oxygène.

En résumé : l'eau contient *en centièmes* 88,888 d'oxygène ;
11,112 d'hydrogène.

En *équivalents*, elle est formée d'un équivalent d'oxygène = 100 et d'un équivalent d'hydrogène = 12,50.

En *volumes*, elle contient deux volumes d'hydrogène et un volume d'oxygène, représentant deux volumes de vapeur aqueuse. La formule HO représente un équivalent d'eau ou 112,50.

L'eau peut être *solide*, *liquide* ou *gazeuse*. Nous l'examinerons sous ces différents états.

Eau solide. — L'eau, en se solidifiant, peut être amorphe ou cristallisée régulièrement. La forme cristalline de l'eau solide est celle d'un prisme hexaèdre de 120°, ou celle d'un dodécaèdre isocèle. Ses cristaux possèdent la double réfraction et appartiennent au système rhomboédrique.

D'après MM. W. Scoresby et Dufrénoy, la neige affecte souvent la forme d'étoile à six rayons, chaque rayon étant un prisme régulier à six faces ; quelquefois même le centre de l'étoile est occupé par une petite lame hexagonale brillante, et les rayons de l'étoile divergent de chacun de ses angles.

En passant de l'état liquide à l'état solide, l'eau augmente de volume. Sa densité devient 0,916, ou plus exactement 0,910 d'après M. Brunner, celle de l'eau à + 4° centig. étant 1,000.

Cette augmentation de volume qu'éprouve l'eau en se solidifiant explique :

1° Pourquoi la glace se maintient constamment à la surface des eaux tranquilles ;

2° Pourquoi l'eau contenue dans le tissu cellulaire des plantes ou des fruits, qui se solidifie par une forte gelée, détermine par son augmentation de volume la rupture des vaisseaux capillaires, fait périr les végétaux en peu de temps et devient la cause de la décomposition rapide des fruits gelés ;

3° Pourquoi les fontaines et les carafes remplies d'eau se brisent souvent pendant les froids de l'hiver, quand l'eau qu'elles contiennent se solidifie : les tuyaux de conduite des eaux qui ne sont pas profondément enfouis dans la terre, se rompent également lorsque l'eau qui les traverse vient à geler ;

4° Pourquoi les pierres qu'on appelle *gélives*, qui peuvent absorber une quantité d'eau considérable, se brisent en hiver par suite de la dilatation qu'éprouve en se congelant l'eau contenue dans leurs pores ;

5° Pourquoi l'eau, en se solidifiant, détermine quelquefois la rupture des métaux ou des alliages les plus résistants.

C'est ainsi qu'on peut briser des canons de fusil, et même des canons de bronze, en les remplissant d'eau et en les exposant, après les avoir hermétiquement fermés, à une température qui détermine la solidification de l'eau qu'ils contiennent.

La glace, pendant sa fusion, conserve une température constante que l'on prend pour l'un des deux points fixes des thermomètres : c'est le zéro de leur échelle. Le point où l'eau se

congèle, présente souvent de grandes variations, et n'est pas adopté pour la fixation du zéro des thermomètres. Quand l'eau n'est pas agitée, on peut abaisser sa température jusqu'à — 12° sans la solidifier; si on l'agite, elle se congèle aussitôt et l'on observe un dégagement de chaleur qui fait remonter rapidement sa température à zéro (Gay-Lussac).

La congélation de l'eau présente donc deux phénomènes remarquables : un dégagement de chaleur et une augmentation de volume.

L'eau qui tient des sels en dissolution se congèle plus lentement que l'eau pure. Lorsqu'une dissolution saline éprouve une congélation partielle, c'est l'eau pure qui se solidifie en premier lieu, tandis que les sels restent dans l'eau mère. Cette propriété a été appliquée à la concentration de certaines eaux salées.

La glace en fondant absorbe une quantité de chaleur considérable. La quantité de chaleur qu'un poids déterminé de glace à zéro exige pour changer d'état est égale à celle qui suffirait pour porter le même poids d'eau liquide de 0 à 75°, ou plus exactement à 79° (MM. de la Provostaye et P. Desains). Aussi, lorsqu'on mélange des poids égaux de neige à 0° et d'eau à 79°, le mélange entre en fusion et la température reste à 0°.

Eau liquide. — L'eau est inodore, insipide, incolore, mais prise en masses considérables, elle présente une teinte verdâtre. Lorsqu'on soumet à l'action de la chaleur l'eau prise à zéro, son volume diminue jusqu'à + 4°, puis augmente progressivement jusqu'à la température de son ébullition qui est constante, quand la pression extérieure ne varie pas.

A 8° le volume de l'eau est à peu près le même qu'à 0°. Son maximum de densité est à 4°, d'après M. Despretz.

L'eau, considérée comme dissolvant, intéresse à la fois les arts, l'industrie et l'analyse chimique. Aussi range-t-on en première ligne parmi les différentes propriétés d'un corps son degré de solubilité ou d'insolubilité dans l'eau.

Eau à l'état de vapeur. — Le point d'ébullition d'un liquide est toujours le même sous la même pression. L'eau, sous la pression ordinaire de l'atmosphère, qui équivaut à celle d'une colonne de mercure haute de $0^{m},760$, entre en ébullition à une température invariable, qui sert à fixer le centième degré de l'échelle du thermomètre centigrade.

L'eau, à 0°, en se réduisant en vapeur, augmente environ de 1700 fois son volume.

La température de l'ébullition de l'eau varie avec la pression. En renfermant l'eau dans une enveloppe suffisamment résistante, on peut porter l'eau à une température très-élevée et l'empêcher de bouillir. Cette expérience s'exécute dans un appareil que l'on nomme *marmite de Papin.*

M. Cagniard-Latour a enfermé de l'eau dans des tubes de verre très-épais, purgés d'air et fermés à la lampe. En portant ces tubes au rouge naissant, il s'est assuré que l'eau peut se réduire en vapeur dans un espace qui n'est que quatre fois plus grand que son propre volume.

La vapeur d'eau est inodore, incolore, transparente; sa densité est 0,622; un litre d'air pesant $1^{gr},2937$, un litre de vapeur d'eau ne pèse que $1,2937 \times 0,622 = 0^{gr},804$.

L'eau, comme tous les corps volatils, émet des vapeurs aux températures les plus basses. Cette évaporation augmente avec la température.

La vapeur d'eau soumise au refroidissement se condense et passe à l'état d'eau liquide. Cette condensation se produit dans l'air atmosphérique lorsqu'il contient une quantité de vapeur d'eau plus grande que celle qu'il peut conserver à l'état de saturation. C'est ainsi que se forment la rosée, la gelée blanche, le brouillard, la pluie, la neige. La vapeur d'eau condensée dans l'atmosphère prend le nom de *brouillard* quand elle est près de la surface de la terre, et de *nuage* quand elle est suspendue à une certaine hauteur dans l'atmosphère. La vapeur, en se condensant dans l'air, forme de petites sphérules qui constituent la *vapeur sous forme vésiculaire.*

L'eau, pour se transformer complétement en un fluide élastique, exige environ cinq fois et demie plus de chaleur que pour s'échauffer de 0 à 100°; elle absorbe 540 calories pour passer de l'état liquide à l'état gazeux.

Ainsi, un kilogramme de vapeur aqueuse à 100°, qu'on reçoit dans $5^{kil},500$ d'eau à zéro, produit $6^{kil},500$ d'eau liquide à 100°. On s'est servi de ce principe dans les usines, pour porter à l'ébullition de grandes masses d'eau placées dans des vases de bois, qui seraient altérés par l'action directe du feu. Dans le cas où la vapeur en se condensant peut être nuisible, on la fait circuler dans un double fond ou dans des tuyaux qui plongent dans le liquide qu'il s'agit d'échauffer.

Propriétés chimiques de l'eau. — L'eau n'exerce aucune action sur les réactifs colorés. Elle est indécomposable par la chaleur. Plusieurs corps simples la décomposent : les uns, comme le chlore, se combinent avec son hydrogène en laissant dégager son oxygène; les autres, comme le potassium, le fer, etc., s'emparent de son oxygène en mettant l'hydrogène en liberté.

L'eau se combine avec un grand nombre de corps en propor-

tions définies et forme des composés qui ont reçu le nom d'*hydrates*.

En s'unissant aux acides, aux bases et aux sels, l'eau ne modifie pas, en général, leurs caractères distinctifs ; aussi étudie-t-on ordinairement les propriétés spécifiques de ces corps dans leurs hydrates.

Toutefois, dans quelques cas, l'eau, qui s'unit aux acides, aux bases, aux sels, détermine des modifications importantes dans leurs propriétés.

La plupart des corps n'éprouvent pas de décomposition en se dissolvant dans l'eau ; mais il existe un certain nombre de sels, tels que l'azotate de bismuth, le stéarate de potasse, etc., qui, dans leur contact avec l'eau, se séparent en deux parties, dont l'une, insoluble, se précipite, et l'autre, soluble, reste en dissolution dans l'eau.

M. Chevreul a particulièrement appelé l'attention des chimistes sur cet ordre de phénomènes.

État de l'eau dans la nature. — L'eau que l'on rencontre à la surface de la terre ou dans son intérieur n'est jamais pure.

L'*eau de pluie* contient en dissolution toutes les substances qui existent dans l'air, telles que l'oxygène, l'azote, l'acide carbonique, et quelquefois des traces d'acide azotique, de carbonate ou d'azotate d'ammoniaque. Ces derniers sels se trouvent surtout dans les eaux de pluie d'orage. Les premières eaux de pluie contiennent en outre les corps étrangers, les poussières qui sont en suspension dans l'atmosphère. Toutefois, l'eau de pluie, recueillie avec soin, est souvent très-pure, et peut remplacer l'eau distillée dans la plupart des opérations chimiques.

L'eau des fleuves, des rivières, des sources, des puits, est moins pure que l'eau de pluie. Elle renferme des chlorures, des sulfates et des carbonates à base de chaux, de magnésie, et quelquefois de soude, de potasse et d'alumine. La composition de ces eaux varie avec la nature des terrains qu'elles ont traversés. Elles sont propres le plus souvent à la boisson, à la cuisson des légumes, et n'ont pas de saveur sensible. On leur donne, dans ce cas, le nom d'*eaux douces* ou d'*eaux potables*.

Quelquefois les eaux sont impropres à la cuisson des légumes et au savonnage : on dit alors qu'elles sont *dures* ou *crues*.

Les eaux douces ne laissent qu'un très-faible résidu quand on les soumet à l'évaporation, conservent leur transparence quand on les fait bouillir, sont limpides, sans saveur; elles dissolvent le savon, ou du moins elles ne forment dans les dissolutions de savon qu'un précipité très-peu considérable.

La mauvaise qualité des eaux crues doit être attribuée à la présence des sels calcaires. Elles forment des grumeaux avec l'eau de savon, et ne peuvent être appliquées à tous les usages domestiques.

On divise les eaux crues en deux espèces principales :

Les eaux dites *séléniteuses* ; la plus grande partie de leur chaux est à l'état de sulfate. Telles sont les eaux des puits de Paris, qui sont quelquefois saturées de sulfate de chaux (plâtre). Elles ne se troublent pas par l'ébullition et forment des précipités abondants avec l'oxalate d'ammoniaque et le chlorure de baryum.

Les eaux crues de la seconde espèce sont les *eaux calcaires* qui contiennent du carbonate de chaux dissous à la faveur d'un excès d'acide carbonique. Elles bleuissent la dissolution de bois de campêche, se troublent par l'ébullition et par l'exposition à l'air ou sous l'influence de l'eau de chaux. On les rend potables et propres aux usages domestiques :

1° En les faisant bouillir quelques instants et les abandonnant ensuite au repos (l'excès d'acide carbonique, qui dissolvait le carbonate calcaire, se dégage, et le carbonate de chaux se précipite) ;

2° En les agitant au contact de l'air, ce qui détermine aussi le dégagement de l'acide carbonique en excès et le dépôt du carbonate de chaux ;

3° En les traitant par de l'eau de chaux jusqu'à ce qu'elles ne précipitent plus avec ce réactif. Dans ce cas, le bicarbonate de chaux est transformé en carbonate de chaux neutre insoluble : $CaO,2CO^2 + CaO = 2(CaO,CO^2)$.

Les eaux séléniteuses peuvent être rendues, sinon potables, du moins propres à la cuisson des légumes et au savonnage, lorsqu'on y verse une dissolution de carbonate de soude : $CaO,SO^3 + NaO,CO^2 = NaO,SO^3 + CaO,CO^2$.

Cette réaction produit du carbonate de chaux insoluble et du sulfate de soude ; ce dernier sel, quoique soluble dans l'eau, est sans inconvénient dans la plupart des opérations industrielles.

On peut, à l'aide du savon, rendre l'eau séléniteuse propre au savonnage. Il suffit d'une petite quantité de savon pour précipiter toute la chaux à l'état de margarate, de stéarate et d'oléate de chaux insolubles ; ces précipités étant une fois formés, le savon ensuite se dissout sans éprouver de décomposition.

Les eaux que l'on considère comme les plus pures sont celles des torrents qui descendent des montagnes granitiques. On doit cependant leur préférer, pour la boisson, des eaux moins pures qui contiennent une petite quantité de sels calcaires. Les expériences de M. Boussingault ont établi nettement que la chaux des eaux potables concourt, avec celle que contiennent les aliments, au développement du système osseux.

Pour reconnaître la présence du bicarbonate de chaux tenu en dissolution dans les eaux, M. Dupasquier a proposé l'emploi de la teinture alcoolique de bois d'Inde. La matière colorante jaune de ce bois passe au violet lorsque l'eau contient la plus faible trace de bicarbonate de chaux. Ce caractère suffit en général pour l'essai des eaux potables, dans lesquelles on ne rencontre jamais, ou presque jamais, de bicarbonate de potasse ou de soude. Pourtant, comme ces derniers sels font aussi passer au violet la dissolution de bois d'Inde, et qu'ils pourraient exister accidentellement dans l'eau à essayer, on ajoute à l'eau quelques gouttes de chlorure de calcium, qui ne forme un précipité que dans le cas où l'eau contient du bicarbonate de potasse ou de soude.

On a signalé la présence de la silice et des silicates alcalins dans quelques eaux potables. M. Deville a reconnu que la silice est un des éléments constants des eaux employées pour la boisson : il en a signalé des proportions notables dans les eaux de la Loire puisées au moment de leur débordement.

Les azotates se rencontrent quelquefois dans les eaux communes, surtout dans les eaux des puits des grandes villes.

Les eaux potables laissent par l'évaporation un résidu dont le poids ne s'élève pas en général au-dessus de 1 à 3 décigrammes par litre. Ce résidu consiste surtout en carbonate et en sulfate de chaux, et en chlorure de calcium.

L'eau de la mer contient par litre environ 42 grammes de différents sels dans lesquels le sel marin doit être compris pour 26 ou 27 grammes.

Stalactites, incrustations et dépôts dans les chaudières. — Lorsque l'eau, chargée de carbonate ou de phosphate de chaux, est abandonnée au contact de l'air, ou soumise à l'action de la chaleur, ces deux sels se déposent, parce que l'excès d'acide carbonique qui les tenait en dissolution se dégage. La plupart des stalactites et beaucoup de dépôts de carbonate ou de phosphate calcaires sont formés par ce mode de précipitation lente. Les dépôts que laissent certaines eaux dans les tuyaux de conduite ont la même origine.

De grandes quantités d'eau évaporées dans les générateurs et dans les chaudières à vapeur, déposent contre les parois de ces appareils des sels calcaires dont la dureté est une cause de détérioration, parce qu'il faut souvent employer le marteau pour les détacher. On obvie à cet inconvénient en introduisant dans l'eau de la râpure de pommes de terre, ou de l'argile, ou bien du chlorhydrate d'ammoniaque, ou du carbonate de soude. Ces corps, et principalement le carbonate de soude, dont M. Kuhlmann a proposé l'emploi, empêchent le résidu de l'évaporation de l'eau de s'agréger, et permettent de l'enlever facilement.

Dans un grand nombre de cas, on pourrait séparer les sels calcaires et magnésiens des eaux avant de remplir les chaudières, en précipitant ces sels à chaud par une quantité suffisante de carbonate de soude.

Air dissous dans l'eau. — L'eau qui a été en contact avec l'air atmosphérique contient de l'acide carbonique, et de plus un mélange d'oxygène et d'azote. On constate la présence de ces gaz en remplissant complétement d'eau un ballon de verre de 2 litres environ de capacité. On met le ballon en communication par un bouchon avec un tube également rempli d'eau, et qui s'engage sous une cloche pleine d'eau ou mieux de mercure. On porte peu à peu l'eau du ballon à l'ébullition, et l'on voit bientôt se dégager une quantité de gaz assez considérable qui vient se rendre dans la cloche : 100 volumes d'eau donnent environ 3,2 volumes de gaz.

En analysant le gaz extrait de l'eau, on reconnaît que les volumes de l'azote et de l'oxygène dissous dans l'eau sont à peu près dans le rapport de 67 à 33, rapport très-différent de celui où ils existent dans l'air.

Cette différence trouve son explication dans les lois suivantes :

Lois de la solubilité des gaz. — Ces lois découvertes au commencement de ce siècle, sont au nombre de deux :

1° *L'eau, en contact avec une atmosphère indéfinie d'un gaz, en dissout un volume qui, ramené à la pression de cette atmosphère, est, pour une température donnée, dans un rapport constant avec le volume du liquide, quelle que soit la pression.*

Il résulte de la loi qui précède, énoncée pour la première fois par Henri de Manchester, en 1805, que le poids du gaz dissous par un volume donné de liquide, est proportionnel à la pression que le gaz non dissous exerce sur le liquide. Le gaz dissous devra donc se dégager en totalité, quand on fera le vide au-dessus de la dissolution, et, au contraire, si on augmente la pression du gaz mis en contact avec le liquide, on en pourra faire dissoudre un plus grand poids. C'est ce que l'on utilise dans la préparation des eaux de Seltz artificielles, en mettant de l'eau en contact avec de l'acide carbonique comprimé à 7 atmosphères, par exemple, on lui fait dissoudre un poids de gaz 7 fois plus considérable que celui qu'elle dissoudrait si l'acide carbonique avait seulement la pression atmosphérique.

2° *L'eau, en présence d'une atmosphère formée de plusieurs gaz,*

dissout chacun d'eux comme s'il était seul, avec la pression qu'il possède dans le mélange (Dalton).

C'est ainsi que l'eau, en contact avec l'air atmosphérique, dissout l'azote, comme si ce gaz existait seul avec une pression égale aux 4/5 environ de la pression totale, et l'oxygène, comme s'il formait à lui seul l'atmosphère, avec une pression égale au 1/5 de la pression totale; aussi le rapport dans lequel ces gaz se trouvent dissous est-il égal à

$$\frac{0,02035 \times \frac{4}{5}}{0,04114 \times \frac{1}{5}} = \frac{0,01628}{0,00823}, \text{ ce qui donne } \begin{cases} \text{Az.} & 66,4 \\ \text{Ox.} & 33,6 \\ & 100,0 \end{cases}$$

C'est, en effet, dans ces proportions que l'air extrait de l'eau contient les gaz oxygène et azote.

L'air dissous dans l'eau sert à la respiration des poissons. Si l'on fait bouillir de l'eau pour la priver d'air et qu'on la laisse refroidir dans un vase hermétiquement fermé, un poisson que l'on plonge dans cette eau meurt au bout de quelques instants.

Il est reconnu, d'ailleurs, que certaines espèces de poissons ne viennent presque jamais à la surface de l'eau, et que tous sont munis d'appareils bronchiques propres à absorber l'oxygène en dissolution. Lorsque la proportion d'oxygène contenue dans l'eau d'un étang vient à diminuer, les poissons qui le peuplent ne tardent pas à périr.

L'air que l'eau tient en dissolution donne aux eaux de source leur saveur fraîche et agréable. Ces eaux, privées d'air, deviennent lourdes, d'une digestion lente et difficile.

L'eau distillée est fade et désagréable ; mais, si on l'agite au contact de l'air et qu'on l'en sature, elle devient propre à la boisson. C'est ainsi que dans les navires on peut faire usage de l'eau de mer distillée après l'avoir préalablement exposée à l'air.

On a cru pendant longtemps que l'air contenu dans les pores de la neige était moins riche en oxygène que l'air atmosphérique ; M. Boussingault a démontré que le gaz extrait de neiges prises à des hauteurs très-variables a toujours la même composition que l'air atmosphérique.

Il ne suffit pas de comprimer et de faire fondre la neige pour obtenir l'air qu'elle contient ; l'oxygène étant plus soluble que l'azote, il resterait en dissolution, dans l'eau provenant de la fusion de la neige, un mélange gazeux plus riche en oxygène que celui qui se dégagerait. On doit donc, pour retirer l'air de la neige, la faire fondre, et porter l'eau à l'ébullition.

Distillation de l'eau. — La distillation de l'eau a pour but

de la purifier en la débarrassant des corps étrangers qu'elle tient en dissolution.

Ces corps sont de deux espèces : les uns gazeux ou volatils, tels que l'oxygène, l'azote, l'acide carbonique, l'ammoniaque, l'azotate et le carbonate d'ammoniaque ; les autres fixes, tels que les sels à bases de potasse, de soude, de chaux, de magnésie, d'alumine.

Les premières quantités d'eau distillée entraînent les corps gazeux ou volatils, et sont rejetées comme étant impures ; les composés fixes restent au fond de l'appareil distillatoire.

La distillation doit être arrêtée au moment où les sels tenus en dissolution dans l'eau commencent à se déposer. Si l'on prolongeait l'opération, l'eau distillée pourrait contenir de petites quantités de ces mêmes sels entraînés mécaniquement ou même décomposés.

Appareils distillatoires. — Il existe plusieurs espèces d'appareils distillatoires.

Le plus simple se compose d'une cornue de verre *b*, d'un ballon *d*, d'une allonge *c* ; la cornue est placée sur un fourneau *a* (*fig.* 16).

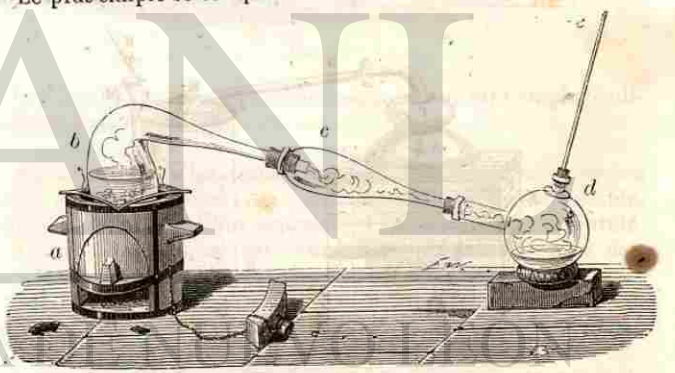

Fig. 16.

L'eau introduite dans la cornue, qu'elle remplit aux trois quarts, est portée à l'ébullition. La vapeur qui se produit se condense dans le récipient, qui plonge dans l'eau, et qu'on a soin de maintenir froid avec un linge mouillé.

Les premières portions d'eau distillée sont rejetées ; celles que l'on recueille ensuite sont pures : la distillation ne doit être arrêtée que lorsque les 4/5 environ de l'eau ont passé dans le récipient.

L'eau distillée dans des appareils de verre est quelquefois légèrement alcaline, parce que l'eau bouillante attaque le verre et dissout des traces de soude.

Quelquefois aussi l'eau distillée contient un peu d'acide chlorhydrique, qui provient du chlorure de magnésium que la concentration décompose en magnésie et en acide chlorhydrique. On évite cette altération de l'eau en ajoutant dans l'eau soumise à la distillation une certaine quantité de chaux, qui forme, avec le chlorure de magnésium, de la magnésie et du chlorure de calcium, qui ne se décompose pas par l'ébullition. La chaux, ayant l'avantage d'absorber l'acide carbonique contenu dans l'eau, doit être employée en excès; toutefois, dans la plupart des cas, on prépare l'eau distillée sans ajouter de chaux dans l'appareil distillatoire.

On prépare ordinairement l'eau distillée dans un appareil qui porte le nom d'*alambic*. Une chaudière de cuivre A, appelée *cucurbite*, contient le liquide à distiller; elle est recouverte par le *chapiteau* C, pièce mobile qui complète avec elle une sorte de

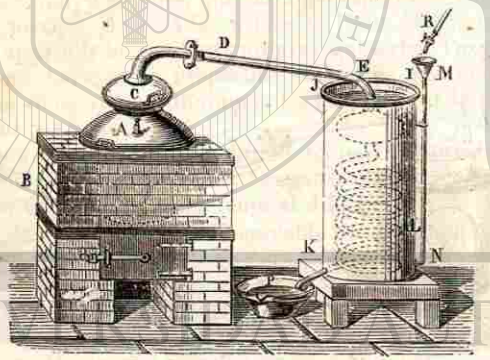

Fig. 17.

cornue. Le col s'adapte à un tube recourbé qui porte le nom de *serpentin* DE et qui plonge dans un réfrigérant JKN, où l'on maintient un courant d'eau froide arrivant par la partie inférieure N, tandis que l'eau chaude sort par une tubulure J placée à la partie supérieure et peut servir à alimenter la cucurbite (*fig.* 17).

On doit à Gay-Lussac un petit appareil qui peut s'appliquer non-seulement à l'eau distillée, mais encore à la distillation de toutes sortes de liquides (*fig.* 18).

Cet appareil se compose d'un ballon de verre A, dans lequel

on introduit le liquide à distiller, communiquant avec un tube condenseur BC, qui s'engage dans un ballon D; ce tube traverse un réfrigérant légèrement incliné EF, qui reçoit de l'eau froide par le robinet R et qui perd son eau chaude par le tube G.

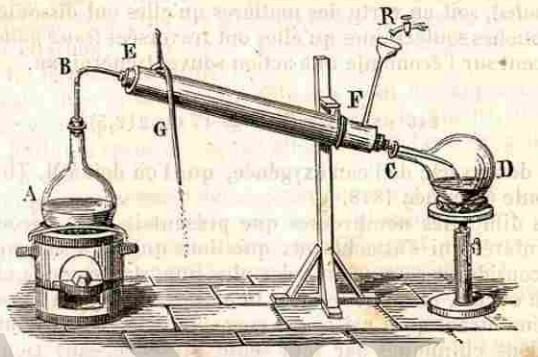

Fig. 18.

Cet excellent système de condensation peut être employé utilement dans l'industrie.

Essai de l'eau distillée. — L'eau distillée étant employée dans toutes les recherches analytiques, il est indispensable, avant de l'appliquer aux expériences, d'en constater la pureté.

L'eau distillée, pour être considérée comme pure, ne doit pas former de précipité avec les réactifs suivants :

Les *eaux de chaux, de baryte*, l'*acétate de plomb tribasique*, qui indiquent la présence de l'acide carbonique ;

Le *chlorure de baryum*, qui précipite les sulfates ;

L'*azotate d'argent*, qui forme avec les chlorures un précipité blanc de chlorure d'argent ;

L'*oxalate d'ammoniaque*, qui précipite les sels de chaux ;

L'*acide sulfhydrique* et les *sulfures solubles*, indiquant la présence des métaux proprement dits.

On constate facilement la présence des matières organiques dans une eau en y ajoutant un peu de chlorure d'or et en faisant bouillir ; la liqueur prend une teinte brune, due à la réduction du chlorure d'or, quand elle contient des matières organiques (M. Dupasquier).

Usages. — Parmi les applications de l'eau, nous rappellerons seulement ici son emploi continuel dans l'industrie, pour dis-

soudre, purifier ou faire cristalliser un très-grand nombre de substances. Elle est constamment employée pour déterminer ou favoriser beaucoup de réactions chimiques, tant dans l'industrie que dans les laboratoires. La médecine utilise partout les eaux *minérales* qui, soit en vertu de leur température (*eaux thermales*), soit en vertu des matières qu'elles ont dissoutes dans les couches souterraines qu'elles ont traversées (*eaux minérales*), exercent sur l'économie une action souvent énergique.

EAU OXYGÉNÉE (HO^2 = 17 ou 212,5).

La découverte de l'eau oxygénée, que l'on doit à M. Thenard, remonte à l'année 1818.

Les difficultés nombreuses que présentait cette découverte, et l'intérêt qui s'attache aux questions qu'elle a soulevées, la font considérer comme une des plus importantes de la chimie. Elle a ouvert, on peut le dire, une voie nouvelle à la science, en démontrant qu'il existe des corps qui peuvent produire des réactions chimiques par leur seule présence, sans rien céder ni rien prendre aux substances dont ils déterminent la décomposition.

Propriétés. — L'eau oxygénée est incolore et sans odeur ; placée sur la langue, elle fait éprouver des picotements, et cause une sensation particulière, désagréable, qui rappelle la saveur de certains sels métalliques.

Elle attaque l'épiderme très-promptement, et le blanchit; elle décolore la teinture de tournesol et celle de curcuma.

La tension de sa vapeur est beaucoup plus faible que celle de la vapeur d'eau : aussi peut-on la concentrer assez facilement dans le vide sec.

Exposée à une température inférieure à — 30°, l'eau oxygénée ne se solidifie pas.

Sa densité a été trouvée égale à 1,452; elle est donc beaucoup plus grande que celle de l'eau.

Lorsqu'on verse l'eau oxygénée dans l'eau ordinaire, elle tombe immédiatement au fond de ce liquide, où elle se dissout ensuite en toutes proportions.

Exposée à l'action de la chaleur, elle donne naissance à de l'eau et à de l'oxygène.

Elle se décompose spontanément lorsqu'elle est pure et très-concentrée, en dégageant de l'oxygène. On la préserve de cette décomposition en l'entourant de glace.

La pile décompose l'eau oxygénée comme l'eau ordinaire ; mais elle en sépare deux fois plus d'oxygène.

L'eau oxygénée, mise en contact avec différents corps, présente une série de phénomènes intéressants, qui ont été, de la part de M. Thenard, l'objet d'une étude particulière.

Un certain nombre de corps peuvent décomposer l'eau oxygénée par leur seule présence, en n'éprouvant eux-mêmes aucune altération. Leur action est d'autant plus énergique qu'ils sont plus divisés. Nous citerons principalement l'argent, le platine, l'or, le charbon, le bi-oxyde de manganèse, le plomb, le bismuth, les hydrates alcalins, etc.

Il existe une substance animale qui peut décomposer aussi l'eau oxygénée par sa seule présence : c'est la fibrine. Dans ce cas, la fibrine n'éprouve aucune altération, et l'eau oxygénée se transforme en eau et en oxygène.

Certains corps peuvent décomposer l'eau oxygénée avec explosion : tels sont l'oxyde d'argent, l'acide plombique, le bi-oxyde de manganèse, le platine, l'osmium et l'argent. Pour que cette expérience réussisse, il faut que les corps précédents soient en poudre sèche et très-divisés, et que l'eau oxygénée tombe sur eux goutte à goutte.

Tous ces phénomènes dont la cause est absolument inconnue, sont dits *phénomènes catalytiques*.

L'eau oxygénée se décomposant avec facilité dans un grand nombre de circonstances en eau et en oxygène, doit être considérée comme un oxydant énergique ; aussi plusieurs oxydes mis en contact avec l'eau oxygénée peuvent-ils lui enlever la moitié de son oxygène en passant eux-mêmes à un degré supérieur d'oxydation.

M. Thenard a produit au moyen de l'eau oxygénée un certain nombre d'oxydes nouveaux, qui sont : le bi-oxyde de strontium, le bi-oxyde de calcium, le deutoxyde de zinc, le peroxyde de cuivre, le peroxyde de nickel.

Plusieurs corps simples, tels que l'arsenic, le sélénium, le molybdène, le tungstène, le potassium, le sodium, s'oxydent rapidement sous l'influence de l'eau oxygénée.

L'eau oxygénée agit sur plusieurs composés binaires : c'est ainsi qu'elle transforme en sulfates un certain nombre de sulfures, tels que les sulfures de cuivre, d'antimoine, de plomb.

Il peut arriver enfin que plusieurs oxydes mis en contact avec l'eau oxygénée, la décomposent, en perdant eux-mêmes leur oxygène en tout ou en partie : tels sont les oxydes d'argent, de mercure, le minium, l'acide plombique, les oxydes d'or et de platine. Ces décompositions paraissent dues uniquement à la haute température qui a lieu au moment du contact de ces oxydes avec l'eau oxygénée.

Si les métaux et les oxydes tendent en général à décomposer

l'eau oxygénée, les acides lui donnent au contraire de la fixité. On se fonde sur cette dernière propriété pour conserver l'eau oxygénée et l'évaporer sans qu'elle éprouve de décomposition.

Les acides qui sont décomposés par les corps oxydants sont immédiatement détruits par l'eau oxygénée : tels sont les acides iodhydrique, sulfhydrique, sulfureux.

On voit, d'après ce qui précède, que dans la plupart des cas l'eau oxygénée se comporte comme une véritable combinaison d'eau et d'oxygène; c'est ce qu'indique le nom qu'elle porte.

Préparation. — On prépare l'eau oxygénée en dissolvant le bi-oxyde de baryum dans l'acide chlorhydrique : il se produit du chlorure de baryum et de l'eau oxygénée :

$$BaO^2 + HCl = BaCl + HO^2.$$

Cette préparation exige des précautions nombreuses, qui ne peuvent être indiquées dans un traité élémentaire; nous dirons seulement que lorsque l'eau est oxygénée au point que l'on désire, pour la débarrasser du chlorure de baryum qu'elle contient, on ajoute dans la liqueur de l'acide sulfurique, de manière à précipiter toute la baryte, ce qui donne un mélange d'eau oxygénée et d'acide chlorhydrique.

$$BaCl + HO^2 + SO^3, HO = BaO, SO^3 + HO^2 + HCl.$$

On verse dans la dissolution du sulfate d'argent en quantité strictement nécessaire pour précipiter tout l'acide chlorhydrique; la liqueur ne doit pas contenir de sel d'argent en excès, ce dont on s'assure au moyen des réactifs : il se forme alors du chlorure d'argent insoluble et une dissolution qui contient de l'eau oxygénée et de l'acide sulfurique :

$$HO^2 + HCl + AgO, SO^3 = AgCl + SO^3, HO + HO^2.$$

Pour avoir de l'eau oxygénée pure, il ne s'agit plus que d'ajouter avec précaution de la baryte dans la liqueur jusqu'à ce que l'acide sulfurique se trouve complétement précipité à l'état de sulfate de baryte insoluble.

On sépare le sulfate de baryte par la filtration et l'on évapore la dissolution dans le vide.

[Il y a un moyen beaucoup plus rapide de préparation, qui consiste à substituer l'acide fluorhydrique à l'acide chlorhydrique. L'avantage de cette substitution réside dans l'insolubilité du fluorure de baryum, qui se sépare entièrement et qui laisse le bi-oxyde d'hydrogène, isolé de toute autre substance que l'eau (Pelouze).]

L'eau oxygénée, amenée à son maximum de concentration, dégage 475 fois son volume d'oxygène.

Pour reconnaître la présence de petites quantités d'eau oxygénée, on se base sur la propriété que possède ce corps de transformer l'acide chromique en acide perchromique d'une belle couleur bleue. On ajoute une trace d'une dissolution d'acide chromique à la liqueur contenant l'eau oxygénée, puis quelques gouttes d'éther rectifié pour rassembler le composé bleu qui s'est formé. Celui-ci se dissout tout entier dans l'éther, et le colore en bleu intense (Barreswill).

Usages. — M. Thenard a proposé d'employer l'eau oxygénée en dissolution très-étendue pour restaurer les tableaux anciens, qui sont en général noircis par des émanations sulfureuses; dans ce cas, l'eau oxygénée transforme le sulfure de plomb noir en sulfate de plomb qui est blanc.

AZOTE (Az = 14 ou 175).

L'azote a été découvert, en 1772, par le docteur Rutherford.

En 1773, Lavoisier reconnut qu'il existe à l'état de liberté dans l'air atmosphérique dont il forme environ les quatre cinquièmes.

L'azote est un gaz permanent, incolore, inodore; il est impropre à la respiration, c'est cette propriété qui lui a fait donner le nom d'azote (ἀ privatif, et ζωή, vie), mais il n'est pas délétère, et les animaux n'y meurent que faute d'oxygène. Ce gaz est impropre à la combustion. Une bougie allumée que l'on plonge dans une éprouvette remplie d'azote s'éteint aussitôt.

La densité du gaz azote est 0,97137 (M. Regnault).

L'azote ne se combine directement qu'avec un petit nombre de corps; cependant, lorsqu'on fait passer des étincelles électriques à travers un mélange d'oxygène et d'azote humides, on obtient une combinaison connue sous le nom d'acide azotique (AzO^5, HO).

En remplaçant l'oxygène par l'hydrogène et opérant dans les mêmes conditions, on obtient de l'ammoniaque. L'électricité atmosphérique détermine même la formation de l'azotate d'ammoniaque que l'on rencontre dans les pluies d'orage.

C'est à cette réaction que l'on doit attribuer la présence de l'acide azotique dans les pluies d'orage.

L'azote est moins soluble dans l'eau que l'oxygène; l'eau n'en dissout que 0,016 de son volume, ce qui représente aussi la solubilité de l'hydrogène.

L'azote existe dans un grand nombre de matières organiques.

Les expériences de M. Bousssingault ont prouvé que l'azote

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN ® DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

contenu dans les végétaux provient souvent de l'air. Ce chimiste a observé que certaines plantes légumineuses, croissant dans une terre exempte de corps azotés, renferment, après leur développement, une quantité considérable d'azote qui a été emprunté à l'air atmosphérique.

L'azote qui entre dans la composition des matières animales provient de celui que contiennent les aliments; il résulte, en effet, d'expériences faites sur les animaux à sang chaud, que, dans l'acte de la respiration, l'azote atmosphérique ne paraît pas sensiblement absorbé.

Préparation de l'azote. — On retire en général l'azote de l'air atmosphérique.

On place sur une cuve à eau un bouchon de liége qui supporte une petite coupelle de plâtre contenant un fragment de phosphore enflammé, que l'on recouvre d'une cloche de verre (*fig.* 19). Le phosphore absorbe, en brûlant, l'oxygène qui se trouve dans la cloche, et l'on obtient de l'azote contenant encore des traces d'oxygène, de l'acide carbonique, de la vapeur d'eau et de la vapeur de phosphore.

Fig. 19.

Pour débarrasser l'azote de ces différents corps, on absorbe d'abord l'oxygène en laissant le gaz en contact avec un bâton de phosphore. La vapeur de phosphore est détruite au moyen de quelques bulles de chlore, qui forment du chlorure de phosphore que l'eau décompose aussitôt. On introduit dans la cloche un morceau de potasse qui absorbe l'acide carbonique et le chlore employé en excès. Il ne reste plus qu'à dessécher l'azote au moyen du chlorure de calcium ou de la potasse.

Il est préférable de préparer l'azote en faisant passer un courant d'air atmosphérique, privé d'acide carbonique et de vapeur d'eau, sur du cuivre chauffé au rouge, qui retient l'oxygène et laisse l'azote pur (*fig.* 20).

On emploie l'appareil suivant :

A est un flacon rempli d'air : on fait passer cet air, au moyen d'un courant d'eau, dans le tube B contenant des fragments de potasse qui le débarrassent de son acide carbonique et de son humidité. L'air, traversant ensuite le tube CD, rempli de cuivre chauffé au rouge, perd complétement son oxygène. Le gaz azote pur passe dans la cloche E.

L'azote peut encore être obtenu en décomposant une dissolution d'ammoniaque au moyen du chlore; l'ammoniaque est un

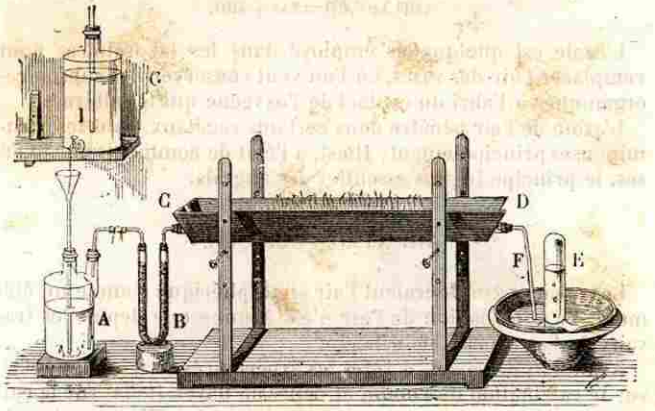

Fig. 20.

composé d'hydrogène et d'azote AzH^3 qui, sous l'influence du chlore, se décompose en azote et en acide chlorhydrique :

$$AzH^3 + Cl^3 = 3HCl + Az.$$

Les trois équivalents d'acide chlorhydrique ne restent pas libres; ils s'unissent à trois équivalents d'ammoniaque. On a donc en réalité :

$$4AzH^3 + 3Cl = 3(AzH^3,HCl) + Az.$$

L'expérience se fait en introduisant dans un tube long de 1 mètre, fermé par un bout, une quantité de dissolution de chlore, qui représente environ les dix-neuf vingtièmes du tube; on achève de remplir le tube avec une dissolution d'ammoniaque.

On bouche le tube avec le pouce, et on le renverse sur une cuve à eau; la réaction se détermine aussitôt, et l'on voit se dégager des bulles d'azote qui se rendent à la partie supérieure du tube.

L'azote que l'on obtient ainsi a presque toujours une odeur piquante qui est due à la présence d'une trace de chlorure d'azote. Pour éviter autant que possible la formation du chlorure d'azote, qui est un corps très-détonant, on doit maintenir l'ammoniaque en excès.

L'azotite d'ammoniaque, dont nous parlerons en traitant des

contenu dans les végétaux provient souvent de l'air. Ce chimiste a observé que certaines plantes légumineuses, croissant dans une terre exempte de corps azotés, renferment, après leur développement, une quantité considérable d'azote qui a été emprunté à l'air atmosphérique.

L'azote qui entre dans la composition des matières animales provient de celui que contiennent les aliments; il résulte, en effet, d'expériences faites sur les animaux à sang chaud, que, dans l'acte de la respiration, l'azote atmosphérique ne paraît pas sensiblement absorbé.

Préparation de l'azote. — On retire en général l'azote de l'air atmosphérique.

On place sur une cuve à eau un bouchon de liége qui supporte une petite coupelle de plâtre contenant un fragment de phosphore enflammé, que l'on recouvre d'une cloche de verre (*fig.* 19). Le phosphore absorbe, en brûlant, l'oxygène qui se trouve dans la cloche, et l'on obtient de l'azote contenant encore des traces d'oxygène, de l'acide carbonique, de la vapeur d'eau et de la vapeur de phosphore.

Fig. 19.

Pour débarrasser l'azote de ces différents corps, on absorbe d'abord l'oxygène en laissant le gaz en contact avec un bâton de phosphore. La vapeur de phosphore est détruite au moyen de quelques bulles de chlore, qui forment du chlorure de phosphore que l'eau décompose aussitôt. On introduit dans la cloche un morceau de potasse qui absorbe l'acide carbonique et le chlore employé en excès. Il ne reste plus qu'à dessécher l'azote au moyen du chlorure de calcium ou de la potasse.

Il est préférable de préparer l'azote en faisant passer un courant d'air atmosphérique, privé d'acide carbonique et de vapeur d'eau, sur du cuivre chauffé au rouge, qui retient l'oxygène et laisse l'azote pur (*fig.* 20).

On emploie l'appareil suivant :

A est un flacon rempli d'air : on fait passer cet air, au moyen d'un courant d'eau, dans le tube B contenant des fragments de potasse qui le débarrassent de son acide carbonique et de son humidité. L'air, traversant ensuite le tube CD, rempli de cuivre chauffé au rouge, perd complétement son oxygène. Le gaz azote pur passe dans la cloche E.

L'azote peut encore être obtenu en décomposant une dissolution d'ammoniaque au moyen du chlore; l'ammoniaque est un

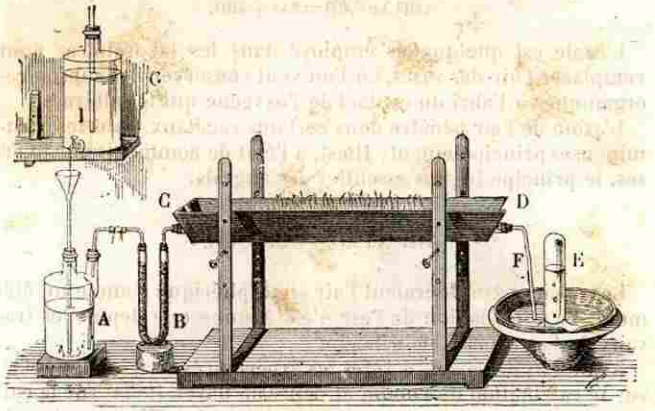

Fig. 20.

composé d'hydrogène et d'azote AzH^3 qui, sous l'influence du chlore, se décompose en azote et en acide chlorhydrique :

$$AzH^3 + Cl^3 = 3HCl + Az.$$

Les trois équivalents d'acide chlorhydrique ne restent pas libres; ils s'unissent à trois équivalents d'ammoniaque. On a donc en réalité :

$$4AzH^3 + 3Cl = 3(AzH^3,HCl) + Az.$$

L'expérience se fait en introduisant dans un tube long de 1 mètre, fermé par un bout, une quantité de dissolution de chlore, qui représente environ les dix-neuf vingtièmes du tube; on achève de remplir le tube avec une dissolution d'ammoniaque.

On bouche le tube avec le pouce, et on le renverse sur une cuve à eau; la réaction se détermine aussitôt, et l'on voit se dégager des bulles d'azote qui se rendent à la partie supérieure du tube.

L'azote que l'on obtient ainsi a presque toujours une odeur piquante qui est due à la présence d'une trace de chlorure d'azote. Pour éviter autant que possible la formation du chlorure d'azote, qui est un corps très-détonant, on doit maintenir l'ammoniaque en excès.

L'azotite d'ammoniaque, dont nous parlerons en traitant des

sels ammoniacaux, peut donner aussi de l'azote quand on le chauffe ; il se décompose, dans ce cas, en eau et en azote :

$$AzH^3, AzO^3, HO = 2Az + 4HO.$$

L'azote est quelquefois employé dans les laboratoires pour remplacer l'air des vases, où l'on veut conserver des substances organiques à l'abri du contact de l'oxygène qui les altérerait.

L'azote de l'air pénètre dans certains végétaux, dans les légumineuses principalement. Il est, à l'état de combinaisons diverses, le principe le plus essentiel des engrais.

AIR ATMOSPHÉRIQUE.

Les anciens considéraient l'air atmosphérique comme un élément. La composition de l'air n'est connue que depuis les travaux de Lavoisier et de Schéele.

Avant eux on savait, d'après les expériences de Jean Rey (1630) sur la calcination de l'étain, et celles de Bayen (1774) sur la calcination du mercure, que certains métaux chauffés au contact de l'air, se transforment, en augmentant de poids, en des matières qu'on désignait alors sous le nom de *chaux*, et que nous connaissons aujourd'hui sous le nom d'oxydes métalliques. Mais on ne savait pas si l'air était absorbable en totalité ou en partie ; ce fut là le point de départ des recherches de Lavoisier.

Lavoisier reconnut le premier, en 1775, que l'air atmosphérique se compose de deux gaz, l'oxygène et l'azote, dont un seulement, l'oxygène, est absorbé par les métaux.

Nous allons décrire l'expérience mémorable qui conduisit Lavoisier à la découverte de la composition de l'air atmosphérique.

Lavoisier introduisit du mercure dans un matras *a* dont le col très-long, recourbé en S, s'engageait sous une cloche graduée *g*, placée sur une cuve à mercure *r* (*fig.* 21).

La disposition de cet appareil lui permit de déterminer avec précision :

1° Le volume d'air sur lequel il opérait : c'était l'air contenu : dans la cloche, dans le col du matras et dans le matras lui-même ;

2° Le volume de gaz absorbé pendant l'opération ;

3° Celui du gaz restant.

Il chauffa le mercure jusqu'à l'ébullition pendant cinq jours consécutifs, et bien qu'il eût reconnu qu'après ces cinq jours le volume d'air contenu dans la cloche n'éprouvait plus de diminution, il continua encore l'expérience pendant plusieurs jours,

après lesquels il laissa refroidir l'appareil, et constata que 100 volumes d'air avaient été réduits à 73 volumes.

Une substance rouge cristalline s'était formée à la surface du mercure ; cette substance était de l'oxyde de mercure.

Lavoisier s'assura que le gaz qui restait dans la cloche avait

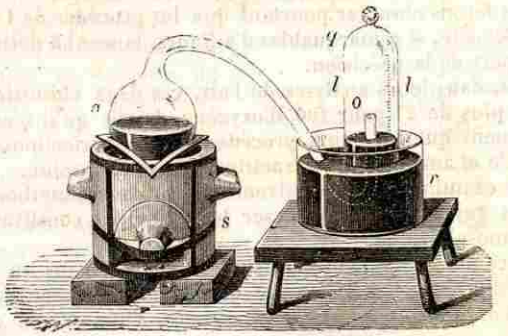

Fig. 21.

des propriétés entièrement opposées à celles de l'air atmosphérique ; qu'il était impropre à la combustion et à la respiration : ce gaz était de l'azote.

Il introduisit ensuite dans une petite cornue l'oxyde de mercure qui s'était formé à la surface du mercure, le chauffa jusqu'au rouge naissant, et vit qu'il se décomposait en mercure métallique et en un gaz qui était, comme il l'a dit, *beaucoup plus propre que l'air atmosphérique à entretenir la combustion et la respiration des animaux*. Ce gaz était de l'oxygène.

Lavoisier avait donc retiré de l'air atmosphérique deux gaz différents : l'oxygène, entretenant avec vivacité la combustion et la respiration ; l'azote, impropre à la combustion et à la respiration.

Après avoir décomposé l'air atmosphérique, il réussit à le reconstituer en mélangeant les deux gaz qu'il en avait extraits.

Il reconnut que l'azote qui restait dans la cloche graduée, mélangé à l'oxygène provenant de la calcination de l'oxyde de mercure formé pendant l'opération, produisait un gaz absolument pareil à l'air atmosphérique.

Tandis que Lavoisier exécutait ses expériences sur la composition de l'air, Schéele arrivait, de son côté, aux mêmes résultats.

Le chimiste suédois constatait que les sulfures alcalins absorbent un des éléments de l'air (l'oxygène), et laissent un résidu

gazeux impropre à la respiration et à la combustion (l'azote).

Les travaux de Schéele ont moins attiré l'attention que ceux de Lavoisier, parce qu'ils ne présentent pas la même évidence ; ce qui tient à ce que les sulfures ne peuvent pas, comme l'oxyde de mercure, restituer l'oxygène qu'ils ont absorbé.

Nous ferons observer pourtant que les procédés de Lavoisier et de Schéele, si remarquables d'ailleurs, laissent à désirer sous le rapport de la précision.

Ainsi, dans leurs analyses de l'air, ces deux chimistes trouvaient plus de 27 pour 100 d'oxygène, tandis qu'il n'en existe réellement que 21. Leurs procédés ont été perfectionnés dans ce siècle et amenés à une exactitude presque absolue.

Nous examinerons successivement les diverses méthodes employées aujourd'hui pour doser les principes constituants de l'air atmosphérique.

La première méthode consiste à introduire dans un volume connu d'air atmosphérique des corps pouvant absorber facilement l'oxygène, tels que le phosphore, l'hydrogène, certains métaux, etc.

La diminution de volume éprouvée par l'air atmosphérique indique la proportion d'oxygène qu'il contient ; le résidu gazeux donne l'azote.

La seconde méthode consiste à faire passer l'air sur un corps avide d'oxygène, qui le fixe et en donne la proportion par l'augmentation de poids qu'il éprouve ; l'azote est ensuite dosé, soit par une pesée, soit par une mesure de volume.

Analyse de l'air par le phosphore. — On évalue très-approximativement la quantité d'oxygène contenue dans l'air atmosphérique, à l'aide du phosphore qui absorbe l'oxygène et laisse l'azote.

Fig. 22.

1° *Analyse par le phosphore à froid.* On mesure d'abord une certaine quantité d'air dans un tube gradué *abc* dans lequel on introduit ensuite un bâton de phosphore (*fig.* 22).

La réaction se fait en général à la température de 15 à 20 degrés, et n'est terminée qu'au bout de quelques heures ; ce que l'on reconnaît en mesurant le résidu gazeux à deux ou trois reprises différentes et en s'assurant qu'il ne change plus. La diminution de volume donne la proportion de l'oxygène, et le résidu celle de l'azote.

2° *Analyse par le phosphore chauffé.* On analyse quelquefois l'air atmosphérique en employant le phosphore à chaud (*fig.* 23).

On commence par mesurer exactement un volume d'air dans un tube gradué ; on le fait passer dans une cloche courbe remplie d'eau : on introduit ensuite un petit fragment de phosphore dans le renflement qui est en haut de la cloche, et l'on chauffe le phosphore d'abord avec précaution pour le faire fondre, et ensuite plus fortement, de manière à déterminer la production de vapeurs de phosphore qui viennent se condenser à la surface de l'eau : on laisse alors refroidir la cloche, on fait passer le résidu gazeux dans un tube gradué, et la diminution de volume indique la quantité d'oxygène qui se trouvait dans l'air.

Fig. 23.

L'analyse de l'air par le phosphore *n'est pas toujours exacte* ; mais elle est d'une exécution facile et suffit pour les expériences approximatives. Elle doit toujours être faite sur l'eau ; car le phosphore agit plus énergiquement sur l'air humide que sur l'air sec.

3° *Par l'acide pyrogallique et la potasse.* L'acide pyrogallique en présence d'un excès de potasse, jouit de la propriété d'absorber l'oxygène ; cette propriété signalée par M. Chevreul a été appliquée par M. Liebig à l'analyse de l'air : on remplit presque complétement d'air une éprouvette graduée, sur la cuve à eau ; on y introduit ensuite un fragment de potasse caustique, et un peu d'acide pyrogallique sec. On bouche le tube avec le doigt et on agite. Au bout de quelques instants, l'absorption est complète, et l'on n'a plus qu'à lire le volume pour en conclure la proportion de l'azote et, par différence, celle de l'oxygène.

Les méthodes précédentes sont connues sous le nom de *méthodes d'absorption.*

Analyse de l'air par l'eudiomètre. — On détermine exactement la quantité d'oxygène que l'air contient en le faisant détoner avec un excès d'hydrogène.

Cette analyse est fondée sur les principes suivants : lorsqu'on fait passer une étincelle électrique dans un mélange d'oxygène et d'hydrogène, ces deux gaz se combinent pour former de l'eau, et il se fait une diminution de volume, une *absorption*, dont le tiers représente exactement la proportion d'oxygène

contenue dans le mélange gazeux ; car l'eau est formée d'un volume d'oxygène et de deux volumes d'hydrogène.

Pour faire l'analyse de l'air au moyen de l'eudiomètre, on devra donc mesurer exactement, dans un tube gradué, un certain volume d'air atmosphérique, le mêler avec un excès d'hydrogène, faire passer dans le mélange une étincelle électrique, et déterminer la diminution du volume que le mélange a éprouvée après la détonation.

On emploie d'ordinaire, pour une analyse de ce genre, un instrument qui porte le nom d'*eudiomètre*.

Comme l'eudiomètre sert fréquemment en chimie, non-seulement pour analyser l'air, mais encore pour faire l'analyse d'un grand nombre de gaz, nous donnerons ici la description des principaux eudiomètres employés dans les laboratoires.

L'eudiomètre le plus simple et le plus usité est celui qu'on appelle *eudiomètre à mercure* (*fig.* 24).

Il se compose d'un tube de verre d'une épaisseur de 6 ou 8 millimètres ; une tige de fer, terminée aux deux bouts par un bouton, est solidement mastiquée à la partie supérieure du tube, et sert à transmettre l'électricité dans l'espace occupé par le gaz. Un fil de fer contourné en spirale, et terminé par une boule, se trouve dans l'intérieur du tube et sert à tirer l'étincelle.

Lorsqu'on veut se servir de cet eudiomètre, on retire la spirale, on le remplit de mercure en évitant la présence des bulles adhérentes aux parois ; on y introduit le mélange gazeux mesuré avec soin, puis on y fait monter le fil métallique jusqu'à ce que la boule se trouve à quelques millimètres de la tige de fer qui est à la partie supérieure. Le mélange gazeux doit occuper à peu près le tiers du tube.

On ferme alors l'ouverture inférieure de l'eudiomètre avec un bouchon de verre usé à l'émeri, un bouchon à vis ou même avec le doigt, pour éviter que le gaz, qui se dilate au moment de la détonation, ne sorte de l'appareil, et l'on fait passer une étincelle électrique au moyen d'une bouteille de Leyde ou du plateau d'un électrophore. Il se produit dans l'intérieur du tube une lueur très-vive, et le mercure remonte pour remplir le vide formé dès qu'on ouvre le tube à sa partie inférieure.

Pour apprécier l'absorption produite, on fait passer le résidu gazeux dans un tube gradué, et l'on compare son volume à celui du mélange gazeux avant la détonation.

Quelques eudiomètres sont divisés en parties d'égale capacité, ce qui permet de mesurer les gaz dans l'instrument même avant et après la détonation, et évite les transvasements de gaz ;

mais ces graduations sont rarement exactes, et ont en outre l'inconvénient de diminuer la résistance du tube (*fig.* 25).

L'appareil que nous venons de décrire ne peut servir dans les analyses que l'on se propose d'exécuter sur l'eau. Nous avons dit en effet que son ouverture inférieure reste fermée. Or, après la condensation de la vapeur d'eau, il se forme nécessairement

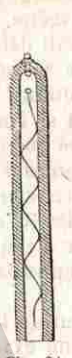

Fig. 24.

Fig. 25.

Fig. 26.

un vide dans l'intérieur du tube, qui détermine le dégagement de l'air tenu en dissolution dans l'eau, augmente le résidu gazeux et induit en erreur sur son volume.

Pour analyser des gaz sur l'eau au moyen de l'appareil précédent, il est donc indispensable de laisser ouverte son extrémité inférieure, et par suite d'opérer sur un volume assez faible pour qu'au moment de la détonation le gaz ne puisse sortir du tube.

On peut aussi employer un eudiomètre dû à Gay-Lussac dans lequel la perte de gaz et le dégagement de l'air de l'eau deviennent impossibles.

Cet instrument se compose d'un tube de verre portant à son extrémité inférieure une fermeture à soupape, qui permet à l'eau de rentrer dans l'intérieur du tube dès que le vide tend à s'y former, et qui se ferme au moment de la détonation (*fig.* 26).

On emploie souvent dans les cours l'*eudiomètre de Volta*, qui se compose d'une éprouvette dans laquelle se fait la combustion, et d'un tube gradué, dans lequel on fait passer les résidus gazeux (*fig.* 27).

Au moyen d'un des eudiomètres que nous venons de décrire, on peut déterminer facilement la composition de l'air.

Supposons, en effet, que l'on ait introduit dans l'eudiomètre

100 volumes d'air et 100 volumes d'hydrogène, on y fait passer une étincelle électrique, et il se produit une absorption de 63 volumes dont le tiers, c'est-à-dire 21, représente tout l'oxygène que l'air contient, puisque l'hydrogène a été employé en excès.

Fig. 27.

Après la détonation, il est resté dans l'eudiomètre 137 volumes d'un mélange gazeux : on y fait passer un excès d'oxygène, 100 volumes par exemple, et on le fait détoner de nouveau : l'absorption est de 87 volumes ; le résidu est donc de 150 volumes ; il ne contient plus d'hydrogène, et si l'on y introduit un bâton de phosphore qui absorbe tout l'oxygène, il reste 79 volumes d'azote.

L'air soumis à l'expérience était donc formé de 21 d'oxygène et de 79 d'azote. Nous négligeons ici la vapeur d'eau et l'acide carbonique qui sont contenus dans l'air en faible proportion.

L'analyse de l'air au moyen de l'eudiomètre donne des résultats d'une exactitude parfaite, lorsqu'on a soin de préparer l'hydrogène au moment même où l'expérience doit être faite ; si l'hydrogène était conservé pendant quelque temps dans une éprouvette placée sur le mercure, il s'introduirait dans l'éprouvette une certaine quantité d'air qui rendrait l'analyse inexacte.

(*) MM. Gay-Lussac et de Humboldt ont fait remarquer dans leur beau travail sur l'eudiomètre que l'étincelle électrique ne détermine pas la combinaison de l'hydrogène avec l'oxygène dans tous les cas ; et que si l'oxygène est en grand excès relativement à l'hydrogène, par exemple, si le rapport des volumes est celui de 2 à 1, il reste toujours une portion d'hydrogène qui échappe à la combustion. Il peut même arriver que le mélange ne détone pas ; c'est ce qui a lieu quand le rapport devient celui de 16 à 1.

Certains gaz s'opposent à la combinaison de l'hydrogène avec l'oxygène. Quelques centièmes de gaz fluoborique, de gaz acide chlorhydrique, etc., empêchent la combustion d'un mélange explosif.

On a reconnu que, lorsque la pression diminue jusqu'à n'être plus que la dix-huitième partie de celle de l'atmosphère, l'étincelle électrique n'opère plus la combustion d'un mélange détonant.

On remplace quelquefois l'action de l'étincelle électrique dans les expériences eudiométriques par celle de la mousse de platine, qui détermine la combinaison de l'hydrogène avec l'oxygène. Dans ce cas on rend l'action de la mousse de platine moins rapide, en la mélangeant avec une certaine quantité d'argile. On forme ainsi de petites boules que l'on fixe à l'extrémité de tiges de fer, et qui peuvent servir indéfiniment, si l'on a le soin de les calciner légèrement avant chaque opération. Ces boules ont l'avantage de déterminer la combinaison de l'hydrogène et de l'oxygène dans les proportions qui constituent l'eau, quel que soit l'excès de l'un des gaz.

L'emploi du platine est d'ailleurs assez restreint dans les analyses des mélanges gazeux, parce que la présence d'un gaz étranger détruit presque toujours son action sur les mélanges d'oxygène et d'hydrogène.

Nous avons maintenant à faire connaître les différents modes d'analyse de l'air atmosphérique, que l'on doit à MM. Brunner, Dumas et Boussingault.

Procédé de MM. Dumas et Boussingault. — MM. Dumas et Boussingault ont exclu toute appréciation de volume dans

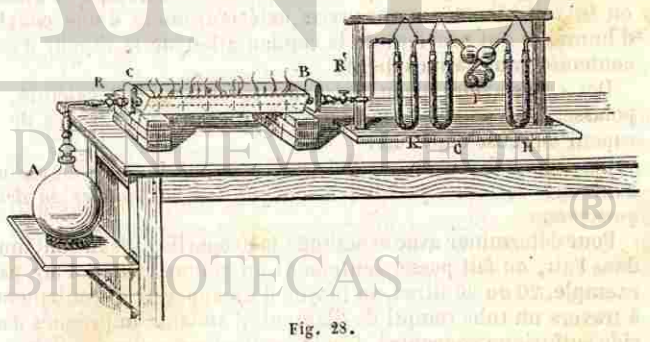

Fig. 28.

l'analyse de l'air atmosphérique, en dosant directement par la balance l'oxygène et l'azote de l'air (*fig.* 28).

L'appareil employé par ces chimistes consiste en un ballon vide d'air A, communiquant avec un tube CB, plein de cuivre métallique réduit par l'hydrogène, dont le poids a été pris exac-

tement, et qui porte deux robinets R, R' permettant de faire le vide dans l'intérieur.

Le cuivre étant chauffé au rouge, on ouvre le robinet R' par lequel arrive l'air, qui se dépouille de son acide carbonique et de sa vapeur d'eau en traversant une série de tubes K, G, H contenant des fragments de pierre ponce imbibés d'acide sulfurique très-concentré et de la potasse en dissolution concentrée ou en fragments.

L'air se précipite dans le tube, et cède aussitôt son oxygène au métal. Au bout de quelques minutes, on ouvre le second robinet R, ainsi que celui du ballon, et l'azote passe dans le ballon vide.

Les robinets demeurent ouverts, et à mesure que l'air afflue dans le tube il y abandonne son oxygène ; le gaz qui pénètre dans le ballon est donc de l'azote pur.

Quand le ballon est presque entièrement rempli d'azote, on ferme les robinets. On pèse séparément le ballon et le tube qui sont pleins d'azote ; on y fait le vide, puis on pèse de nouveau.

La différence de ces pesées donne le poids du gaz azote.

L'oxygène est représenté par l'excès de poids acquis pendant l'expérience par le tube contenant le cuivre.

Dosage de l'eau contenue dans l'air. — L'air atmosphérique contient toujours une certaine quantité de vapeur aqueuse. Pour reconnaître la présence de la vapeur d'eau, il suffit de laisser pendant quelque temps dans l'air un flacon rempli de glace ; on le voit bientôt se recouvrir extérieurement d'une couche d'humidité qui provient de la condensation de la vapeur d'eau contenue dans l'atmosphère.

Des corps avides d'eau, tels que le chlorure de calcium, la potasse, etc., peuvent servir aussi à constater la présence de la vapeur aqueuse dans l'air.

Ces corps, abandonnés à l'air, augmentent de poids en absorbant une certaine quantité d'eau qui les fait *tomber en déliquescence*.

Pour déterminer avec exactitude la proportion d'eau contenue dans l'air, on fait passer lentement un volume connu d'air, par exemple, 20 ou 30 litres, au moyen d'un appareil à écoulement, à travers un tube rempli de filaments d'amiante imprégnés d'acide sulfurique concentré. L'acide sulfurique retient seulement l'humidité de l'air, et n'absorbe ni l'oxygène, ni l'azote, ni l'acide carbonique.

Le tube a été pesé exactement avant l'expérience ; il est pesé après ; son augmentation de poids fait connaître la proportion d'humidité contenue dans l'air ; le volume de l'air est indiqué exactement par la quantité d'eau qui s'est écoulée.

Détermination de l'acide carbonique contenu dans l'air. — L'air contient de l'acide carbonique dont on peut constater la présence en abandonnant pendant quelque temps à l'air de l'eau de chaux. L'acide carbonique de l'air, se combinant avec la chaux, produit à la surface de l'eau une couche blanchâtre cristalline de carbonate de chaux insoluble dans l'eau.

M. Thenard a le premier employé, en 1812, une méthode propre à déterminer avec exactitude la proportion de gaz acide carbonique contenu dans l'air.

Cette méthode consiste à faire le vide dans un ballon de verre d'une grande capacité, et à y recevoir de l'air dont on absorbe l'acide carbonique par de l'eau de baryte que l'on a mise préalablement dans le ballon (*fig.* 29). Le poids du carbonate de baryte donne celui de l'acide carbonique.

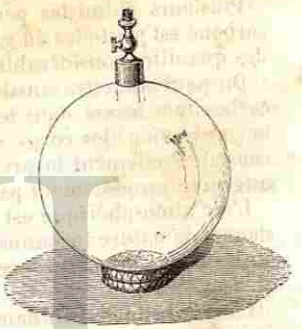

Fig. 29.

Si l'on suppose un ballon de 10 litres, dans lequel on a fait dix fois le vide, et que l'on a rempli d'air à dix reprises différentes, on aura en définitive opéré sur 100 litres d'air qui contiendront une quantité d'acide carbonique facile à déterminer.

Il résulte des expériences de M. Thenard que l'air ne contient environ que 3 à 6 dix-millièmes d'acide carbonique.

Théodore de Saussure, M. Brunner et M. Boussingault ont confirmé les résultats de M. Thenard.

On doit à MM. Brunner et Boussingault une méthode très-simple pour le dosage de l'acide carbonique, qui consiste à faire passer, à l'aide de l'aspiration produite par l'écoulement d'un liquide, un volume déterminé d'air à travers des tubes absorbants. Les premiers tubes contiennent de l'acide sulfurique concentré ou de l'acide phosphorique, qui retiennent l'eau ; les derniers tubes renferment une dissolution concentrée de potasse et des fragments de potasse caustique qui absorbent l'acide carbonique.

(*) **Existence d'un principe hydrogéné et carboné dans l'air.** — Théodore de Saussure a montré le premier qu'il existe dans l'air une substance carbonée autre que l'acide carbonique. Il a introduit dans un eudiomètre de l'air dépouillé d'acide carbonique, ne troublant plus l'eau de chaux ; il l'a mélangé avec

de l'hydrogène et soumis à l'influence de l'étincelle électrique.

Le gaz, après l'action de l'étincelle, précipitait l'eau de chaux; il contenait donc une proportion sensible d'acide carbonique, qui ne pouvait provenir que de la combustion d'un corps carburé.

Ces expériences ont été confirmées par M. Boussingault, qui a trouvé qu'indépendamment d'un corps carburé, l'air contient un corps hydrogéné.

M. Boussingault constata, en effet, qu'il se produit de l'eau et de l'acide carbonique, en faisant passer sur de l'oxyde de cuivre chauffé au rouge, de l'air atmosphérique complétement privé d'eau et d'acide carbonique.

Plusieurs chimistes pensent que ce principe hydrogéné et carboné est peut-être du gaz des marais (C^2H^4), dont il se dégage des quantités considérables dans l'air.

On peut admettre aussi qu'une partie de l'eau et de l'acide carbonique formé dans les expériences précédentes, est due à la combustion des corps solides de nature organique, dont on constate facilement la présence dans l'air, et qui ne sont retenus qu'incomplétement par les tubes absorbants.

L'air atmosphérique est vicié dans certains cas par des substances de nature inconnue, qui donnent de l'odeur aux brouillards et occasionnent souvent des fièvres et des maladies contagieuses.

L'insalubrité de l'air dans les marais Pontins, dans les rizières de la Toscane, et dans tous les pays marécageux, ne peut laisser de doute sur l'existence des corps étrangers qui vicient l'air atmosphérique.

Ces substances délétères se développent pendant la putréfaction des matières végétales ou animales, et paraissent être solubles dans l'eau.

Thenard et Dupuytren ont démontré que de l'eau distillée très-pure exhalait bientôt une odeur désagréable, et devenait trouble, lorsqu'on la conservait dans un amphithéâtre de dissection.

On constate facilement dans l'air la présence des matières organiques qui en altèrent la pureté, en abandonnant dans cet air un vase contenant de la glace; l'eau qui se dépose à la surface du verre refroidi tient alors en dissolution des substances ou corpuscules qui se putréfient très-facilement, ces corpuscules sont formés non-seulement de matières minérales, mais encore de germes qui, placés dans des conditions convenables, se développent et reproduisent, comme l'a démontré M. Pasteur, les moisissures et tous les êtres organisés, dont on attribuait à tort l'origine à des générations spontanées.

Enfin, on a constaté par de nombreuses expériences la présence d'une très-faible quantité d'ammoniaque dans l'air.

Composition de l'air. — En appliquant à l'analyse de l'air les différentes méthodes que nous venons d'exposer, on trouve que l'air contient en volume :

20,80	volumes d'oxygène ;
79,20	— d'azote.
100,00	

Et en poids :

23,10	parties d'oxygène ;
76,90	— d'azote.
100,00	

Ces nombres résultent des expériences faites par MM. Gay-Lussac, Brunner, Dumas et Boussingault, qui présentent une entière concordance.

Dans les circonstances ordinaires, l'air contient de 3 à 6 dix-millièmes d'acide carbonique, et de 6 à 9 millièmes de vapeur d'eau.

Les analyses d'air pris à de grandes hauteurs par Gay-Lussac, celles qui ont été exécutées récemment à Paris par MM. Dumas et Boussingault, et répétées à Berne, à Genève, à Bruxelles, à Copenhague, paraissent établir l'uniformité de constitution chimique de l'atmosphère, quant à la proportion d'oxygène et d'azote qu'elle contient.

(*) Cependant M. Lewy a constaté récemment que l'air recueilli sur la mer du Nord contient en poids 22,6 pour 100 d'oxygène, tandis que l'air de la terre en contient 23 pour 100.

M. Lewy attribue cette différence à ce que l'oxygène est plus soluble dans l'eau que l'azote, et à ce que les animaux qui peuplent les mers ont besoin d'oxygène pour leur respiration. A mesure que ces animaux s'emparent de l'oxygène dissous, la surface de la mer qui est en contact avec l'atmosphère lui enlève une nouvelle quantité d'oxygène.

La proportion de vapeur d'eau que contient l'air est sujette à de grandes variations. Elle dépend en général de la température de l'air et des masses d'eau qui s'évaporent dans certaines localités.

La proportion d'acide carbonique est aussi très-variable. On doit à Th. de Saussure des observations intéressantes sur les causes qui peuvent l'altérer.

Une pluie diminue la quantité d'acide carbonique contenue dans l'air. En traversant l'atmosphère, l'eau se charge d'acide

carbonique et l'entraîne avec elle dans le sol ; ce gaz se dégage ensuite à mesure que la terre se dessèche.

Un hiver froid, accompagné de gelées qui dessèchent la terre, augmente la quantité d'acide carbonique de l'air ; le dégel la diminue.

Au-dessus des grands lacs, la proportion d'acide carbonique est moindre qu'à la surface de la terre. La différence est de 0,5 sur 10,000 parties d'air. La quantité d'acide carbonique augmente dans les lieux habités.

Sur les montagnes très-élevées, la proportion d'acide carbonique est plus considérable que dans les plaines, et ne paraît pas varier pendant le jour et la nuit.

Dans les plaines, elle éprouve des variations notables ; la proportion d'acide carbonique est plus forte la nuit que le jour de 0,34 sur 10,000 parties d'air. Ces changements, qui ont lieu ordinairement dans les premières heures après le lever du soleil, proviennent de la décomposition qu'éprouve l'acide carbonique sous l'influence des rayons solaires par les parties vertes des plantes.

MM. Boussingault et Lewy ont confirmé ces résultats, et se sont assurés que l'air d'une ville contient un peu plus d'acide carbonique que l'air de la campagne. Sur 10,000 volumes, l'air pris à Paris contenait 3,190 d'acide carbonique, et l'air pris à Andilly, près Montmorency, seulement 2,989.

(*) **Analyse de l'air confiné.** — Parmi les différentes causes qui font varier la composition de l'air confiné, on doit citer surtout la respiration des hommes et des animaux.

D'après M. Dumas, un homme brûle, par l'effet de sa respiration, tant en carbone qu'en hydrogène, une quantité équivalente à 12 grammes de carbone par heure. L'air sortant des poumons contient en moyenne 4 pour 100 d'acide carbonique.

La combustion est aussi une des causes de l'altération de l'air. 1 kilogramme d'acide stéarique verse, en brûlant dans une capacité de 50 mètres cubes, près de 4 pour 100 d'acide carbonique.

De nombreux appareils d'éclairage peuvent donc faire varier aussi la composition de l'air confiné et rendent indispensable le renouvellement de l'air. Cette quantité d'air à fournir par la ventilation est de 10 mètres cubes par heure, et par homme, si l'on veut que la respiration puisse se prolonger sans difficulté.

Les substances organiques abandonnées à l'air se décomposent, et transforment l'oxygène de l'air en acide carbonique.

On doit à M. Leblanc un travail complet sur l'air confiné, dans lequel ce chimiste a reconnu que l'oxyde de carbone, qui est un

des produits de la combustion du bois et du charbon, est éminemment délétère, et que de petites quantités de ce gaz suffisent pour rendre l'atmosphère irrespirable.

L'air atmosphérique est-il une combinaison ou un mélange ? — Lorsqu'on s'est assuré par l'analyse que l'oxygène et l'azote sont contenus dans l'air en proportions presque invariables, il reste à reconnaître si ces deux gaz existent dans l'air atmosphérique à l'état de combinaison ou de simple mélange.

Supposons que l'air soit une combinaison d'oxygène et d'azote : d'après les analyses dont nous avons donné les résultats, cette combinaison serait formée en volume de 20,8 d'oxygène et de 79,2 d'azote : l'air atmosphérique serait donc représenté par des quantités fractionnaires d'oxygène et d'azote.

On sait, d'après la loi de Gay-Lussac, que les gaz se combinent toujours dans des rapports très-simples en volume. L'air atmosphérique, considéré comme une combinaison, ferait donc une exception à la loi des rapports simples que l'on observe dans toutes les combinaisons chimiques.

De plus, on sait que l'on peut obtenir artificiellement de l'air atmosphérique en mélangeant l'oxygène et l'azote, dans la proportion de 20,8 d'oxygène et 79,2 d'azote. On devrait donc observer, au moment du mélange des deux gaz, quelques-uns des phénomènes qui accompagnent les combinaisons, tels qu'un dégagement de chaleur ou d'électricité, ou bien une variation dans le volume des gaz. Mais les appareils les plus délicats ne constatent aucune émission de chaleur ou d'électricité, aucune contraction quand on mêle l'oxygène et l'azote dans les proportions qui produisent l'air atmosphérique.

Lorsqu'on met l'air en contact avec l'eau, l'oxygène et l'azote se dissolvent dans les proportions indiquées par les solubilités respectives de ces deux gaz dans l'eau. Ainsi, l'oxygène étant plus soluble que l'azote, l'air dissous dans l'eau est plus riche en oxygène que l'air atmosphérique ordinaire. La solubilité d'un gaz composé est, au contraire, indépendante de la solubilité de ses éléments.

En comparant les analyses de l'air atmosphérique faites par Gay-Lussac au commencement de ce siècle, avec celles qui ont été entreprises dans ces derniers temps, on reconnaît que les proportions d'oxygène et d'azote contenues dans l'air n'ont pas varié. Cependant, les méthodes analytiques, très-perfectionnées d'ailleurs, n'étant pas d'une exactitude absolue, il pourrait se faire que la composition de l'atmosphère éprouvât des variations très-faibles, qui ne deviendraient appréciables que dans un grand

nombre d'années. Une série d'analyses entreprises par M. Regnault, dans ces dernières années, sur des échantillons d'air pris dans toutes les régions du globe, ont rendu cette dernière opinion très-probable.

Propriétés de l'air. — Phénomènes de combustion dans l'air. — On conçoit que les propriétés de l'air atmosphérique se composent de celles des deux gaz qui le constituent; l'action que l'air exerce sur un corps simple ou composé n'est autre que l'ensemble des actions de l'oxygène et de l'azote sur ce corps.

Quant à ses propriétés générales, l'air atmosphérique doit être considéré comme un fluide élastique permanent, inodore, insipide, incolore, dont la densité, représentée par l'unité, sert de terme de comparaison pour la densité des autres gaz.

Un litre d'air sec, sous la pression de $0^m,760$ et à la température de 0°, pèse $1^{gr},293187$ (M. Regnault).

La combustion dans l'air résulte de la combinaison du corps combustible ou de ses éléments avec l'oxygène atmosphérique. Dans toute combustion, l'oxygène est absorbé, et l'azote ne subit aucune altération.

Les produits de la combustion sont par eux-mêmes impropres à la combustion, et l'arrêteraient bientôt, s'ils ne se trouvaient remplacés par une nouvelle quantité d'air, dont l'oxygène vient entretenir constamment la combustion qui a commencé. De là, la nécessité d'établir dans les foyers ce qu'on appelle un *tirage*, pour entretenir la combustion par un courant d'air continu.

On sait que le bois brûle mal lorsque les produits de la combustion s'élèvent avec difficulté. Au contraire, la combustion est énergique dans un courant d'air rapide. En soufflant sur un corps qui brûle, on peut augmenter la vivacité de sa combustion jusqu'à le faire brûler comme dans l'oxygène pur: ainsi un barreau de fer, chauffé au rouge vif et présenté à la tuyère d'un soufflet de forge, brûle en lançant de brillantes étincelles.

C'est sur ce principe qu'est fondée la construction des soufflets ordinaires, et celle des machines soufflantes employées dans les usines.

La combustion dans l'air étant le résultat d'une combinaison des différents corps avec l'oxygène, on conçoit qu'elle doive s'arrêter si l'accès de l'air est supprimé. Ainsi on éteint du charbon en le recouvrant d'une cloche, ou en l'enfermant dans un étouffoir.

L'état de division des corps exerce une grande influence sur leur combustibilité; le fer, le charbon, les sulfures, etc., qui ne brûlent en général qu'à une température assez élevée, s'enflamment à la température ordinaire quand ils se trouvent exposés

à l'air dans un grand état de division. Les corps qui présentent ce phénomène sont appelés corps *pyrophoriques*; leur inflammation est produite par le dégagement de chaleur qui résulte de la condensation de l'air absorbé par leurs pores.

La combustion d'un corps allumé ne persiste que parce que la chaleur développée par la combustion d'une partie de sa masse porte les parties voisines de celles qui brûlent à la température convenable pour les faire brûler elles-mêmes. Au contraire, la combustion s'arrête lorsque le corps allumé éprouve un refroidissement tel qu'il ne puisse plus se combiner avec l'oxygène. Ainsi, un morceau de fer porté au rouge brûle dans l'oxygène pur et s'éteint dans l'air atmosphérique, parce que l'azote de l'air, en le refroidissant, arrête sa combustion. De même aussi, un jet d'air trop rapide, dirigé sur une bougie, éteint la flamme en abaissant sa température. Un morceau de braise s'éteint rapidement lorsqu'on le place sur une lame de fer qui le refroidit.

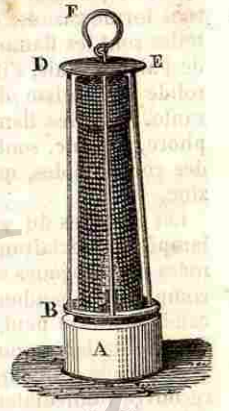

Fig. 30.

Les gaz, de même que les corps solides, cessent de brûler lorsqu'ils sont en contact avec des corps qui les refroidissent. Ainsi, une toile métallique à mailles très-serrées, introduite dans une flamme, la refroidit assez pour qu'elle ne puisse la traverser. Ce principe a fourni à Davy l'idée ingénieuse de la *lampe de sûreté*. Cet instrument se compose d'une lampe à huile A entourée d'une toile métallique BDE. Lorsqu'on porte cette lampe dans un mélange explosible, il se produit une détonation dans l'intérieur; mais l'inflammation ne se communique pas à l'extérieur, la flamme étant refroidie par la toile métallique (*fig.* 30).

L'ouvrier mineur, qui travaille dans les houillères et se trouve souvent dans des mélanges détonants, est à l'abri de tout danger en se servant de la lampe de Davy. Un fil de platine très-fin, placé dans l'intérieur de la lampe, devient lumineux dans le mélange détonant qui s'introduit dans la lampe après la détonation, et permet à l'ouvrier de se diriger dans l'obscurité.

L'appareil de Davy présentait le grave inconvénient de donner peu de lumière; on emploie aujourd'hui la lampe de M. Combes, qui n'a pas ce défaut, tout en conservant les avantages de la lampe primitive.

Dans ce nouveau système de lampe, la mèche est entourée

nombre d'années. Une série d'analyses entreprises par M. Regnault, dans ces dernières années, sur des échantillons d'air pris dans toutes les régions du globe, ont rendu cette dernière opinion très-probable.

Propriétés de l'air. — Phénomènes de combustion dans l'air. — On conçoit que les propriétés de l'air atmosphérique se composent de celles des deux gaz qui le constituent; l'action que l'air exerce sur un corps simple ou composé n'est autre que l'ensemble des actions de l'oxygène et de l'azote sur ce corps.

Quant à ses propriétés générales, l'air atmosphérique doit être considéré comme un fluide élastique permanent, inodore, insipide, incolore, dont la densité, représentée par l'unité, sert de terme de comparaison pour la densité des autres gaz.

Un litre d'air sec, sous la pression de $0^m,760$ et à la température de 0°, pèse $1^{gr},293187$ (M. Regnault).

La combustion dans l'air résulte de la combinaison du corps combustible ou de ses éléments avec l'oxygène atmosphérique. Dans toute combustion, l'oxygène est absorbé, et l'azote ne subit aucune altération.

Les produits de la combustion sont par eux-mêmes impropres à la combustion, et l'arrêteraient bientôt, s'ils ne se trouvaient remplacés par une nouvelle quantité d'air, dont l'oxygène vient entretenir constamment la combustion qui a commencé. De là, la nécessité d'établir dans les foyers ce qu'on appelle un *tirage*, pour entretenir la combustion par un courant d'air continu.

On sait que le bois brûle mal lorsque les produits de la combustion s'élèvent avec difficulté. Au contraire, la combustion est énergique dans un courant d'air rapide. En soufflant sur un corps qui brûle, on peut augmenter la vivacité de sa combustion jusqu'à le faire brûler comme dans l'oxygène pur: ainsi un barreau de fer, chauffé au rouge vif et présenté à la tuyère d'un soufflet de forge, brûle en lançant de brillantes étincelles.

C'est sur ce principe qu'est fondée la construction des soufflets ordinaires, et celle des machines soufflantes employées dans les usines.

La combustion dans l'air étant le résultat d'une combinaison des différents corps avec l'oxygène, on conçoit qu'elle doive s'arrêter si l'accès de l'air est supprimé. Ainsi on éteint du charbon en le recouvrant d'une cloche, ou en l'enfermant dans un étouffoir.

L'état de division des corps exerce une grande influence sur leur combustibilité; le fer, le charbon, les sulfures, etc., qui ne brûlent en général qu'à une température assez élevée, s'enflamment à la température ordinaire quand ils se trouvent exposés

à l'air dans un grand état de division. Les corps qui présentent ce phénomène sont appelés corps *pyrophoriques*; leur inflammation est produite par le dégagement de chaleur qui résulte de la condensation de l'air absorbé par leurs pores.

La combustion d'un corps allumé ne persiste que parce que la chaleur développée par la combustion d'une partie de sa masse porte les parties voisines de celles qui brûlent à la température convenable pour les faire brûler elles-mêmes. Au contraire, la combustion s'arrête lorsque le corps allumé éprouve un refroidissement tel qu'il ne puisse plus se combiner avec l'oxygène. Ainsi, un morceau de fer porté au rouge brûle dans l'oxygène pur et s'éteint dans l'air atmosphérique, parce que l'azote de l'air, en le refroidissant, arrête sa combustion. De même aussi, un jet d'air trop rapide, dirigé sur une bougie, éteint la flamme en abaissant sa température. Un morceau de braise s'éteint rapidement lorsqu'on le place sur une lame de fer qui le refroidit.

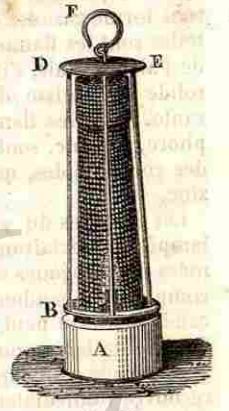

Fig. 30.

Les gaz, de même que les corps solides, cessent de brûler lorsqu'ils sont en contact avec des corps qui les refroidissent. Ainsi, une toile métallique à mailles très-serrées, introduite dans une flamme, la refroidit assez pour qu'elle ne puisse la traverser. Ce principe a fourni à Davy l'idée ingénieuse de la *lampe de sûreté*. Cet instrument se compose d'une lampe à huile A entourée d'une toile métallique BDE. Lorsqu'on porte cette lampe dans un mélange explosible, il se produit une détonation dans l'intérieur; mais l'inflammation ne se communique pas à l'extérieur, la flamme étant refroidie par la toile métallique (*fig.* 30).

L'ouvrier mineur, qui travaille dans les houillères et se trouve souvent dans des mélanges détonants, est à l'abri de tout danger en se servant de la lampe de Davy. Un fil de platine très-fin, placé dans l'intérieur de la lampe, devient lumineux dans le mélange détonant qui s'introduit dans la lampe après la détonation, et permet à l'ouvrier de se diriger dans l'obscurité.

L'appareil de Davy présentait le grave inconvénient de donner peu de lumière; on emploie aujourd'hui la lampe de M. Combes, qui n'a pas ce défaut, tout en conservant les avantages de la lampe primitive.

Dans ce nouveau système de lampe, la mèche est entourée

d'un cylindre de cristal épais surmonté d'une cheminée en cuivre destinée à activer le tirage et entourée d'une toile métallique à petites mailles. A la partie inférieure se trouvent deux ouvertures munies de toiles métalliques qui permettent à l'air de pénétrer dans la lampe. Enfin une spirale de platine est ordinairement suspendue au-dessus de la mèche, et se trouve portée au rouge par la flamme.

Une flamme est toujours un gaz ou une vapeur en combustion. Le pouvoir éclairant d'une flamme varie avec les produits qui se forment pendant la combustion. Lorsque ces produits restent sous forme gazeuse dans la flamme, celle-ci est peu éclairante ; telles sont les flammes de l'hydrogène, de l'oxyde de carbone, de l'alcool. Mais, s'il se sépare pendant la combustion un corps solide qui puisse devenir incandescent, la flamme est éclairante. Ainsi les flammes produites par la combustion du phosphore, du zinc, sont très-brillantes, parce qu'elles contiennent des corps solides, qui sont l'acide phosphorique et l'oxyde de zinc.

Les flammes du gaz de l'éclairage, celles des bougies, des lampes sont éclairantes, parce qu'elles sont principalement formées d'hydrogènes carbonés, qui éprouvent une combustion incomplète et abandonnent du charbon très-divisé qui devient incandescent. On peut constater la présence du charbon dans une flamme de lampe ou de bougie en y plaçant une lame métallique, ou une soucoupe de porcelaine, qui, en la refroidissant, se recouvre immédiatement de noir de fumée.

La présence de l'hydrogène rend la flamme plus éclairante. Ce gaz, en brûlant, produit en effet beaucoup de chaleur et amène au rouge blanc les molécules de charbon qui donnent de l'éclat à la flamme.

On peut augmenter considérablement la lumière produite par une flamme, en y plaçant des corps solides, tels que des fils de platine ou d'amiante. Des fragments de chaux vive donnent à la flamme d'un mélange détonant un éclat que les yeux ont de la peine à supporter.

La quantité d'air qui arrive à la flamme influe sur son pouvoir éclairant. Si l'air arrive en excès, il nuit à la flamme en la refroidissant ; s'il arrive en petite quantité, la combustion est incomplète et la flamme devient fuligineuse. On peut dire que la flamme atteint son maximum de clarté au moment où elle est près de donner de la fumée. Le courant d'air qui alimente une lampe est ordinairement produit par une cheminée dont on fait varier la longueur et la position d'après l'aspect que présente la flamme.

La température d'une flamme est indépendante de son pouvoir éclairant : ainsi la flamme de l'hydrogène, qui est à peine visible, donne beaucoup de chaleur.

La flamme d'un corps simple en combustion est homogène dans toutes ses parties ; il n'en est pas de même de celle d'un corps composé. Nous prendrons pour exemple la flamme d'une bougie.

Constitution de la flamme. — La flamme présente quatre parties distinctes (*fig.* 31) :

Fig. 31.

1° La base, d'un bleu foncé, qui est formée par la vapeur combustible dont la température n'est pas assez élevée pour qu'elle puisse brûler avec facilité ;

2° Un cône intérieur obscur, formé de vapeur combustible, qui ne brûle pas, faute d'oxygène ;

3° Une enveloppe conique très-éclatante : dans cette partie de la flamme, il se fait une combustion avec un dépôt de charbon qui rend la flamme éclatante ;

4° Une enveloppe conique très-peu lumineuse, qui entoure la flamme : la combustion est complète dans cette partie, dont la température est très-élevée.

Les diverses parties d'une même flamme ont des propriétés chimiques différentes, sur lesquelles est fondée l'*analyse au chalumeau*. La partie intérieure de la flamme est réductive, tandis que la partie extérieure est oxydante.

On appelle *chalumeau* un instrument à l'aide duquel on exécute rapidement, et sur la plus petite quantité de matière, une analyse qualitative qui ne pourrait être faite que très-lentement par tout autre moyen.

Le chalumeau qu'on emploie le plus souvent se compose de trois pièces principales de laiton, qui s'assemblent à frottement : la première est un tube conique muni d'une embouchure d'ivoire ; la seconde est une chambre destinée à recevoir l'humidité entraînée par l'air insufflé ; la troisième est un tube qui porte à frottement un petit bec de platine percé d'un trou capillaire. Le jet pointu que l'on forme en soufflant sur la flamme avec le chalumeau est appelé *dard* (*fig.* 32). On expose à ce dard, dont la température est très-élevée, les substances à examiner soit seules, soit mélangées à des flux.

Fig. 32.

On emploie quelquefois d'autres chalumeaux qui donnent des températures très-élevées, et servent à fondre les corps les plus réfractaires. Le plus simple de ces instruments se compose d'un jet d'hydrogène ou d'une flamme d'alcool et d'éther dont la combustion est entretenue par un courant d'oxygène. Le gazomètre de M. Mitscherlich est parti-

culièrement propre à ces sortes d'expériences. La température est plus élevée lorsqu'on soumet l'oxygène à une forte pression.

Le chalumeau à gaz qui produit le plus de chaleur est celui de Newmann. Cet instrument se compose d'une boîte métallique à laquelle est adaptée une pompe foulante, qui introduit et comprime dans la boîte un mélange détonant formé de 2 volumes d'hydrogène et de 1 volume d'oxygène. La boîte porte un ajutage à robinet terminé par un tube de verre capillaire ; on met le feu au mélange qui sort par l'extrémité de ce tube. Pour empêcher la combustion de se propager dans l'intérieur de la boîte, ce qui occasionnerait une explosion violente, on fait précéder l'ajutage par où sort le gaz d'un tube rempli d'un grand nombre de rondelles de toile métallique très-fine. Ces précautions n'empêchent pas que le chalumeau de Newmann ne soit d'un usage très-dangereux.

Il est mieux de ne faire le mélange gazeux que très-près de l'orifice où il doit brûler. A cet effet on fait arriver séparément les deux gaz à l'entrée du tube rempli de toiles métalliques, en se servant de deux gazomètres disposés de manière à donner l'un 2 volumes d'hydrogène, l'autre 1 volume d'oxygène, dans le même temps.

Analyse spectrale. — L'analyse spectrale découverte par MM. Kirchhoff et Bunsen, consiste à examiner au moyen d'une lunette les rayons de la flamme colorée passant à travers une fente étroite et se réfractant dans un prisme. On obtient alors pour chaque métal colorant la flamme un spectre particulier, offrant tantôt un grand nombre de lignes brillantes colorées, comme avec la baryte, tantôt deux lignes seulement séparées l'une de l'autre, comme avec la lithine, tantôt une seule ligne comme la soude, qui offre une raie unique, nette, jaune. Ces spectres sont caractérisés de deux manières : d'abord, parce que les lignes spectrales ont chacune une couleur déterminée, ensuite parce qu'elles occupent une place fixe. Cette dernière circonstance permet, dans les observations spectrales d'un mélange de métaux capables de colorer la flamme, de reconnaître chacun d'eux sans difficulté ; ainsi, une flamme dans laquelle on place un mélange de sel de potasse, de soude et de lithine, donne avec la plus grande netteté les spectres de chacun de ces métaux.

MM. Kirchhoff et Bunsen ont fait construire deux appareils pour l'observation des spectres ; ces appareils sont disposés pour mesurer les positions relatives des lignes spectrales. Tous deux reposent sur le même principe ; le plus grand et le plus parfait est décrit et figuré dans les *Annales de Poggendorff*, CXIII, 374 (*Annales de physique et de chimie*, t. LXVIII, 3e série, traduction de M. Grandeau).

COMBINAISONS DE L'AZOTE AVEC L'OXYGÈNE

L'azote, en se combinant avec l'oxygène, forme une série complète de combinaisons, dans lesquelles la loi de Dalton sur les proportions multiples et celle de Gay-Lussac sur les volumes ont trouvé une confirmation remarquable.

En prenant une quantité d'azote invariable, soit 175 p., ou un équivalent, on trouve que les quantités en poids d'oxygène qui se combinent à 175 d'azote sont représentées par les nombres 100, 200, 300, 400 et 500. De là les formules suivantes :

Protoxyde d'azote	$AzO = 175 + 100$
Bi-oxyde d'azote	$AzO^2 = 175 + 200$
Acide azoteux	$AzO^3 = 175 + 300$
Acide hypo-azotique	$AzO^4 = 175 + 400$
Acide azotique	$AzO^5 = 175 + 500$

En comparant les volumes d'azote et d'oxygène qui s'unissent, pour former les composés précédents, avec le volume de la combinaison produite, on reconnaît que ces volumes sont entre eux dans des rapports très-simples.

En effet, le protoxyde d'azote est formé de 2 volumes d'azote et de 1 volume d'oxygène condensés en 2 volumes. Le bi-oxyde d'azote contient des volumes égaux d'azote et d'oxygène, réunis sans condensation, et l'acide hypo-azotique est représenté par 2 volumes d'azote combinés avec 4 volumes d'oxygène, formant 4 volumes d'acide.

On a ainsi :

2 vol. d'azote	+	1 vol. d'oxygène	=	2 vol. de protoxyde d'azote ;
2 —	+	2 —	=	4 vol. de bi-oxyde ;
2 —	+	4 —	=	4 vol. d'acide hypo-azotique.

Gay-Lussac a constaté que l'acide azoteux est formé de 2 volumes d'azote et de 3 volumes d'oxygène ; le mode de condensation de ce composé n'est pas encore connu. Il en est de même pour l'acide azotique.

Tous ces composés sont facilement détruits par la chaleur, excepté l'acide hypo-azotique, qui ne se décompose qu'au rouge vif en oxygène et azote ; aussi trouve-t-on toujours ce corps dans les produits de décomposition des composés oxygénés de l'azote sous l'influence de la chaleur. Les formules suivantes nous montrent ce qui se passe alors pour chaque corps en particulier.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN ® DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

$$4AzO = AzO^4 + 3\,Az$$
$$2AzO^2 = AzO^4 + Az$$
$$4AzO^3 = 3AzO^3 + Az$$
$$AzO^4 = AzO^5 + O.$$

ACIDE AZOTIQUE ($AzO^5 = 675$ ou 54).

On donne souvent à l'acide azotique le nom d'*acide nitrique*, ou celui d'*eau forte*.

Cet acide, dont on attribue la découverte à Raymond Lulle, mort en 1235, a été étudié par Cavendish, Gay-Lussac, etc.

On obtient l'acide azotique anhydre en décomposant par un courant de chlore sec de l'azotate d'argent porté à la température de 60 à 70° et complétement privé d'eau. Le gaz doit passer très-lentement.

Propriétés. — L'acide azotique anhydre est un corps blanc, cristallisé sous des formes dérivées d'un prisme droit à base rhomboïdale ; il fond à 30° et bout à 45° environ ; il se décompose à une température voisine de son point d'ébullition, ou même spontanément, en acide hypo-azotique et en oxygène. Il attaque fortement le caoutchouc et les autres matières organiques (M. Deville).

L'acide hydraté, aussi concentré que possible, retient 14,5 pour 100 d'eau ; dans cet état de concentration, il a pour formule AzO^5,HO.

L'acide azotique hydraté est liquide, incolore, fumant à l'air, très-corrosif ; on le considère comme un violent poison.

Il agit sur tous les corps organiques et les détruit rapidement.

Une petite quantité d'acide azotique appliquée sur la peau la désorganise et la teint en jaune. L'acide azotique produit une coloration semblable lorsqu'il agit sur la plupart des matières organiques. Cette propriété est utilisée dans l'industrie pour teindre en jaune les plumes, la soie, etc. : elle sert à reconnaître dans l'analyse de petites quantités d'acide azotique.

L'acide azotique agit sur la teinture de tournesol comme un acide énergique et la rougit fortement ; il détruit toutes les matières colorantes, même l'indigo. On se sert ordinairement de la dissolution d'indigo dans l'acide sulfurique, pour reconnaître la présence de l'acide azotique dans une liqueur. L'indigo, qui résiste à l'action de tous les acides, même à celle de l'acide sulfurique concentré, est immédiatement détruit et coloré en brun jaune, sous l'influence d'une faible proportion d'acide azotique.

La densité de l'acide azotique a été déterminée par Gay-Lussac : à 18°, elle a été trouvée de 1,510. L'acide azotique bout à 86° et se solidifie en une masse butyreuse à — 50°.

L'acide azotique peut se décomposer, dans un grand nombre de cas, en eau, en azote et en oxygène, ou bien en oxygène et en un composé moins oxygéné que l'acide azotique. On le considère comme un des oxydants les plus énergiques.

Des vapeurs d'acide azotique, que l'on fait passer dans un tube de porcelaine chauffé au rouge, se décomposent de la manière suivante :

$$AzO^5,HO = HO + AzO^4 + O.$$

Sous l'influence d'une température blanche, l'acide azotique se transforme en oxygène et en azote (M. Mitscherlisch).

La lumière peut, ainsi que la chaleur, déterminer la décomposition de l'acide azotique ; mais l'action s'arrête à un certain moment, parce qu'à mesure que l'acide se décompose, il s'affaiblit, et l'acide azotique faible n'est plus décomposé par la lumière.

L'hydrogène, sous l'influence de la chaleur, agit sur l'acide azotique et le décompose même avec détonation ; il se produit dans ce cas de l'eau et de l'azote : $AzO^5,HO + H^5 = 6HO + Az$.

Mais l'hydrogène naissant exerce sur cet acide une action plus remarquable ; il le décompose à la température ordinaire, en donnant de l'eau et de l'ammoniaque.

$$AzO^5 + 8H = AzH^3 + 5HO.$$

C'est ce qui se produit quand on verse un peu d'acide azotique dans un flacon où l'on prépare de l'hydrogène : on voit le dégagement de ce gaz se ralentir au point de cesser, et au bout de quelque temps le dégagement recommence.

L'hydrogène à l'état naissant s'est combiné avec l'oxygène de l'acide azotique pour former de l'eau, et en même temps avec son azote pour former de l'ammoniaque qui s'est combinée à l'acide sulfurique de l'appareil à hydrogène.

Le charbon peut aussi décomposer très-facilement l'acide azotique : il se forme de l'acide carbonique et du deutoxyde d'azote ou de l'acide hypo-azotique.

Le phosphore, l'arsenic, le soufre et l'iode décomposent l'acide azotique sous l'influence de la chaleur, s'oxydent et se transforment en acides phosphorique, arsénique, sulfurique et iodique ; mais le chlore, le brôme et l'azote n'exercent aucune action sur l'acide azotique.

On décompose l'acide azotique lorsqu'on lui enlève son équivalent d'eau : ainsi, 1 partie d'acide azotique distillée avec 5 parties d'acide sulfurique concentré, dont l'affinité pour l'eau est très-grande, produit de l'acide hypo-azotique et de l'oxygène.

Toutefois cette décomposition est lente. Une portion considérable de l'acide passe à la distillation sans avoir subi d'altération. On emploie même quelquefois l'acide sulfurique pour concentrer l'acide azotique.

L'acide azotique hydraté, AzO^5,HO, paraît avoir une certaine affinité pour l'eau ; lorsqu'on le mêle avec ce liquide, on observe une élévation de température que l'on suppose être produite par une combinaison entre l'eau et l'acide.

L'acide azotique très-concentré entre en ébullition à la température de 80° ; si l'on continue à le faire bouillir pendant quelque temps, il se décompose en acide hypo-azotique et en oxygène, et devient plus aqueux.

A mesure que l'acide se décompose, son point d'ébullition s'élève, et se fixe, au bout d'un certain temps, à 123°.

L'acide qui entre en ébullition à 123° a pour composition $AzO^5,4HO$; il est considéré comme l'hydrate le plus stable ; lorsqu'on distille de l'acide azotique très-aqueux, contenant plus de 4 équivalents d'eau, l'excès d'eau se dégage, et bientôt l'acide est ramené à l'état de $AzO^5,4HO$ distillant à 123°.

On voit donc que l'acide très-concentré s'étend par la distillation, et que l'acide très-étendu se concentre par l'action de la chaleur.

La densité de l'acide azotique diminue à mesure qu'on l'étend d'eau ; ce fait est indiqué dans la table suivante, que l'on doit à M. Thenard :

Densité.	Acide réel pour 100 p.
1,513	85,7
1,498	84,2
1,470	72,9
1,434	62,9
1,422	61,9
1,376	51,9

Action de l'acide azotique sur les hydracides. — Eau régale. — On peut dire d'une manière générale que l'acide azotique, en agissant sur les hydracides, tend toujours à former de l'eau, à isoler le radical de l'hydracide et à se changer en acide hypo-azotique.

Le mélange d'acide azotique et d'acide chlorhydrique, nommé *eau régale*, sert à dissoudre les métaux et principalement l'or et le platine.

L'eau régale s'obtient en mélangeant 1 partie d'acide azotique avec 3 ou 4 parties d'acide chlorhydrique. Ces deux acides, par leur action réciproque, dégagent du chlore :

$$AzO^5 + HCl = AzO^4 + HO + Cl.$$

L'eau régale peut donc produire tous les phénomènes d'oxydation ou de chloruration qui sont dus au chlore ou aux mélanges capables de dégager du chlore.

Elle dissout les métaux inattaquables par les acides simples.

Gay-Lussac a obtenu les deux composés AzO^2Cl, AzO^2Cl^2 en condensant les produits de la décomposition par la chaleur d'une eau régale formée par 1 volume d'acide azotique et 3 volumes d'acide chlorhydrique. On peut obtenir ces mêmes composés en faisant arriver du chlore et du bi-oxyde d'azote dans un récipient refroidi.

Action de l'acide azotique sur les métaux. — L'acide azotique dissout presque tous les métaux, les oxyde et les transforme en azotates.

Tous les azotates étant solubles, on comprend que l'acide azotique soit généralement employé pour *attaquer* les métaux.

Nous représenterons ici par des formules l'action de l'acide azotique sur quelques métaux.

$$4(AzO^5,HO) + 3Cu = 3(CuO,AzO^5) + AzO^2 + 4HO.$$
$$4(AzO^5,HO) + 3Ag = 3(AgO,AzO^5) + AzO^2 + 4HO.$$

Les formules précédentes démontrent que le cuivre et l'argent sont transformés par l'acide azotique en azotates, et qu'il se dégage dans cette réaction du deutoxyde d'azote. Toutefois le deutoxyde d'azote qui se produit n'est pur que si l'acide azotique a été préalablement étendu d'eau. En effet, lorsqu'on emploie de l'acide concentré, le deutoxyde d'azote est toujours accompagné de vapeurs rutilantes dues à la production d'acide hypo-azotique, comme l'indique la formule suivante :

$$2(AzO^5,HO) + Cu = CuO,AzO^5 + 2AzO^4 + 2HO.$$

La réaction de l'acide azotique sur l'étain ne produit pas d'azotate métallique comme dans les exemples précédents, mais un corps blanc insoluble dans l'acide azotique, qui est l'acide métastannique :

$$2(AzO^5,HO) + Sn = SnO^2 + 2(AzO^4) + 2HO.$$

On observe, en outre, dans l'action de l'acide azotique sur l'étain, la production d'une certaine quantité d'ammoniaque, qui reste unie à l'acide azotique. Dans ce cas, l'eau elle-même concourt à l'oxydation de l'étain, et son hydrogène se combine, à l'état naissant, avec l'azote de l'acide azotique pour former de l'ammoniaque :

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

$$2(AzO^5,2HO) + 4Sn = 4SnO^2 + \underbrace{AzH^3.HO,AzO^5}_{\text{Azotate d'ammoniaque.}}$$

L'eau exerce dans l'action de l'acide azotique sur les métaux une influence qui est l'inverse de celle qu'on aurait pu supposer.

On a vu que l'acide azotique monohydraté AzO^5,HO se décompose par la distillation, et se transforme en $AzO^5,4HO$. Ce dernier acide paraît donc être plus stable que l'acide monohydraté.

On pourrait croire, d'après cela, que l'acide azotique monohydraté AzO^5,HO céderait plus facilement l'oxygène aux métaux que l'acide $AzO^5,4HO$; cependant le contraire a lieu.

Tandis que le fer, le cuivre, l'étain sont attaqués rapidement par l'acide $AzO^5,4HO$, ces métaux se conservent sans altération dans l'acide monohydraté : le fer, par exemple, peut rester indéfiniment dans de l'acide azotique monohydraté sans présenter de traces d'oxydation. On dit alors que le fer est devenu *passif* : le fer passif n'est plus attaqué, même quand on le met en contact avec de l'acide azotique ordinaire. Cette propriété paraît tenir à un état électrique particulier, dans lequel se constitue le fer passif ; cet état cesse aussitôt qu'on touche le fer avec un fil de cuivre, et le fer est attaqué comme à l'ordinaire.

La température peut exercer aussi de l'influence sur l'oxydation des métaux par l'acide azotique. On a reconnu, en effet, qu'un acide azotique refroidi à — 16° n'attaque le cuivre dans aucun cas.

L'acide azotique tient souvent en dissolution de l'acide azoteux AzO^3 ou de l'acide hypo-azotique AzO^4 ; ces acides, étant moins stables que l'acide azotique, augmentent par leur présence les propriétés oxydantes de l'acide azotique.

(*) M. Millon a examiné récemment l'influence que l'acide azoteux exerce sur les propriétés de l'acide azotique.

D'après ce chimiste, l'acide azotique, pour peu qu'il contienne des traces d'acide azoteux, acquiert la propriété de précipiter l'iode des iodures, le soufre des sulfures ; il colore en brun les sels de fer au minimum, et en vert le cyanoferrure de potassium ; l'acide azotique pur ne produit aucun de ces phénomènes d'oxydation.

Gay-Lussac a prouvé que lorsqu'on met un métal, du cuivre, par exemple, en contact avec un acide azotique très étendu et tenant en dissolution de l'acide azoteux, la quantité de cuivre dissoute est proportionnelle à la quantité d'acide azoteux qui se trouve dans la liqueur. Dans ce cas, l'acide azotique étendu n'exerce pas d'action sur le métal.

(*) **Analyse.** — On peut déterminer les quantités d'azote et d'oxygène qui constituent l'acide azotique, en faisant passer, comme l'a indiqué Cavendish, une série d'étincelles électriques dans un mélange d'oxygène et d'azote en présence de la potasse ; le mélange gazeux est introduit dans un tube représenté dans la figure 34. Il se forme de l'azotate de potasse, et l'on constate, en faisant l'analyse du résidu, que les deux gaz se sont combinés dans la proportion de 2 volumes d'azote contre 5 d'oxygène.

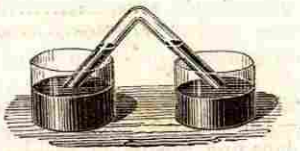

Fig. 33.

Gay-Lussac a déterminé exactement la composition de l'acide azotique en se fondant sur la composition du deutoxyde d'azote, et en recherchant la quantité d'oxygène qu'absorbe le deutoxyde d'azote pour se transformer en présence de l'eau en acide azotique.

L'expérience a démontré que 4 volumes de deutoxyde d'azote absorbent 3 volumes d'oxygène pour se changer en acide azotique. Comme 4 volumes de deutoxyde d'azote contiennent 2 volumes d'azote et 2 volumes d'oxygène, l'acide azotique doit nécessairement être formé de 2 volumes d'azote ou 1 équivalent, et de 5 volumes d'oxygène ou 5 équivalents.

On peut encore déterminer la composition de l'acide azotique et apprécier la quantité d'eau qu'il contient, en le combinant avec une base anhydre, comme l'oxyde de plomb, qui se substitue à l'eau contenue dans l'hydrate, et en soumettant ensuite à l'analyse l'azotate de plomb formé. L'augmentation de poids de l'oxyde donne le poids de l'acide anhydre, l'eau est dosée par différence.

La quantité d'acide azotique qui sature 1 équivalent de base, par exemple 588,93 de potasse, est égale à 675 : elle se compose de 5 équivalents d'oxygène = 500 et de 1 équivalent d'azote = 175. La formule de l'acide azotique anhydre est donc AzO^5.

On déduit encore exactement la composition de l'acide azotique des expériences suivantes de M. Marignac. On dissout 108 parties d'argent pur dans un excès d'acide azotique également pur, on évapore à siccité et l'on obtient 170 parties d'azotate d'argent parfaitement sec.

Or, on sait depuis les recherches de Berzélius sur la composition des sels, que dans les azotates neutres, comme l'azotate d'argent, il y a 5 fois plus d'oxygène dans l'acide que dans la base. On sait, de plus, que 108 parties d'argent s'unissent à 8 d'oxygène pour former 116 parties d'oxyde d'argent ; par consé-

quent, ces 170 parties d'azotate d'argent contiennent 116 d'oxyde, 40 d'oxygène dans l'acide, et partant 14 d'azote. On en tire facilement la composition en centièmes.

Azote	25,92
Oxygène	74,08
	100,00

Préparation de l'acide azotique dans les laboratoires. — On obtient l'acide azotique dans les laboratoires en chauffant, dans une cornue de verre *a*, communiquant avec un ballon *b*, 6 parties de nitre et 4 parties d'acide sulfurique du commerce

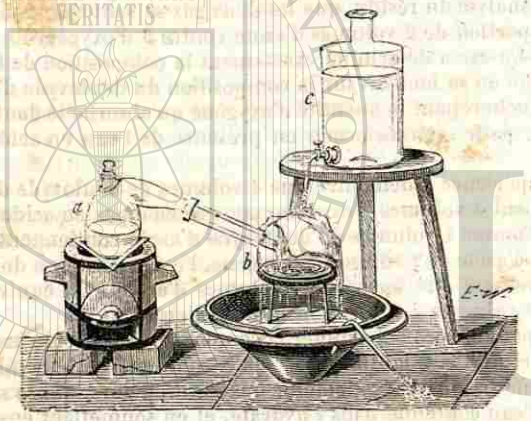

Fig. 34.

(*fig.* 34). Un réservoir *c* rempli d'eau refroidit constamment le ballon. Voici la formule qui représente cette réaction :

$$KO,AzO^5 + 2(SO^3,HO) = AzO^5,HO + \underbrace{KO,(SO^3)^2,HO}_{\text{Bisulfate de potasse.}}$$

On observe dans la décomposition de l'azotate de potasse par l'acide sulfurique plusieurs phénomènes intéressants.

Au commencement de la distillation, il se dégage des vapeurs rutilantes dues à l'action de l'acide sulfurique qui, se trouvant alors en grand excès par rapport à l'acide azotique, le décompose :

$$SO^3,HO + AzO^5,HO = SO^3,2HO + O + AzO^4.$$

Bientôt les vapeurs rutilantes cessent complétement de se manifester pour reparaître à la fin de l'opération, parce qu'à ce moment l'acide sulfurique redevient prédominant, et que la température du mélange s'élève beaucoup.

Dans la décomposition de l'azotate de potasse par l'acide sulfurique, on doit prendre 2 équivalents d'acide sulfurique pour 1 équivalent d'azotate de potasse, tandis que théoriquement un équivalent d'acide sulfurique serait suffisant ; cet excès d'acide est utile, parce que l'acide sulfurique tend toujours à former du bisulfate de potasse en réagissant sur l'azotate de potasse : le prix de l'acide sulfurique est d'ailleurs beaucoup moins élevé que celui de l'azotate de potasse ; il vaut mieux en conséquence l'employer en excès que de laisser une partie de l'azotate non décomposée.

Si l'on eût opéré sur un équivalent d'acide sulfurique et un équivalent d'azotate de potasse, on n'aurait déplacé que la moitié de l'acide azotique contenu dans l'azotate, comme l'exprime l'équation suivante :

$$2(KO,AzO^5) + 2(SO^3,HO) = KO,(SO^3)^2,HO + AzO^5,HO + KO,AzO^5.$$

Pour faire réagir le bisulfate de potasse sur le second équivalent d'azotate de potasse, il faudrait employer une température élevée qui décomposerait nécessairement une partie de l'acide azotique.

Préparation de l'acide azotique en grand. — Le procédé qui sert à préparer en grand l'acide azotique est le même que celui des laboratoires ; seulement on remplace souvent l'azotate de potasse, dans la préparation industrielle de l'acide azotique, par l'azotate de soude, qui est d'un prix moins élevé et qui donne par sa décomposition une plus grande quantité d'acide azotique, puisque l'équivalent de la soude, 387, étant plus léger que celui de la potasse, 589, l'azotate de soude contient sous le même poids plus d'acide azotique que l'azotate de potasse.

Cette opération s'exécute dans des cylindres de fonte A, d'une capacité qui leur permet de recevoir une charge de 100 à 150 kilogrammes d'azotate de soude (*fig.* 35).

Ce sel est mélangé avec 80 p. 100 d'acide sulfurique à 60 ou 62° de l'aréomètre de Baumé.

Le cylindre communique par des tuyaux de grès ou de verre avec 12 ou 15 tourilles à trois tubulures D, contenant un peu d'eau ; les premières tourilles sont souvent placées dans des cuves, et refroidies par de l'eau.

L'application de la chaleur doit être graduelle ; et vers la fin de l'opération, le cylindre est chauffé jusqu'au rouge.

L'acide qui se condense dans les tourilles est coloré en jaune

orangé ; il tient en dissolution un peu d'acide sulfurique entraîné, et de plus du chlore et de l'acide hypo-azotique.

Pour rendre l'acide azotique incolore et propre à être livré au commerce, on le fait bouillir pendant quelque temps dans des vases de verre ou de grès.

Pendant cette ébullition, il s'échappe avec le chlore et l'acide hypo-azotique un peu de vapeur d'acide azotique, que l'on peut

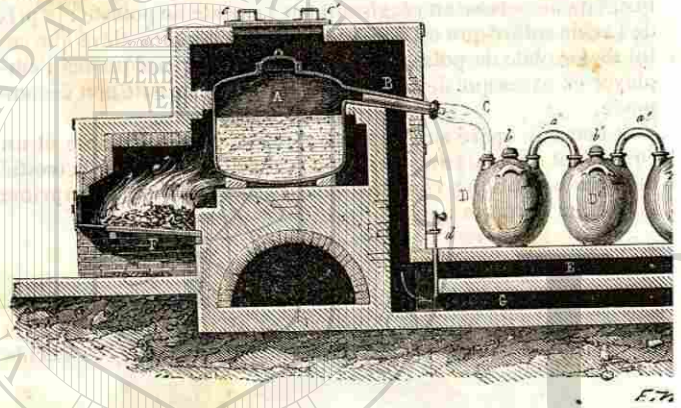

Fig. 35.

condenser en faisant passer ces vapeurs dans quelques tourilles tubulées, mises en communication entre elles et avec le vase où la rectification s'opère.

L'acide qui est livré au commerce marque ordinairement 36 ou 40° Baumé ; lorsqu'il doit servir à la fabrication de l'acide sulfurique, on l'emploie à 32°.

100 kilogrammes d'azotate de soude produisent environ 130 kilogrammes d'acide azotique à 36°, et 85 kilogrammes de sulfate de soude. Ce dernier sel est utilisé dans la fabrication du verre commun ou dans la préparation de la soude artificielle. Il contient des quantités notables de fer emprunté à la matière même des cylindres ; aussi ces appareils subissent-ils une altération assez prompte, surtout dans la partie qui est exposée aux vapeurs ; on rend leur usure plus uniforme en les retournant de temps en temps. Pour conserver les cylindres, on emploie pour la décomposition de l'azotate de soude un acide sulfurique qui ne marque jamais moins de 60° : un acide plus faible les détruirait très-rapidement.

(*) **Purification de l'acide azotique.** — L'acide azotique

du commerce contient ordinairement de l'acide sulfurique qui a été entraîné dans la distillation, de l'acide chlorhydrique provenant de la décomposition des chlorures qui se trouvent dans les azotates, et des acides azoteux et hypo-azotique qui se produisent dans les circonstances indiquées précédemment.

On enlève l'acide sulfurique en le précipitant au moyen de

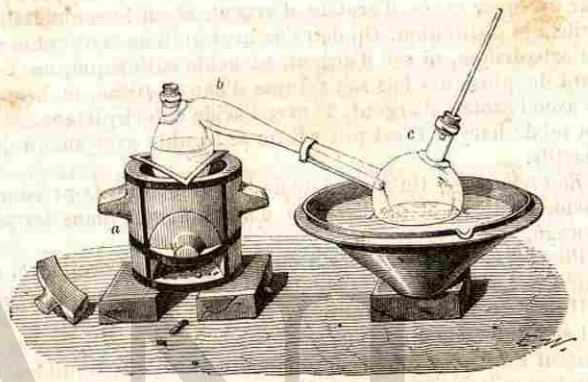

Fig. 36.

l'azotate de baryte, ou même simplement en distillant l'acide azotique (*fig.* 36).

L'acide chlorhydrique est précipité ordinairement par l'azotate d'argent.

Selon M. Barreswil, on obtient un acide azotique complétement débarrassé d'acide chlorhydrique, en distillant l'acide azotique du commerce, et mettant de côté le premier quart qui passe à la distillation et qui entraîne tout l'acide chlorhydrique ; les autres parties de l'acide distillé ne contiennent pas de traces d'acide chlorhydrique. L'acide azotique mêlé d'acide chlorhydrique, qui a passé en premier lieu à la distillation, est employé dans les laboratoires pour faire de l'eau régale.

Il existe différentes méthodes pour enlever l'acide azoteux contenu dans l'acide azotique.

Il suffit souvent de porter l'acide azotique à une température voisine de son point d'ébullition et d'y faire passer un courant d'acide carbonique.

M. Millon a proposé, pour enlever l'acide azoteux contenu dans l'acide azotique, de distiller cet acide avec une petite quantité d'urée ou d'azotate d'urée qui détruit rapidement l'acide azoteux.

On peut enfin purifier l'acide azotique nitreux en le distillant

avec une petite quantité de bichromate de potasse : on emploie dans ce cas 8 ou 10 grammes de bichromate par kilogramme d'acide azotique du commerce.

Les composés nitreux contenus dans l'acide azotique du commerce ne nuisent pas dans la plupart des cas où l'on emploie l'acide azotique ; aussi se borne-t-on, en général, à purifier cet acide de l'acide chlorhydrique qu'il contient, en le précipitant par un léger excès d'azotate d'argent, et en le soumettant ensuite à la distillation. On doit s'assurer qu'il ne contient ni acide chlorhydrique, ni sel d'argent, ni acide sulfurique, en l'étendant de plusieurs fois son volume d'eau distillée, et l'essayant 1° avec l'azotate d'argent, 2° avec l'acide chlorhydrique, 3° avec un sel de baryte. Il est pur s'il ne se trouble avec aucun de ces réactifs.

État naturel. — On a constaté depuis longtemps la présence de l'acide azotique et de l'azotate d'ammoniaque dans les pluies d'orage.

Plus récemment M. Cloëz a montré qu'il y a d'ordinaire, dans l'air, de l'acide azotique ou des composés oxygénés inférieurs.

Il existe un grand nombre de nitrates à la surface de la terre.

Les nitrates de chaux, de soude et de potasse (salpêtre) se produisent sans cesse autour de nous dans les lieux humides, surtout lorsqu'il s'y rencontre de l'ammoniaque. La partie inférieure des murailles des maisons, les parois des caves, se recouvrent d'efflorescences de nitrates, et l'on exprime ce fait, d'une façon très-juste, par l'expression de *murs salpétrés*.

Usages de l'acide azotique. — L'acide azotique, étant un oxydant énergique, est un des acides le plus souvent employés dans l'industrie et dans les laboratoires.

Il sert dans la fabrication de l'acide sulfurique pour transformer l'acide sulfureux en acide sulfurique ; mélangé à l'acide chlorhydrique, il produit l'eau régale, qui peut dissoudre l'or, le platine, etc.

Il est employé pour convertir l'amidon et le sucre en acide oxalique ; on s'en sert dans la teinture, dans la gravure sur cuivre et sur acier, dans les essais des monnaies, le décapage des métaux et des alliages ; il s'unit aux matières ligneuses, qu'il transforme en pyroxyline (poudre-coton).

L'acide azotique est un réactif précieux : tous les sels qu'il forme avec les bases étant solubles, il sert dans les analyses à dissoudre presque tous les métaux et la plupart des oxydes, les carbonates, etc.

On l'emploie dans les recherches chimiques pour produire des phénomènes d'oxydation : c'est ainsi qu'il transforme l'huile d'amandes amères en acide benzoïque, le camphre en acide camphroïque, l'indigo en acide indigotique, etc.

(*) ACIDE HYPO-AZOTIQUE. AzO^4.

Équiv. = 575 ou 46.

Cet acide a été découvert à la même époque que l'acide azotique ; mais sa véritable nature et ses propriétés ne sont bien connues que depuis les recherches de Dulong et de Gay-Lussac.

On donne quelquefois les noms d'*acide hyponitrique*, de *vapeurs nitreuses* ou de *vapeurs rutilantes*, à l'acide hypo-azotique.

Propriétés. — Cet acide est jaune, liquide à la température ordinaire ; il cristallise à — 9° en prismes transparents, et entre en ébullition, d'après M. Péligot, à 22° ; sa densité est 1,451. Il répand à l'air des vapeurs rutilantes (c'est-à-dire d'un brun rouge), dont la tension est considérable. La densité de sa vapeur est représentée par le nombre 1,70. Il rougit le tournesol, tache la peau en jaune et la désorganise.

L'acide hypo-azotique doit être considéré comme un oxydant énergique : il détermine rapidement l'oxydation du soufre et du phosphore.

Il n'exerce pas d'action sur les acides chlorhydrique, bromhydrique, et ne forme pas d'eau régale avec ces acides. Il agit sur l'acide sulfhydrique en donnant de l'eau, du deutoxyde d'azote et un dépôt de soufre :

$$2HS + AzO^4 = AzO^2 + 2HO + 2S.$$

L'acide iodhydrique est aussi décomposé par l'acide hypo-azotique.

L'acide hypo-azotique se combine avec l'acide sulfurique, et donne naissance à un composé cristallin (acide azoto-sulfurique).

L'acide azotique peut dissoudre l'acide hypo-azotique et prendre des teintes qui varient avec sa densité. Cette dissolution contient d'autant plus d'acide hypo-azotique que l'acide azotique est plus concentré.

L'acide azotique d'une densité de 1,510 se colore en brun ;
— 1,410 — en jaune ;
— 1,320 — en vert bleuâtre ;
— 1,150 reste incolore.

En versant peu à peu de très-petites quantités d'eau dans l'acide azotique à 1,510 de densité coloré en brun par l'acide hypo-

avec une petite quantité de bichromate de potasse : on emploie dans ce cas 8 ou 10 grammes de bichromate par kilogramme d'acide azotique du commerce.

Les composés nitreux contenus dans l'acide azotique du commerce ne nuisent pas dans la plupart des cas où l'on emploie l'acide azotique ; aussi se borne-t-on, en général, à purifier cet acide de l'acide chlorhydrique qu'il contient, en le précipitant par un léger excès d'azotate d'argent, et en le soumettant ensuite à la distillation. On doit s'assurer qu'il ne contient ni acide chlorhydrique, ni sel d'argent, ni acide sulfurique, en l'étendant de plusieurs fois son volume d'eau distillée, et l'essayant 1° avec l'azotate d'argent, 2° avec l'acide chlorhydrique, 3° avec un sel de baryte. Il est pur s'il ne se trouble avec aucun de ces réactifs.

État naturel. — On a constaté depuis longtemps la présence de l'acide azotique et de l'azotate d'ammoniaque dans les pluies d'orage.

Plus récemment M. Cloëz a montré qu'il y a d'ordinaire, dans l'air, de l'acide azotique ou des composés oxygénés inférieurs.

Il existe un grand nombre de nitrates à la surface de la terre.

Les nitrates de chaux, de soude et de potasse (salpêtre) se produisent sans cesse autour de nous dans les lieux humides, surtout lorsqu'il s'y rencontre de l'ammoniaque. La partie inférieure des murailles des maisons, les parois des caves, se recouvrent d'efflorescences de nitrates, et l'on exprime ce fait, d'une façon très-juste, par l'expression de *murs salpétrés*.

Usages de l'acide azotique. — L'acide azotique, étant un oxydant énergique, est un des acides le plus souvent employés dans l'industrie et dans les laboratoires.

Il sert dans la fabrication de l'acide sulfurique pour transformer l'acide sulfureux en acide sulfurique ; mélangé à l'acide chlorhydrique, il produit l'eau régale, qui peut dissoudre l'or, le platine, etc.

Il est employé pour convertir l'amidon et le sucre en acide oxalique ; on s'en sert dans la teinture, dans la gravure sur cuivre et sur acier, dans les essais des monnaies, le décapage des métaux et des alliages ; il s'unit aux matières ligneuses, qu'il transforme en pyroxyline (poudre-coton).

L'acide azotique est un réactif précieux : tous les sels qu'il forme avec les bases étant solubles, il sert dans les analyses à dissoudre presque tous les métaux et la plupart des oxydes, les carbonates, etc.

On l'emploie dans les recherches chimiques pour produire des phénomènes d'oxydation : c'est ainsi qu'il transforme l'huile d'amandes amères en acide benzoïque, le camphre en acide camphroïque, l'indigo en acide indigotique, etc.

(*) ACIDE HYPO-AZOTIQUE. AzO^4.

Équiv. = 575 ou 46.

Cet acide a été découvert à la même époque que l'acide azotique ; mais sa véritable nature et ses propriétés ne sont bien connues que depuis les recherches de Dulong et de Gay-Lussac.

On donne quelquefois les noms d'*acide hyponitrique*, de *vapeurs nitreuses* ou de *vapeurs rutilantes*, à l'acide hypo-azotique.

Propriétés. — Cet acide est jaune, liquide à la température ordinaire ; il cristallise à — 9° en prismes transparents, et entre en ébullition, d'après M. Péligot, à 22° ; sa densité est 1,451. Il répand à l'air des vapeurs rutilantes (c'est-à-dire d'un brun rouge), dont la tension est considérable. La densité de sa vapeur est représentée par le nombre 1,70. Il rougit le tournesol, tache la peau en jaune et la désorganise.

L'acide hypo-azotique doit être considéré comme un oxydant énergique : il détermine rapidement l'oxydation du soufre et du phosphore.

Il n'exerce pas d'action sur les acides chlorhydrique, bromhydrique, et ne forme pas d'eau régale avec ces acides. Il agit sur l'acide sulfhydrique en donnant de l'eau, du deutoxyde d'azote et un dépôt de soufre :

$$2HS + AzO^4 = AzO^2 + 2HO + 2S.$$

L'acide iodhydrique est aussi décomposé par l'acide hypo-azotique.

L'acide hypo-azotique se combine avec l'acide sulfurique, et donne naissance à un composé cristallin (acide azoto-sulfurique).

L'acide azotique peut dissoudre l'acide hypo-azotique et prendre des teintes qui varient avec sa densité. Cette dissolution contient d'autant plus d'acide hypo-azotique que l'acide azotique est plus concentré.

L'acide azotique d'une densité de 1,510 se colore en brun ;
— 1,410 — en jaune ;
— 1,320 — en vert bleuâtre ;
— 1,150 reste incolore.

En versant peu à peu de très-petites quantités d'eau dans l'acide azotique à 1,510 de densité coloré en brun par l'acide hypo-

azotique, on rend la liqueur successivement jaune, verte ou incolore ; et réciproquement, en ajoutant à une liqueur verte de l'acide sulfurique qui la concentre, on la rend jaune ou brune.

L'eau décompose l'acide hypo-azotique ; lorsqu'elle est en excès, on obtient du deutoxyde d'azote, qui se dégage, et de l'acide azotique :

$$3AzO^4 + 2HO = AzO^2 + 2(AzO^5,HO).$$

Si l'eau n'est mêlée à l'acide hypo-azotique qu'en faible proportion, il se forme encore du deutoxyde d'azote et de l'acide azotique ; mais ce dernier acide, se trouvant à l'état concentré, peut dissoudre l'acide hypo-azotique et produire les teintes brune, jaune, verte, que l'on obtient directement en faisant passer l'acide hypo-azotique dans l'acide azotique.

L'acide hypo-azotique, mis en présence des bases, n'agit pas comme les acides ordinaires ; il se dédouble, et donne naissance à un mélange d'azotite et d'azotate :

$$(2MO + 2AzO^4) = MO,AzO^3 + MO,AzO^5.$$

Aussi considère-t-on l'acide hypo-azotique comme un acide double formé par la combinaison de l'acide azotique et de l'acide azoteux :

$$2AzO^4 = AzO^3 + AzO^5.$$

Analyse. — On détermine la composition de l'acide hypo-azotique en faisant passer cet acide sur du cuivre chauffé au rouge ; il se forme de l'oxyde de cuivre que l'on peut peser, et de l'azote dont on mesure facilement le volume ; on trouve ainsi pour la composition en centièmes de l'acide hypo-azotique :

Azote	30,44
Oxygène	69,56
	100,00

Si, à la densité de l'oxygène 1,10563, on ajoute la demi-densité de l'azote 0,48565, la somme 1,59128 s'approche beaucoup de la densité de l'acide hypo-azotique donnée par l'expérience. 1 volume de cet acide contient donc 1 volume d'oxygène et 1/2 volume d'azote.

L'équivalent de l'acide hypo-azotique, qui correspond à 4 volumes, est donc formé de 4 volumes d'oxygène et de 2 volumes d'azote ; par suite sa formule est AzO^4.

Préparation. — On prépare ordinairement dans les laboratoires l'acide hypo-azotique en chauffant jusqu'au rouge l'azotate de plomb, qui se décompose alors en oxygène, en oxyde de plomb et en acide hypo-azotique :

$$PbO,AzO^5 = AzO^4 + PbO + O.$$

On commence par dessécher complétement l'azotate de plomb, qui retient toujours de l'eau interposée entre ses cristaux.

On introduit ce sel dans une cornue de verre lutée ou de grès qui communique avec un récipient de verre entouré d'un mélange réfrigérant : c'est dans le récipient que l'acide se condense sous la forme d'un liquide jaune (*fig.* 37).

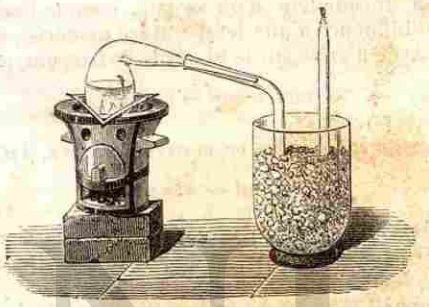

Fig. 37.

Mais, suivant les observations de M. Péligot, quelque soin qu'on prenne, il est presque impossible de dessécher complétement l'azotate de plomb ; aussi l'acide hypo-azotique obtenu par cette méthode reste-t-il toujours liquide, et ne peut-il jamais cristalliser à une température de — 9° comme l'acide anhydre.

Pour obtenir l'acide hypo-azotique entièrement pur, M. Péligot propose de faire rendre dans un récipient entouré d'un mélange réfrigérant de l'oxygène et du deutoxyde d'azote, desséchés complétement au moyen de tubes contenant des fragments de potasse et de l'acide phosphorique anhydre.

On voit alors se déposer dans le récipient des prismes transparents d'acide hypo-azotique, qui disparaissent aussitôt qu'il arrive des traces d'humidité dans l'appareil.

(*) ACIDE AZOTEUX. AzO^3.

Equivalent = 475 ou 38.

Cet acide existe en combinaison avec les bases ; sa composition

a été établie nettement par Gay-Lussac ; mais jusqu'à présent l'acide azoteux n'a pas été obtenu pur à l'état de liberté. On ne le connaît que mélangé avec d'autres composés nitreux.

Ce composé se prépare avec une pureté plus grande en faisant arriver dans un tube refroidi un mélange de 4 volumes de bi-oxyde d'azote et d'un volume d'oxygène.

C'est un liquide de couleur indigo foncé, bouillant au-dessous de — 10° et se décomposant à la distillation.

Quant aux azotites, ils prennent naissance, soit par la décomposition incomplète d'un azotate, comme l'azotate de potasse, sous l'influence d'une température modérée, soit par l'action du bi-oxyde d'azote sur le bi-oxyde de baryum, par exemple:

$$BaO^2 + AzO^2 = BaO,AzO^3.$$

DEUTOXYDE D'AZOTE OU BI-OXYDE D'AZOTE. AzO^2.

Equivalent = 375 ou 30.

Propriétés. — Le deutoxyde d'azote est gazeux, incolore, peu soluble dans l'eau, qui n'en dissout que le vingtième de son volume à la température de 15°.

Soumis par M. Faraday à une température très-basse et à une pression de près de 35 atmosphères, le deutoxyde d'azote ne s'est pas liquéfié.

Sa densité est 1,039.

On ne connaît ni son odeur ni sa saveur ; en effet, lorsqu'on veut le sentir ou le goûter, il agit immédiatement sur l'air qui le transforme en acide hypo-azotique.

Le deutoxyde d'azote devient alors *rutilant*, c'est-à-dire jaune orangé, et absorbe la moitié de son volume d'oxygène ; cette propriété permet de distinguer sur-le-champ le deutoxyde d'azote de tous les autres gaz.

En présence de la potasse, le bi-oxyde d'azote n'absorbe que le quart de son volume d'oxygène et forme de l'azotite de potasse. En s'appuyant sur cette réaction, Gay-Lussac a prouvé que l'acide azoteux est formé de 2 volumes d'azote et de 3 volumes d'oxygène.

Le deutoxyde d'azote, se transformant à l'air en acide hypo-azotique qui est corrosif, exerce une action très-vive sur l'économie animale. Il est impropre à la respiration et à la combustion ; cependant quelques corps très-avides d'oxygène, comme le phosphore, peuvent brûler dans le deutoxyde d'azote. Un morceau de soufre enflammé que l'on plonge dans un flacon rempli de ce gaz s'y éteint complétement. Un charbon allumé s'éteint aussi dans le deutoxyde d'azote.

Lorsqu'on fait passer du deutoxyde d'azote sur du charbon chauffé au rouge, il se forme de l'azote, de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone.

Le deutoxyde d'azote est absorbé par le sulfate de protoxyde de fer et en général par les sels de fer au minimum et les colore en brun ; cette propriété est mise à profit dans l'analyse pour séparer le deutoxyde d'azote des autres gaz. La quantité de deutoxyde d'azote absorbée est égale à la moitié de l'oxygène contenu dans le protoxyde de fer (M. Péligot).

Lorsqu'on fait arriver du deutoxyde d'azote dans une série de flacons contenant de l'acide azotique, on obtient des liqueurs présentant les différentes teintes que nous avons indiquées en parlant de la solubilité de l'acide hypo-azotique dans l'acide azotique. Ce phénomène s'explique facilement, car le deutoxyde d'azote est transformé en acide hypo-azotique par l'acide azotique :

$$AzO^2 + 2AzO^5 = 3AzO^4.$$

(*) **Analyse.** — Si l'on chauffe un fragment de potassium ou de sulfure de baryum dans une cloche courbe contenant un volume connu de bi-oxyde d'azote, ce volume est réduit à moitié et le résidu est de l'azote pur (*fig.* 38).

Fig. 38.

La demi-densité de l'azote 0,48365, ajoutée à la demi-densité de l'oxygène 0,55281, donne le nombre 1,03846, qui se confond presque avec la densité du deutoxyde d'azote trouvée par l'expérience.

Ce gaz est donc formé de volumes égaux d'oxygène et d'azote, unis sans condensation. La formule AzO^2 représente 4 volumes.

Sa composition en centièmes est la suivante :

Azote	=	46,66
Oxygène	=	53,34
		100,00

Préparation. — On prépare le deutoxyde d'azote en attaquant à froid le cuivre par de l'acide azotique étendu, marquant 17° à l'aréomètre de Baumé (*fig.* 39).

$$4(AzO^5,HO) + 3Cu = 3(CuO,AzO^5) + AzO^2 + 4HO$$

Si l'acide azotique était trop concentré, le deutoxyde d'azote serait mêlé d'azote, de protoxyde d'azote et de vapeurs nitreuses.

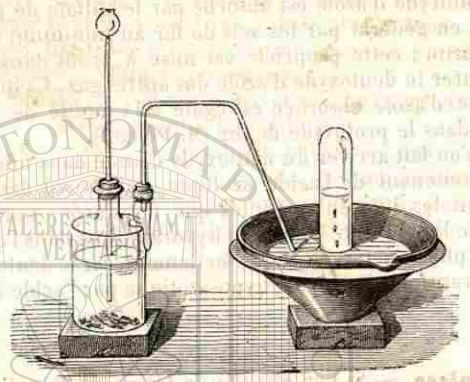

Fig. 39.

Le mercure et l'argent traités par l'acide azotique faible produisent du deutoxyde d'azote très-pur.

Usages. — L'affinité du bi-oxyde d'azote pour l'oxygène intervient dans la préparation industrielle de l'acide sulfurique.

PROTOXYDE D'AZOTE. AzO.

Équivalent = 275 ou 22.

Ce gaz a été découvert en 1776 par Priestley.

Propriétés. — Le protoxyde d'azote est gazeux à la température ordinaire, mais il n'est pas permanent. En le soumettant à la double influence d'un froid très-vif et d'une pression considérable, M. Faraday a pu non-seulement le liquéfier, mais encore le solidifier. Le protoxyde d'azote liquéfié produit en s'évaporant un froid plus considérable que celui qui résulte de l'évaporation de l'acide carbonique liquide. Le mercure se solidifie immédiatement au contact du protoxyde d'azote liquide ; un charbon rouge projeté dans ce liquide y brûle avec une grande vivacité. Quand on évapore dans le vide le gaz liquéfié, une partie prend l'état solide en formant un corps blanc cristallisé en longues aiguilles.

Le protoxyde d'azote est incolore, inodore, d'une saveur légèrement sucrée. Sa densité est 1,5269. Il est propre à la combustion ; une allumette presque éteinte que l'on plonge dans ce

gaz se rallume aussitôt, mais avec un peu moins de vivacité que dans l'oxygène.

Le protoxyde d'azote est impropre à la respiration. Introduit dans les organes respiratoires, il produit une sorte d'ivresse qui lui a fait donner le nom de *gaz hilarant*.

Le protoxyde d'azote soumis à l'action de la chaleur se décompose en azote et en acide hypo-azotique :

$$4AzO = AzO^4 + 3Az.$$

Le protoxyde d'azote entretient la combustion du charbon, du soufre, du phosphore, etc. ; mais ces combustions, plus vives que dans l'air, sont moins brillantes que dans l'oxygène pur.

L'eau dissout la moitié de son volume de protoxyde d'azote, l'alcool en dissout une fois et demie son volume.

Fig. 40.

(*) **Composition.** — L'analyse de ces gaz se fait comme celle du deutoxyde d'azote (*fig.* 40).

Après le refroidissement de l'appareil, si on mesure le gaz restant, on trouve qu'il est égal à celui du protoxyde d'azote employé.

Si donc on retranche de 1,527 densité du protoxyde d'azote
0,971 densité de l'azote

il reste 0,556 demi-densité de l'oxygène.

Par conséquent, 1 volume de protoxyde d'azote est formé de 1 volume d'azote et de $^1/_2$ volume d'oxygène.

Le protoxyde d'azote contient en centièmes :

Az	63,64
O	36,36
AzO	100,00

Un mélange de protoxyde d'azote et d'hydrogène détone sous l'influence de la chaleur ou de l'électricité, en donnant naissance à de l'eau et à de l'azote.

On reconnaît que dans cette réaction 2 volumes de protoxyde

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN © DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

d'azote absorbent 2 volumes d'hydrogène, et qu'il reste 2 volumes d'azote :

$$\underbrace{AzO}_{2\text{ vol.}} + \underbrace{H}_{2\text{ vol.}} = HO + \underbrace{Az.}_{2\text{ vol.}}$$

2 volumes de protoxyde d'azote contiennent donc 1 volume d'oxygène et 2 volumes d'azote.

Préparation. — On obtient le protoxyde d'azote en soumettant à l'action d'une chaleur graduée l'azotate d'ammoniaque ; ce sel se dédouble alors de la manière la plus nette en protoxyde d'azote et en eau :

$$AzH^3,HO,AzO^5 = 4HO + 2AzO.$$

L'expérience se fait dans une petite cornue de verre, dans laquelle on introduit quelques grammes d'azotate d'ammoniaque ; le gaz est recueilli sur l'eau, ou mieux sur une dissolution saturée de sel marin, qui en dissout moins que l'eau pure (*fig.* 41).

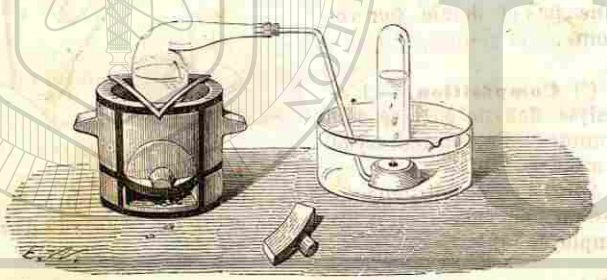

Fig. 41.

Si la décomposition était conduite trop rapidement, le protoxyde d'azote serait mêlé d'azote, de bi-oxyde d'azote ou de vapeurs rutilantes, et le dégagement de gaz se ferait avec une rapidité qui pourrait déterminer une détonation.

COMBINAISONS DE L'AZOTE AVEC L'HYDROGÈNE

AMMONIAQUE. AzH^3.

Équivalent = 212,5 ou 17.

(*) Nous dirons d'abord dans quelles circonstances l'ammoniaque peut se former.

Les substances organiques contiennent souvent de l'azote au nombre de leurs éléments ; elles peuvent donner naissance à de l'ammoniaque :

1° Lorsqu'elles se décomposent spontanément ;

2° Lorsqu'on les soumet à l'influence de la chaleur ;

3° Lorsqu'on les chauffe avec un alcali hydraté, la potasse, par exemple ; tout l'azote de la matière organique se dégage alors à l'état d'ammoniaque.

L'azote et l'hydrogène peuvent s'unir à l'état naissant pour produire de l'ammoniaque. Ainsi, quand on fait passer simultanément un excès d'hydrogène et un composé oxygéné de l'azote sur de la mousse de platine légèrement chauffée, il se produit de l'ammoniaque (M. Kuhlmann) :

$$AzO^2 + 5H = 2HO + AzH^3.$$

Dans cette réaction, le platine agit par sa seule présence. On peut remplacer ce métal par du sesqui-oxyde de fer (M. Reiset).

Plusieurs métaux, et particulièrement l'étain, le zinc et le fer, traités par l'acide azotique, produisent également de l'ammoniaque qui reste à l'état d'azotate.

Pour expliquer la production de l'ammoniaque dans l'action de l'acide azotique sur les métaux, on peut admettre que, sous l'influence de cet acide, l'eau est décomposée et qu'il se dégage de l'hydrogène, qui, à l'état naissant, réagit sur l'acide azotique et le transforme en ammoniaque : $H^8 + AzO^5 = AzH^3 + 5HO$.

Lorsqu'on introduit de l'acide azotique dans une liqueur qui contient de l'acide sulfurique et du zinc, et qui produit par conséquent de l'hydrogène, le dégagement de gaz cesse quelquefois complétement, et l'hydrogène se combine avec l'azote de l'acide azotique pour former de l'ammoniaque qui reste dans la liqueur à l'état de sel ammoniacal.

L'ammoniaque prend encore naissance lorsqu'on expose le fer à l'action de l'air humide : l'eau est décomposée, son oxygène s'unit au fer pour former du sesqui-oxyde, et son hydrogène produit, avec l'azote de l'air, de l'ammoniaque, qui, se combinant avec l'acide carbonique de l'air, donne du carbonate d'ammoniaque. Aussi la rouille dégage-t-elle toujours de l'ammoniaque quand on la chauffe avec de la potasse.

Certains oxydes de fer et de manganèse naturels, quelques argiles et diverses matières terreuses, contiennent de l'ammoniaque. On en trouve aussi de petites quantités dans les pluies d'orage, à l'état de carbonate ou d'azotate d'ammoniaque.

Il existe constamment, dans l'air, des traces d'ammoniaque,

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

qui peuvent être condensées par les différents corps poreux dans lesquels on a trouvé de l'ammoniaque.

Les sécrétions des animaux, leurs urines, leurs excréments, contiennent de l'ammoniaque ou des corps qui se transforment facilement en sels ammoniacaux.

On peut dire en résumé que l'hydrogène et l'azote ont une grande tendance à s'unir entre eux pour former de l'ammoniaque, et que cette combinaison se produit surtout avec facilité lorsque ces deux corps sortent d'une combinaison, et qu'ils se rencontrent à *l'état naissant*.

Propriétés. — L'ammoniaque est un gaz incolore, d'une odeur vive et pénétrante, tout à fait caractéristique.

Sa densité est 0,596. Il est impropre à la respiration et à la combustion. Une bougie qu'on y plonge s'éteint immédiatement. Il n'est pas combustible dans l'air atmosphérique ; mais lorsqu'on l'introduit par un tube effilé à son extrémité dans une cloche pleine d'oxygène, on peut l'enflammer ; il brûle alors avec une flamme jaune en produisant de l'azote et de l'eau.

Le gaz ammoniac n'est pas permanent. M. Bussy a démontré qu'en l'exposant au froid produit par l'évaporation de l'acide sulfureux, on peut le liquéfier. M. Faraday a liquéfié le gaz ammoniac par une autre méthode : son procédé consiste à introduire quelques grammes de chlorure d'argent saturé de gaz ammoniac dans un tube en U, de verre très-résistant et fermé à un bout; on scelle ensuite à la lampe l'extrémité ouverte. On chauffe légèrement le chlorure d'argent ammoniacal contenu dans l'une des branches du tube ; il se dégage de l'ammoniaque, qui se liquéfie par sa propre pression et vient se réunir dans l'autre branche, qui est entourée d'un mélange réfrigérant. La densité du gaz ammoniac liquéfié est 0,76. M. Faraday a pu solidifier l'ammoniaque en l'exposant au froid produit par l'évaporation dans le vide d'un mélange d'acide carbonique et d'éther. L'ammoniaque solide est blanche, cristalline, transparente, plus lourde que l'ammoniaque liquide ; son odeur est faible, parce que, à cette basse température, la tension de sa vapeur n'est pas considérable.

L'ammoniaque se comporte comme une base énergique ; elle forme avec les acides des sels bien définis, qu'on nomme *sels ammoniacaux*. Par cette propriété, l'ammoniaque se rapproche donc des oxydes métalliques, dont elle diffère d'ailleurs complétement par sa composition.

Le gaz ammoniac réagit comme un alcali sur le papier rouge de tournesol et sur le sirop de violettes. Cette propriété, qui n'appartient qu'à un très-petit nombre de fluides élastiques, sert

à le caractériser ; aussi lui donne-t-on le nom d'*alcali volatil*. On reconnaît en général l'ammoniaque à trois caractères : 1° à son odeur ; 2° à son alcalinité ; 3° aux fumées blanches de chlorhydrate d'ammoniaque qu'elle produit lorsqu'on en approche un tube de verre trempé dans l'acide chlorhydrique.

Si l'on fait passer l'ammoniaque à travers un tube rempli de fragments de porcelaine et chauffé au rouge, elle est en partie décomposée et donne naissance à de l'azote et à de l'hydrogène qui se trouvent dans le rapport de 1 volume d'azote et de 3 volumes d'hydrogène ; cette décomposition est plus facile, si l'on introduit dans le tube de porcelaine une petite quantité de platine.

L'électricité peut aussi décomposer l'ammoniaque.

L'ammoniaque est un des gaz les plus solubles dans l'eau que l'on connaisse ; l'eau peut en dissoudre 1000 fois son volume. Si l'on met en contact avec l'eau une éprouvette remplie d'ammoniaque pure, le gaz est absorbé instantanément, et l'eau vient frapper le haut de l'éprouvette avec assez de force pour la briser : aussi, pour faire cette expérience, faut-il avoir le soin d'envelopper l'éprouvette d'un linge, car les éclats de verre pourraient blesser l'opérateur. Un morceau de glace qu'on introduit dans une éprouvette remplie de gaz ammoniac absorbe rapidement ce gaz et se fond aussitôt. Malgré cette grande solubilité, l'ammoniaque ne répand pas à l'air de fumées blanches, parce qu'elle ne forme pas avec l'eau de combinaison en proportions définies.

L'eau saturée de gaz ammoniac est employée dans les réactions chimiques et remplace le gaz ammoniac qui serait plus difficile à manier. Cette dissolution, que l'on appelle *ammoniaque liquide*, a pour densité 0,85 à 10°. Elle se congèle vers — 40°. Elle abandonne tout le gaz qu'elle contient quand on la chauffe à 60° ou qu'on l'expose pendant longtemps au contact de l'air : elle le perd également dans le vide.

M. Carré fabrique depuis deux ans des appareils qui permettent de liquéfier l'ammoniaque avec facilité, et au moyen desquels on produit un froid très-intense qu'on utilise dans diverses circonstances, et notamment pour la préparation de la glace.

Le froid est produit par la vaporisation rapide de l'ammoniaque liquéfiée. Une dissolution ammoniacale saturée remplit aux trois quarts un cylindre, communiquant par un tube avec un récipient vide. Si l'on chauffe le cylindre, la dissolution perd son gaz, qui va se liquéfier dans le récipient froid ; le dégagement est terminé dès que le thermomètre marque 120° environ. On plonge alors dans un baquet d'eau froide le cylindre, et on place au milieu du récipient l'eau que l'on veut solidifier ; l'ammoniaque liquéfiée se vaporise peu à peu, parce que

le gaz libre se redissout dans le cylindre. Le froid produit par cette vaporisation suffit pour congeler l'eau qui est au milieu du récipient. On obtient ainsi environ 3 kilog. de glace pour 1 kilog. de charbon brûlé.

L'oxygène agit sur l'ammoniaque sous l'influence de l'électricité, et forme de l'eau et de l'azote : $AzH^3 + O^3 = Az + 3HO$.

Sous l'influence de la mousse de platine légèrement chauffée, un mélange de gaz ammoniac et d'oxygène se transforme en acide azotique : $AzH^3 + O^8 = AzO^5 + 3HO$ (M. Kuhlmann).

Le chlore décompose l'ammoniaque; si l'on fait passer dans ce gaz quelques bulles seulement de chlore, il se forme aussitôt des fumées blanches qui sont accompagnées d'un dégagement de chaleur et de lumière. Il se produit du chlorhydrate d'ammoniaque et de l'azote :

$$4AzH^3 + 3Cl = 3(AzH^3,HCl) + 4Az.$$

Le chlore décompose aussi l'ammoniaque liquide, mais alors l'action est moins énergique; elle n'est pas accompagnée de lumière : si le chlore est en excès, l'azote qui se dégage a toujours l'odeur du chlorure d'azote. (Voy. la *préparation de l'azote*.)

Le brôme agit comme le chlore sur le gaz ammoniac.

L'iode peut, sous l'influence de la chaleur, décomposer le gaz ammoniac et produire de l'acide iodhydrique et de l'azote. Mais, si l'on fait arriver un courant de gaz ammoniac dans de l'iode qu'on a préalablement refroidi, on obtient un liquide noir qui, sous l'influence de l'eau, se décompose en iodhydrate d'ammoniaque et en un corps insoluble qui sera étudié plus loin sous le nom d'*iodure d'azote* (M. Colin).

Le soufre et le phosphore n'agissent sur le gaz ammoniac que sous l'influence de la chaleur; les produits de ces deux réactions n'ont pas été suffisamment examinés.

Le chlore, le brôme et l'iode agissent sur le gaz ammoniac avec encore plus d'énergie que l'oxygène.

Le charbon décompose le gaz ammoniac sous l'influence d'une température élevée, et produit du cyanhydrate d'ammoniaque et de l'hydrogène :

$$2AzH^3 + 2C = AzH^3,HC^2Az + H^2.$$

L'hydrogène est toujours accompagné, dans ce cas, d'une certaine quantité d'azote.

Gay-Lussac et Thenard ont reconnu que, lorsqu'on fait passer du gaz ammoniac sur du potassium ou du sodium légèrement chauffés, il se forme des composés qui ont pour formules : AzH^2K —AzH^2Na. Dans cette réaction, un équivalent d'hydrogène se

trouve éliminé. Ces combinaisons, fortement chauffées, paraissent se décomposer en azotures de potassium et de sodium.

Lorsqu'on fait arriver de l'ammoniaque sur du fer ou du cuivre chauffés au rouge, ce gaz se décompose en ses éléments, c'est-à-dire en 1 volume d'azote et 3 volumes d'hydrogène. Si la température n'est pas très-élevée, l'azote de l'ammoniaque se combine avec les métaux et forme des azotures métalliques. Le cuivre et le fer, portés au rouge naissant dans un courant de gaz ammoniac, augmentent de poids d'une manière très-sensible, et se transforment en azotures (MM. Savart et Despretz).

Mais si les métaux sont chauffés au rouge vif, les azotures se décomposent par la chaleur, et le métal soumis à l'action du gaz ammoniac n'éprouve qu'un changement dans ses propriétés physiques : il est alors devenu gris et cassant.

L'ammoniaque liquide dissout plusieurs oxydes métalliques, tels que l'oxyde de cuivre et les protoxydes de fer, de cobalt, de nickel, etc. Les oxydes alcalins et terreux paraissent être sans action sur le gaz ammoniac; mais, en faisant passer à chaud, sur des oxydes métalliques réductibles par l'hydrogène, un courant de gaz ammoniac, on produit de l'eau et des azotures métalliques, ou simplement de l'eau et des métaux réduits, si la température est portée jusqu'au rouge.

(*) **Analyse.** — Lorsqu'on décompose le gaz ammoniac par la chaleur ou par l'électricité, on reconnaît que ce gaz double de volume. Pour apprécier les quantités d'azote et d'hydrogène contenues dans le mélange gazeux, on introduit dans un eudiomètre 100 volumes de gaz provenant de la décomposition de l'ammoniaque avec 50 volumes d'oxygène, et l'on fait passer dans le mélange une étincelle électrique. En mesurant le résidu, on trouve qu'il est formé de 37,5 volumes.

L'absorption a donc été de 112,5. Cette absorption est due à la production d'une certaine quantité d'eau : en se reportant à la composition de l'eau qui a été établie précédemment, on reconnaît que 112,5 volumes de vapeur d'eau correspondent à 37,5 volumes d'oxygène et à 75 volumes d'hydrogène.

On voit donc déjà que 100 volumes de mélange contenaient 75 volumes d'hydrogène : pour apprécier la proportion d'azote, on met le gaz qui reste, et qui représente 37,5 volumes, en contact avec un morceau de phosphore ; il se fait une absorption de 12,5 volumes d'oxygène, et le résidu, qui est de 25 volumes, représente l'azote : ainsi les 100 volumes de mélange gazeux sont formés de 75 volumes d'hydrogène et de 25 d'azote.

Puisque l'ammoniaque, en se décomposant, a doublé de volume, 100 volumes de mélange ne représentent que 50 volumes

de gaz ammoniac. On peut donc dire que 50 volumes d'ammoniaque ont donné, en se décomposant, 75 volumes d'hydrogène et 25 volumes d'azote, ou que 100 volumes d'ammoniaque sont formés de 150 volumes d'hydrogène et de 50 volumes d'azote.

On vérifie facilement cette composition par le calcul ; si l'on ajoute en effet à la demi-densité de l'azote 0,4860 une fois et demie la densité de l'hydrogène ou 0,1038, la somme 0,5898 doit être égale à la densité de l'ammoniaque. Or, la densité expérimentale est de 0,596 : cette densité se rapproche beaucoup, comme on le voit, du nombre théorique. L'ammoniaque étant formée de 0,1038 d'hydrogène et de 0,4860 d'azote, on déduit la composition en centièmes de l'ammoniaque de la proportion suivante :

$$\frac{0,4860 + 0,1038}{0,1038} = \frac{100}{x}.$$

100 parties d'ammoniaque contiennent donc 17,59 p. d'hydrogène et 82,41 d'azote.

On détermine l'équivalent de l'ammoniaque en cherchant la quantité de ce gaz qui se combine avec 1 équivalent d'acide chlorhydrique pour former du chlorhydrate d'ammoniaque. On a reconnu que l'ammoniaque et l'acide chlorhydrique s'unissent à volumes égaux pour constituer le chlorhydrate d'ammoniaque. Comme l'équivalent de l'acide chlorhydrique est représenté par 4 volumes, l'équivalent de l'ammoniaque correspond aussi à 4 volumes.

L'ammoniaque est donc formée de 2 volumes d'azote et de 6 volumes d'hydrogène condensés en 4 volumes ; la formule AzH^3 représente sa composition et son équivalent, et le poids de cet équivalent est 212,5. — En effet :

1 équivalent d'azote.....	= 175,00
3 équivalents d'hydrogène.....	= 37,50
1 équivalent d'ammoniaque AzH^3.....	= 212,50

Préparation. — La préparation de l'ammoniaque est fondée sur la propriété que possèdent les alcalis fixes de la déplacer de ses combinaisons salines. Tous les sels ammoniacaux pourraient servir indistinctement à cette préparation ; mais on emploie de préférence le chlorhydrate d'ammoniaque, que l'on trouve en abondance dans le commerce.

On chauffe dans un ballon A, ou mieux dans une cornue de terre, des poids égaux de chaux vive et de sel ammoniac ; le mélange ne doit occuper que le tiers ou la moitié de la capacité du ballon ; le reste est rempli de petits fragments de chaux

caustique, destinés à dessécher le gaz. Le gaz est recueilli sur le mercure dans l'éprouvette C (*fig.* 42).

On ne peut employer, pour dessécher l'ammoniaque, le chlorure de calcium, qui a la propriété d'absorber de grandes quantités de ce gaz, ni l'acide sulfurique, qui formerait immédiatement du sulfate d'ammoniaque ; mais on peut faire passer le gaz à travers un tube plein de fragments de potasse caustique.

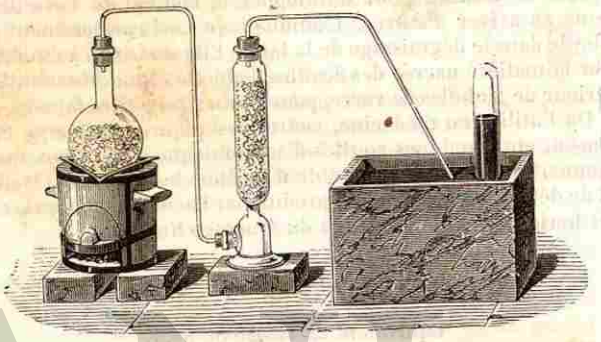

Fig. 42.

L'action de la chaux sur le sel ammoniac commence à froid ; mais elle s'arrêterait bientôt si l'on ne chauffait le ballon avec quelques charbons. On reconnaît que le gaz est pur lorsqu'il est complétement absorbable par l'eau.

L'équation suivante rend compte de l'action de la chaux sur le chlorhydrate d'ammoniaque :

$$AzH^3,HCl + CaO = HO + CaCl + AzH^3.$$

On peut aussi obtenir le gaz ammoniac en faisant chauffer l'ammoniaque liquide du commerce ; il suffit d'une température de 60° pour en dégager tout le gaz qu'elle renferme.

La dissolution d'ammoniaque (ammoniaque liquide) se prépare en recevant le gaz ammoniac, d'abord dans un flacon laveur où l'on a mis une petite quantité de lait de chaux pour absorber l'acide carbonique et les corps étrangers qui pourraient être entraînés, et ensuite dans une série de flacons qui contiennent de l'eau distillée.

Comme l'eau ammoniacale est plus légère que l'eau pure, le tube qui amène le gaz dans l'eau distillée doit plonger jusqu'au fond du flacon ; pour faciliter la dissolution de l'ammoniaque, on entoure les flacons condensateurs d'eau froide : on peut considérer la saturation comme complète quand on voit de nom-

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

breuses bulles de gaz se dégager de la dissolution ammoniacale refroidie.

Usages. — L'ammoniaque est un des réactifs les plus employés dans les laboratoires. — Dans l'industrie, on l'utilise pour dissoudre le carmin, pour développer la couleur de l'orseille et pour en aviver d'autres. L'ammoniaque est constamment employée dans le dégraissage de la laine. Elle sert aussi à émulsionner la matière nacrée des écailles d'ablette, dont on enduit l'intérieur de globules de verre, pour former les perles fausses.

On l'utilise en médecine, contre les piqûres de guêpe et de cousin, etc. Quelques gouttes d'ammoniaque dans l'eau sucrée donnent un liquide susceptible d'arrêter les effets de l'ivresse, et de détruire le gonflement produit par l'acide carbonique, chez les herbivores qui ont mangé du fourrage humide.

CHLORE. Cl.

Equivalent = 443,20 ou 35,5.

Scheele a découvert le chlore en 1774. Ce chimiste avait considéré le chlore comme de l'*acide muriatique* ou *marin* (acide chlorhydrique) privé de *phlogistique*, et l'avait nommé *acide marin déphlogistiqué*.

Lavoisier vint ensuite, qui regarda le chlore comme étant formé d'acide muriatique et d'oxygène, et l'appela *acide muriatique oxygéné*.

Enfin, en 1809, Gay-Lussac et Thenard en France, Davy en Angleterre, reconnurent que toutes les réactions du chlore peuvent s'expliquer en considérant l'acide muriatique oxygéné comme un corps simple ; et, en effet, ce corps n'a jamais été décomposé.

M. Ampère lui a donné le nom de *chlore*, que tous les chimistes ont adopté.

Propriétés. — Le chlore est un gaz d'un jaune verdâtre, comme l'indique son nom tiré du grec χλωρός, d'une odeur forte et suffocante, d'une saveur caustique, d'une densité de 2,44 ; il est impropre à la combustion : une bougie allumée, que l'on plonge dans une cloche remplie de ce gaz, brûle pendant un instant et s'éteint après avoir changé de couleur.

Le chlore est impropre à la respiration, et, de plus, délétère. Quelques bulles de chlore, introduites dans les poumons, produisent une suffocation violente, et peuvent même causer des lésions suivies de crachement de sang.

Le chlore n'est pas un gaz permanent. Faraday l'a obtenu à l'état liquide en chauffant à 33°, dans un tube fermé aux deux bouts, des cristaux formés par la combinaison du chlore avec l'eau. Sous l'influence d'une faible élévation de température, cet hydrate de chlore se décompose, et l'on trouve au fond du tube deux couches liquides : la couche inférieure *a* est du chlore liquéfié, et la couche supérieure *b* de l'eau saturée de chlore (*fig.* 43).

Fig. 44.

La densité du chlore liquide est 1,33.

La couleur de ce corps est, comme celle du chlore gazeux, d'un jaune verdâtre ; la tension de sa vapeur est considérable : à 15° elle est de 4 atmosphères ; aussi ne peut-on le conserver que dans des vases bien fermés et suffisamment résistants.

Du chlore sec, que l'on fait passer dans un tube en U entouré d'un mélange d'acide carbonique solide et d'éther, se liquéfie très-rapidement sous la pression ordinaire.

Le chlore est soluble dans l'eau. Un volume de ce liquide en prend 3,04 à 8° ; c'est à ce terme que la solubilité de ce gaz est à son maximum. Cette solubilité diminue rapidement avec la température : à 30°, elle n'est plus que 1,09 ; lorsqu'on fait bouillir la dissolution de chlore, elle perd tout le chlore qu'elle contient. Cette dissolution est d'un jaune verdâtre plus foncé que le chlore, et présente toutes les propriétés du chlore gazeux ; elle est employée dans les laboratoires de préférence au chlore, parce qu'elle peut être maniée plus facilement. Il ne faut pas la préparer à une température trop basse, parce que le pouvoir dissolvant de l'eau diminue rapidement par le refroidissement à partir de + 8° ; et à 0°, l'eau ne dissout plus qu'une fois et demie environ son volume de chlore.

On doit conserver la dissolution de chlorure à l'abri de la lumière, attendu qu'elle se décompose sous l'influence de la radiation solaire. Le chlore, réagissant sur les éléments de l'eau, se combine avec l'hydrogène pour former de l'acide chlorhydrique, et dégage de l'oxygène. Selon M. Barreswil, il se produit en outre de l'acide perchlorique dans l'action du chlore sur l'eau. La dissolution de chlore est enfermée dans des flacons de verre bleu ou de verre ordinaire, entourés de papier noir, afin d'éviter sa décomposition par la lumière solaire directe ou diffuse.

En refroidissant, à la température de + 2 ou 3°, une dissolution de chlore saturée à + 8°, on la voit bientôt abandonner des cristaux d'hydrate de chlore d'un blanc jaunâtre, dont la forme paraît être celle d'un octaèdre allongé à base rhomboïdale.

Cet hydrate est formé de 28 parties de chlore et de 72 parties

breuses bulles de gaz se dégager de la dissolution ammoniacale refroidie.

Usages. — L'ammoniaque est un des réactifs les plus employés dans les laboratoires. — Dans l'industrie, on l'utilise pour dissoudre le carmin, pour développer la couleur de l'orseille et pour en aviver d'autres. L'ammoniaque est constamment employée dans le dégraissage de la laine. Elle sert aussi à émulsionner la matière nacrée des écailles d'ablette, dont on enduit l'intérieur de globules de verre, pour former les perles fausses.

On l'utilise en médecine, contre les piqûres de guêpe et de cousin, etc. Quelques gouttes d'ammoniaque dans l'eau sucrée donnent un liquide susceptible d'arrêter les effets de l'ivresse, et de détruire le gonflement produit par l'acide carbonique, chez les herbivores qui ont mangé du fourrage humide.

CHLORE. Cl.

Equivalent = 443,20 ou 35,5.

Scheele a découvert le chlore en 1774. Ce chimiste avait considéré le chlore comme de l'*acide muriatique* ou *marin* (acide chlorhydrique) privé de *phlogistique*, et l'avait nommé *acide marin déphlogistiqué*.

Lavoisier vint ensuite, qui regarda le chlore comme étant formé d'acide muriatique et d'oxygène, et l'appela *acide muriatique oxygéné*.

Enfin, en 1809, Gay-Lussac et Thenard en France, Davy en Angleterre, reconnurent que toutes les réactions du chlore peuvent s'expliquer en considérant l'acide muriatique oxygéné comme un corps simple ; et, en effet, ce corps n'a jamais été décomposé.

M. Ampère lui a donné le nom de *chlore*, que tous les chimistes ont adopté.

Propriétés. — Le chlore est un gaz d'un jaune verdâtre, comme l'indique son nom tiré du grec χλωρός, d'une odeur forte et suffocante, d'une saveur caustique, d'une densité de 2,44 ; il est impropre à la combustion : une bougie allumée, que l'on plonge dans une cloche remplie de ce gaz, brûle pendant un instant et s'éteint après avoir changé de couleur.

Le chlore est impropre à la respiration, et, de plus, délétère. Quelques bulles de chlore, introduites dans les poumons, produisent une suffocation violente, et peuvent même causer des lésions suivies de crachement de sang.

Le chlore n'est pas un gaz permanent. Faraday l'a obtenu à l'état liquide en chauffant à 33°, dans un tube fermé aux deux bouts, des cristaux formés par la combinaison du chlore avec l'eau. Sous l'influence d'une faible élévation de température, cet hydrate de chlore se décompose, et l'on trouve au fond du tube deux couches liquides : la couche inférieure *a* est du chlore liquéfié, et la couche supérieure *b* de l'eau saturée de chlore (*fig.* 43).

Fig. 44.

La densité du chlore liquide est 1,33.

La couleur de ce corps est, comme celle du chlore gazeux, d'un jaune verdâtre ; la tension de sa vapeur est considérable : à 15° elle est de 4 atmosphères ; aussi ne peut-on le conserver que dans des vases bien fermés et suffisamment résistants.

Du chlore sec, que l'on fait passer dans un tube en U entouré d'un mélange d'acide carbonique solide et d'éther, se liquéfie très-rapidement sous la pression ordinaire.

Le chlore est soluble dans l'eau. Un volume de ce liquide en prend 3,04 à 8° ; c'est à ce terme que la solubilité de ce gaz est à son maximum. Cette solubilité diminue rapidement avec la température : à 30°, elle n'est plus que 1,09 ; lorsqu'on fait bouillir la dissolution de chlore, elle perd tout le chlore qu'elle contient. Cette dissolution est d'un jaune verdâtre plus foncé que le chlore, et présente toutes les propriétés du chlore gazeux ; elle est employée dans les laboratoires de préférence au chlore, parce qu'elle peut être maniée plus facilement. Il ne faut pas la préparer à une température trop basse, parce que le pouvoir dissolvant de l'eau diminue rapidement par le refroidissement à partir de + 8° ; et à 0°, l'eau ne dissout plus qu'une fois et demie environ son volume de chlore.

On doit conserver la dissolution de chlorure à l'abri de la lumière, attendu qu'elle se décompose sous l'influence de la radiation solaire. Le chlore, réagissant sur les éléments de l'eau, se combine avec l'hydrogène pour former de l'acide chlorhydrique, et dégage de l'oxygène. Selon M. Barreswil, il se produit en outre de l'acide perchlorique dans l'action du chlore sur l'eau. La dissolution de chlore est enfermée dans des flacons de verre bleu ou de verre ordinaire, entourés de papier noir, afin d'éviter sa décomposition par la lumière solaire directe ou diffuse.

En refroidissant, à la température de + 2 ou 3°, une dissolution de chlore saturée à + 8°, on la voit bientôt abandonner des cristaux d'hydrate de chlore d'un blanc jaunâtre, dont la forme paraît être celle d'un octaèdre allongé à base rhomboïdale.

Cet hydrate est formé de 28 parties de chlore et de 72 parties

d'eau, ce qui correspond à la formule Cl,10HO. Il a été appliqué par Faraday à la préparation du chlore liquide.

Dans la préparation de l'hydrate de chlore, il faut éviter que la température ne s'abaisse au-dessous de zéro ; la dissolution du chlore se congelant presque avec la même facilité que l'eau pure, les cristaux d'hydrate de chlore pourraient alors être mêlés de glace.

Le chlore a pour l'hydrogène une grande affinité.

L'action de ces deux gaz l'un sur l'autre ne se manifeste pas tant qu'on les conserve à l'abri de la lumière et à la température ordinaire ; soumis à l'influence de l'électricité, de la chaleur ou de la radiation solaire, ces deux gaz se combinent immédiatement en faisant entendre une détonation violente. D'après M. Draper, une lumière artificielle, celle d'une bougie, par exemple, peut aussi déterminer la combinaison du chlore et de l'hydrogène.

Cette combinaison produit de l'acide chlorhydrique, qui résulte de l'union de volumes égaux de chlore et d'hydrogène sans condensation : ainsi 2 volumes de chlore et 2 volumes d'hydrogène donnent 4 volumes d'acide chlorhydrique.

A la lumière diffuse, le chlore et l'hydrogène s'unissent lentement et sans détonation ; mais un mélange de ces deux gaz se conserve indéfiniment dans un lieu obscur.

Tous les rayons lumineux ne déterminent pas l'union du chlore avec l'hydrogène ; les rayons violets ont seuls cette propriété : aussi peut-on exposer à la lumière directe du soleil un mélange de chlore et d'hydrogène contenu dans des vases de verre rouge, jaune ou vert, sans qu'il y ait combinaison.

Quand le chlore sec a été exposé à la radiation solaire pendant quelque temps, il possède des affinités chimiques plus énergiques ; il se combine avec l'hydrogène à la température ordinaire et à l'abri de la lumière (M. Draper).

Le chlore agit non-seulement sur l'hydrogène libre, mais encore sur un très-grand nombre de composés hydrogénés. Ainsi, lorsqu'on fait passer du chlore humide dans un tube de porcelaine chauffé au rouge, l'eau se décompose, et il se forme de l'acide chlorhydrique et de l'oxygène. C'est en se fondant sur cette expérience que les chimistes avaient cru d'abord que le chlore était de l'*acide muriatique oxygéné*.

Sous l'influence de la radiation solaire et de la chaleur, le chlore peut donc enlever de l'hydrogène à l'eau pour former de l'acide chlorhydrique. Il agit de la même manière sur la plupart des matières organiques, et s'empare de leur hydrogène. Cette réaction du chlore devient surtout évidente lorsqu'elle s'exerce sur une matière colorante.

Aucune matière colorante de nature organique ne résiste à l'action du chlore ; la teinture de tournesol, l'indigo, l'encre, sont détruits par le chlore : cette propriété a été appliquée par Berthollet au blanchiment des toiles de coton, de chanvre et de lin.

Les matières animales, telles que la laine et la soie, ne peuvent être blanchies avec le chlore qui les détruit très-rapidement.

Lorsque le chlore agit sur une matière colorante, on peut admettre que l'hydrogène est enlevé : mais il arrive aussi quelquefois que le chlore détermine l'oxydation des matières soumises à son action. Le chlore décompose alors l'eau pour former de l'acide chlorhydrique, et l'oxygène, se trouvant à l'état naissant, se porte sur la matière colorante pour la détruire ou la modifier.

Le chlore pourra donc être employé tantôt comme un agent d'oxydation, tantôt comme un agent de déshydrogénation.

Un corps hydrogéné, après avoir été soumis à l'action du chlore, retient souvent du chlore qui s'est substitué, équivalent pour équivalent, à l'hydrogène qui a formé de l'acide chlorhydrique.

L'affinité du chlore pour l'hydrogène explique son action sur les miasmes et les matières organiques en décomposition.

L'odeur que répandent certaines substances en putréfaction est due à la présence d'une combinaison d'hydrogène et de soufre, appelée *acide sulfhydrique*, que le chlore décompose.

Le chlore est donc employé pour désinfecter les substances qui dégagent de l'acide sulfhydrique ; de plus, cet acide étant éminemment délétère, on se sert du chlore pour combattre les asphyxies produites par l'acide sulfhydrique. Mais le chlore, étant lui-même délétère, ne doit être administré qu'avec précaution.

Le chlore n'agit pas seulement sur des substances hydrogénées ; il se combine directement avec plusieurs corps simples, tels que l'arsenic, l'antimoine, le potassium, etc., qui s'enflamment lorsqu'on les réduit en poudre fine et qu'on les projette dans un flacon rempli de chlore.

L'oxygène, l'azote, le charbon sont les seuls métalloïdes qui ne s'unissent pas directement au chlore, presque tous les autres se combinent avec lui à la température ordinaire.

Un fil de cuivre chauffé à son extrémité, que l'on plonge dans un flacon contenant du chlore gazeux, y brûle complétement en se transformant en chlorure de cuivre.

Le chlore est absorbé par la potasse, et en général par les bases énergiques : il se forme ainsi des chlorures, des hypochlorites et des chlorates.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS
FAC. DE MED. U.A.N.L.

Préparation du chlore. — Le chlore se retire de l'acide chlorhydrique ou des chlorures. Nous décrirons d'abord sa préparation au moyen de l'acide chlorhydrique.

L'acide chlorhydrique est formé d'un équivalent de chlore et d'un équivalent d'hydrogène ; sa formule est HCl.

Tous les corps qui, en agissant sur cet acide, tendent à s'emparer de l'hydrogène, mettent le chlore en liberté : on emploie ordinairement le peroxyde de manganèse pour préparer le chlore.

En faisant réagir sur 2 équivalents d'acide chlorhydrique 1 équivalent de peroxyde de manganèse, les 2 équivalents d'hydrogène de l'acide se combinent avec 2 équivalents d'oxygène de l'oxyde pour former de l'eau, et 2 équivalents de chlore se trouvent mis en liberté ; un seul de ces équivalents se dégage, et l'autre se porte sur le manganèse pour former du chlorure de manganèse.

Cette réaction se représente par la formule suivante :

$$MnO^2 + 2HCl = MnCl + 2HO + Cl.$$

La réaction commence à froid ; il suffit, pour la continuer, de chauffer légèrement.

Lorsqu'on se propose de retirer le chlore d'un chlorure, on opère ordinairement sur le chlorure de sodium (sel ordinaire).

Le chlorure de sodium que l'on soumet à l'action de l'acide sulfurique hydraté se transforme, dans ce cas, en sulfate de soude et en acide chlorhydrique :

$$NaCl + SO^3,HO = NaO,SO^3 + HCl.$$

Si cet acide chlorhydrique est en présence du peroxyde de manganèse, il pourra, comme nous l'avons dit précédemment, dégager du chlore.

On comprend donc qu'un mélange de sel marin, d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse produise un dégagement de chlore.

On peut également admettre que, dans la réaction précédente, la moitié de l'oxygène du bi-oxyde de manganèse se porte directement sur le sodium pour former de la soude qui se combine avec l'acide sulfurique de même que le protoxyde de manganèse :

$$NaCl + 2(SO^3,HO) + MnO^2 = NaO,SO^3 + MnO,SO^3 + Cl + 2HO.$$

Le chlore peut être obtenu à l'état gazeux ou en dissolution.

Pour préparer le chlore gazeux on emploie l'appareil suivant (*fig.* 44).

a représente un ballon contenant un mélange qui produit le chlore ; le col du ballon porte un bouchon percé de deux trous : dans l'un s'engage le tube *b*, par lequel on introduit l'acide qui détermine la réaction ; dans l'autre se trouve un tube *c*, courbé deux fois à angle droit, qui communique avec un flacon *l* renfermant un peu d'eau destinée à retenir l'acide chlorhydrique entraîné. En sortant de ce flacon laveur, le gaz se dessèche dans un tube *de* rempli de fragments de chlorure de calcium, et se rend dans un flacon *f*, à petite ouverture, par un tube qui descend jusqu'au fond. Le chlore déplace peu à peu l'air du flacon en raison de sa grande densité. On reconnait que le flacon est plein de chlore lorsque le gaz sort en abondance par l'ouverture *g*. Si l'on retirait rapidement le flacon, l'air s'y précipiterait et remplirait le vide laissé par le tube ; pour éviter cet inconvénient, on descend peu à peu le flacon en enlevant successivement les supports, sans interrompre le dégagement de chlore.

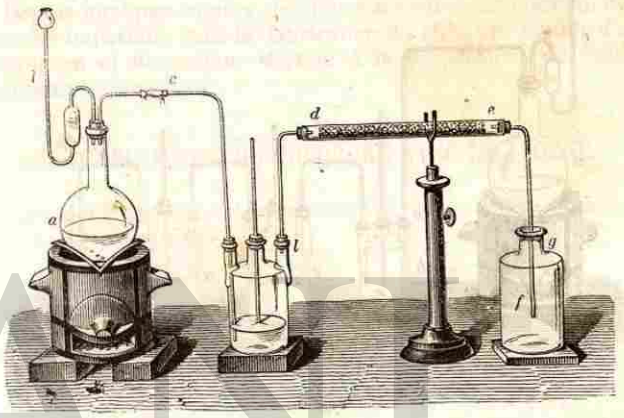

Fig. 44.

On peut encore préparer le chlore gazeux en recueillant ce gaz sur l'eau salée qui en dissout moins que l'eau pure ; mais alors le chlore est toujours humide, et il se perd une certaine quantité de gaz qui reste en dissolution dans l'eau salée.

Il est impossible de recueillir le chlore sur le mercure, parce qu'il attaque ce métal, même à la température ordinaire.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

La dissolution de chlore se prépare dans un appareil appelé *appareil de Woolf* (*fig.* 45).

a représente un ballon dans lequel le chlore se forme ; *b*, *c*, *d*, sont des flacons contenant de l'eau distillée dans laquelle le chlore doit se dissoudre ; *f* représente une éprouvette qui con-

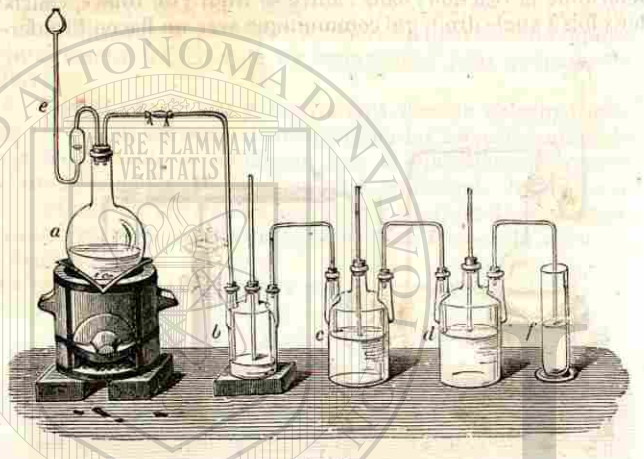

Fig. 45.

tient une dissolution alcaline destinée à absorber l'excès de chlore qui ne reste pas en dissolution dans l'eau ; les flacons portent des tubes de sûreté qui doivent empêcher l'absorption et laisser entrer l'air, s'il se faisait une diminution de pression dans l'intérieur de l'appareil. *e* est un tube en S qui sert à introduire l'acide chlorhydrique dans le ballon *a*, où se trouve le peroxyde de manganèse.

L'appareil étant monté comme le représente la figure, on met quelques charbons sous le ballon : le chlore se dégage rapidement, entraînant toujours une certaine quantité d'acide chlorhydrique qui reste en dissolution dans le premier flacon laveur *b* ; les dissolutions contenues dans les flaçons *c* et *d* peuvent être considérées comme pures.

Usages du chlore. — Le chlore est un des agents les plus fréquemment employés dans les opérations chimiques et les recherches analytiques. Il sert à modifier les corps organiques en leur enlevant de l'hydrogène auquel il se substitue souvent, et détermine en outre des phénomènes d'oxydation.

Le chlore est d'un grand usage dans l'industrie pour le blanchiment des toiles, de la pâte à papier, etc.

Dans cette application industrielle, on emploie rarement le chlore à l'état de liberté ; on le combine avec la chaux, la potasse ou la soude pour former les *chlorures décolorants* (hypochlorites de chaux, de potasse, etc.).

Enfin, le chlore est employé comme désinfectant : c'est ainsi qu'on l'applique à la destruction des miasmes.

Depuis quelques années, le chlore a trouvé un nouveau débouché important dans la fabrication du chlorure double d'aluminium et de sodium destiné à la préparation de l'aluminium.

(*) COMBINAISONS DU CHLORURE AVEC L'OXYGÈNE.

Le chlore, en se combinant avec l'oxygène, donne naissance aux composés suivants :

Acide hypochloreux	$= ClO$;
— chloreux	$= ClO^3$;
— hypochlorique	$= ClO^4$;
— chlorique	$= ClO^5$;
— perchlorique	$= ClO^7$;
— chlorochlorique	$= 2ClO^2, ClO^3$;
— chloroperchlorique	$= 2ClO^7, ClO^3$.

Nous ne parlerons que des acides hypochloreux, hypochlorique, chlorique et perchlorique.

ACIDE CHLORIQUE. ClO^5.

Equiv. = 943,75 ou 75,5.

L'acide chlorique a été isolé pour la première fois par Gay-Lussac. On ne connaît pas cet acide à l'état anhydre ; quand on veut le déshydrater, il se décompose en acide hypochlorique et en oxygène.

Propriétés. — L'acide chlorique est liquide, sans odeur, coloré en jaune, fortement acide, soluble dans l'eau en toutes proportions.

Lorsqu'on soumet à l'action de la chaleur une dissolution d'acide chlorique, elle commence par se concentrer, et se décompose ensuite en oxygène et en acide chloreux, ou bien en un mélange d'acide perchlorique, de chlore et d'oxygène.

L'acide chlorique, ayant peu de stabilité, doit être considéré

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

comme un oxydant énergique : il agit vivement sur tous les corps organiques. Il enflamme l'alcool et brûle le papier, etc. L'acide chlorique rougit d'abord la teinture de tournesol et la détruit ensuite.

Analyse. — L'analyse de l'acide chlorique est fondée sur la propriété que possède le chlorate de potasse de se décomposer par la chaleur en oxygène et en chlorure de potassium KCl, dont la composition est connue.

100 parties de chlorate de potasse laissent un résidu de 60,84 de chlorure de potassium. La différence, c'est-à-dire 39,16, représente donc l'oxygène contenu dans 100 parties de chlorate de potasse. Ces deux nombres sont entre eux dans le rapport d'un équivalent de chlorure de potassium à 6 équivalents d'oxygène ; on voit donc que le chlorate de potasse est représenté par la formule KO,ClO^5, et que l'acide chlorique est formé de :

		En centièmes.
1 équivalent de chlore	= 443,20	46,90
5 équivalents d'oxygène	= 500,00	53,10
1 équivalent d'acide chlorique anhydre	= 943,20	100,00

C'est cette quantité d'acide chlorique 943,20 qui sature un équivalent d'une base MO pour former un chlorate neutre.

Préparation. — L'acide chlorique se prépare ordinairement en décomposant le chlorate de potasse par l'acide hydrofluosilicique :

$$3(KO,ClO^5) + 2SiFl^3,3HFl = 2SiFl^3,3KFl + 3(ClO^5,HO).$$

On fait d'abord une dissolution chaude et concentrée de chlorate de potasse, on y verse peu à peu l'acide hydrofluosilicique jusqu'à ce qu'il ne s'y forme plus de précipité. La liqueur filtrée contient l'acide chlorique mêlé avec l'acide hydrofluosilicique qu'on est obligé d'employer en excès, car le précipité d'hydrofluosilicate de potasse est gélatineux, demi-transparent et à peine visible dans la liqueur ; de sorte qu'on ne peut saisir le moment où la précipitation est terminée. On la sature par de l'eau de baryte, qui forme avec ce dernier acide un précipité insoluble, et avec l'acide chlorique un sel, au contraire, très-soluble. Le chlorate de baryte est décomposé par l'acide sulfurique employé en quantité telle, que la liqueur ne contienne ni sel de baryte ni acide sulfurique en excès. On filtre de nouveau pour séparer le sulfate de baryte. Il ne reste plus qu'à concentrer l'acide chlorique à une douce chaleur, en arrêtant l'évaporation au moment où la liqueur commence à jaunir.

ACIDE PERCHLORIQUE. ClO^7.

Equiv. = 1143,75 ou 91,5.

L'acide perchlorique a été découvert par le comte Frédéric Stadion, et examiné principalement par Sérullas et Gay-Lussac.

Propriétés. — On connaît l'acide perchlorique à l'état anhydre. Il est solide, soluble dans l'eau, très-acide, inodore ; il se volatilise à 140°. Il résiste à une température d'un rouge sombre sans se décomposer ; mais, au rouge vif, les deux éléments qui le composent se séparent. Les acides sulfhydrique, sulfureux, chlorhydrique, qui agissent sur l'acide chlorique, n'exercent aucune action sur l'acide perchlorique.

Cet acide n'enflamme à froid ni l'alcool ni le papier, et ne détruit pas le tournesol. L'acide perchlorique est donc beaucoup plus stable que l'acide chlorique.

Il existe deux hydrates d'acide perchlorique :

1° L'acide perchlorique monohydraté ClO^7,HO, qui est un liquide incolore, dont la densité est 1,782 à 15°,5. Il est excessivement avide d'eau et s'y combine avec un dégagement de chaleur considérable.

2° Le second hydrate a pour formule $ClO^7,3HO$, il se présente en beaux cristaux déliquescents fondant vers 50°. Ce composé est plus stable que le précédent.

Composition. — L'analyse de l'acide perchlorique se fait comme celle de l'acide chlorique, en remplaçant le chlorate de potasse par le perchlorate.

L'acide perchlorique est formé de :

		En centièmes.
Chlore	= 443,20	38,77
Oxygène	= 700,00	61,23
ClO^7	= 1143,20	100,00

Préparation. — 1° On peut retirer l'acide perchlorique du perchlorate de potasse, en suivant un procédé tout à fait semblable à celui qui a été décrit en parlant de l'acide chlorique ; il consiste à décomposer le perchlorate de potasse par l'acide hydrofluosilicique, et à former ensuite un perchlorate de baryte soluble, qu'on décompose par l'acide sulfurique.

2° On prépare aussi l'acide perchlorique en distillant une partie de perchlorate de potasse avec 2 parties d'acide sulfurique contenant un dixième de son poids d'eau. La distillation doit être

faite à 150° ; on obtient d'abord un mélange d'acide perchlorique, d'acide chlorhydrique et d'acide sulfurique ; on précipite les acides chlorhydrique et sulfurique au moyen de la baryte et de l'oxyde d'argent. Pour concentrer l'acide perchlorique, on le distille de nouveau sur de l'acide sulfurique, qui lui enlève toute son eau. Cette opération donne lieu quelquefois à des détonations et doit être conduite avec prudence.

Usages. — L'acide perchlorique est employé avec plus d'avantage que l'acide chlorique pour précipiter les sels de potasse ; car le perchlorate de potasse est encore moins soluble dans l'eau froide que le chlorate.

ACIDE HYPOCHLORIQUE. ClO^4.

Équiv. = 843,75 ou 67,5.

Cet acide a été découvert par Davy, et nommé successivement : *oxyde de chlore, acide chloreux*, etc.

Propriétés. — L'acide hypochlorique est un liquide d'un rouge foncé, qui bout vers 20°, et donne alors un gaz d'un jaune verdâtre plus foncé que le chlore ; son odeur est désagréable, et rappelle à la fois celles du caramel et du chlore ; sa densité est 2,515.

Il détruit le tournesol sans le rougir.

L'eau, à la température de 4°, peut dissoudre vingt fois son volume d'acide hypochlorique gazeux, et se colore en jaune verdâtre. Sa saveur est astringente et corrosive. M. Faraday a obtenu de l'acide hypochlorique sous la forme d'une masse cristalline friable, d'un rouge orangé, en le soumettant à un froid considérable.

Cet acide est peu stable, et se détruit lorsqu'on l'expose à la radiation solaire. Chauffé à 65°, il détone en se transformant en chlore et en oxygène.

L'acide hypochlorique liquide détone souvent avec la plus grande violence, même à 20°.

L'électricité agit sur cet acide comme la chaleur.

Le phosphore, le soufre, l'acide chlorhydrique, le décomposent souvent avec détonation. L'acide hypochlorique ne se combine pas avec les bases, et donne toujours un mélange de chlorite et de chlorate :

$$2ClO^4 + 2MO = MO,ClO^3 + MO,ClO^5.$$

(M. Millon.)

L'acide hypochlorique peut donc être considéré comme un acide double, analogue à l'acide hypo-azotique : $2ClO^4 = ClO^5,ClO^3$.

Analyse. — En faisant passer de l'acide hypochlorique en vapeurs à travers un tube capillaire chauffé, on le décompose, sans détonation, en chlore et en oxygène. On sépare aisément ces deux gaz au moyen de la potasse qui n'absorbe que le chlore. On trouve par cette méthode, due à Gay-Lussac, qu'un volume d'acide hypochlorique est formé d'un volume d'oxygène et d'un demi-volume de chlore, et la formule ClO^4 représente 4 volumes d'acide hypochlorique.

Sa composition en centièmes est :

Chlore	=	52,56
Oxygène	=	47,44
		100,00

Préparation. — L'acide hypochlorique se prépare toujours en traitant le chlorate de potasse par l'acide sulfurique légèrement étendu d'eau :

$$3(KO,ClO^5) + 3(SO^3,HO) = 3(KO,SO^3) + 3HO + ClO^7 + 2ClO^4.$$

Fig. 46.

Cette préparation exige de grandes précautions ; elle est accompagnée souvent d'explosions violentes. Le mélange est d'abord préparé dans un creuset de platine entouré d'un mélange réfrigérant, puis introduit dans un tube de verre que l'on chauffe lentement au bain-marie (*fig.* 46).

Quand on n'a besoin que d'une dissolution de ce corps, on remplace l'acide sulfurique par l'acide oxalique. L'opération se fait sans danger, mais le gaz est souillé d'acide carbonique ; la formule suivante rend compte de cette réaction :

$$KO,ClO^5 + 3(C^2O^3,3HO) = KO,HO,2C^2O^3 + 2CO^2 + ClO^4 + 8HO$$

ACIDE HYPOCHLOREUX. ClO.

Équiv. = 543,75 ou 43,5

Propriétés. — L'acide hypochloreux est un liquide d'un

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

rouge de sang artériel, d'une odeur vive et pénétrante, qui rappelle celle du chlore et de l'iode. Il entre en ébullition à + 20°, et produit une vapeur jaune rougeâtre, d'une densité de 2,977. L'eau dissout environ deux cents fois son volume de vapeur d'acide hypochloreux, ou plus de trois quarts de son poids. Cette dissolution possède une couleur jaune foncé; elle exerce une action très-vive sur la peau, qu'elle désorganise; elle détruit les matières colorantes en agissant sur elles par ses deux éléments, le chlore et l'oxygène. Gay-Lussac a démontré, qu'en traitant par un excès d'oxyde de mercure un volume de chlore représenté par un litre, il se forme un demi-litre de gaz acide hypochloreux, qui a exactement le même pouvoir décolorant qu'un litre de chlore; et, comme la moitié du chlore employé est retenue par l'oxyde de mercure, on peut conclure avec certitude : 1° qu'à volumes égaux le gaz acide hypochloreux possède un pouvoir décolorant double de celui du chlore; 2° que le chlore et l'oxygène ont, dans l'acide hypochloreux, le même pouvoir décolorant.

L'acide hypochloreux étant formé de 2 volumes de chlore et d'un seul volume d'oxygène, il est évident que l'oxygène, à l'état naissant, possède à volume égal un pouvoir décolorant double de celui du chlore. Il résulte encore, de ce qui précède, qu'une dissolution aqueuse saturée d'acide hypochloreux, qui en contient 200 fois son volume, agira sur les matières colorantes, comme une dissolution qui contiendrait 400 fois ce même volume de chlore.

L'eau chargée d'acide hypochloreux dégage du chlore en présence de l'acide chlorhydrique : $ClO + HCl = 2Cl + HO$.

Si l'on refroidit préalablement la dissolution, on obtient une abondante cristallisation d'hydrate de chlore.

L'acide hypochloreux doit être regardé comme un oxydant énergique. Il forme dans les sels de plomb un précipité d'acide plombique (oxyde puce). Il transforme rapidement le sulfure de plomb en sulfate. Cette dernière propriété peut être mise à profit pour blanchir des peintures à la céruse, noircies par des émanations sulfureuses.

L'acide hypochloreux possède la propriété curieuse d'oxyder le chlorure de potassium et de le transformer en chlorate de potasse (Gay-Lussac).

Composition. — L'analyse de l'acide hypochloreux, qui peut se faire comme celle de l'acide hypochlorique, démontre que 2 volumes d'acide hypochloreux contiennent 2 volumes de chlore ou un équivalent et un volume d'oxygène ou un équivalent.

L'acide hypochloreux est formé en centièmes de :

Chlore	=	81,59
Oxygène	=	18,4
		100,00

Préparation. — Le moyen le plus simple pour préparer l'acide hypochloreux consiste à faire passer un courant de chlore dans un tube rempli d'oxyde rouge de mercure. L'oxyde de mercure qu'on doit préférer pour cette préparation est celui qui a été obtenu par précipitation; avant de s'en servir, il faut le calciner à une température voisine de celle qui commence à le décomposer (*fig.* 47). A est le ballon à chlore, B le tube qui sert

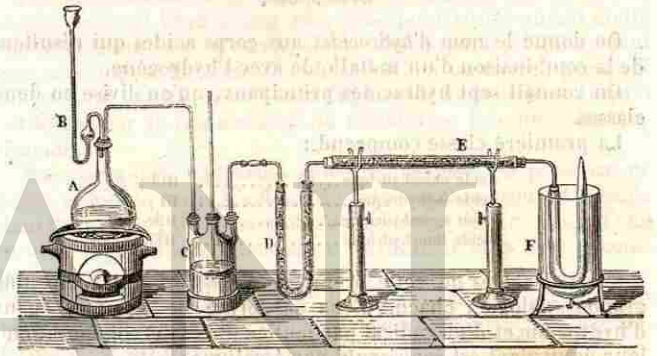

Fig. 47.

à verser l'acide chlorhydrique, C le flacon laveur, D le tube à dessécher, E le tube de verre dans lequel l'oxyde de mercure est introduit, F le tube dans lequel l'acide hypochloreux vient se condenser.

Dans la réaction du chlore sur l'oxyde de mercure, il se développe assez de chaleur pour décomposer quelquefois l'acide hypochloreux : aussi doit-on maintenir le tube qui contient l'oxyde rouge de mercure à une basse température en l'entourant de glace.

Le gaz acide hypochloreux est reçu dans des flacons remplis d'air, parce qu'il attaque le mercure, et qu'il est très-soluble dans l'eau. Lorsqu'on veut le liquéfier, on le fait arriver dans un tube ou dans un matras d'essai, placé dans un mélange réfrigérant (Pelouze).

Usages. — Jusqu'à présent l'acide hypochloreux libre n'a pas été employé; mais les arts tirent un grand parti des combi-

naisons de cet acide avec les bases; elles portent le nom de chlorures décolorants.

On nomme eau de Javel celui de ces composés qui est formé par la potasse KO,ClO + KCl ; l'eau de Labarraque renferme la soude au lieu de la potasse, NaO,ClO + NaCl : enfin le chlorure de chaux, le plus important de tous, a pour composition CaO, ClO + CaCl.

COMBINAISON DU CHLORE AVEC L'HYDROGÈNE.

HYDRACIDES.

On donne le nom d'*hydracides* aux corps acides qui résultent de la combinaison d'un métalloïde avec l'hydrogène.

On connait sept hydracides principaux, qu'on divise en deux classes.

La première classe comprend :

Acide chlorhydrique.....	HCl ;
Acide iodhydrique.....	HI ;
Acide bromhydrique.....	HBr ;
Acide fluorhydrique.....	HFl.

Les hydracides de cette première classe ont entre eux une grande analogie ; chacun d'eux est formé de volumes égaux d'hydrogène et d'un radical particulier unis sans condensation leur équivalent est représenté par 4 volumes.

La seconde classe comprend :

Acide sulfhydrique.....	HS ;
Acide sélenhydrique.....	HSe ;
Acide tellurhydrique.....	HTe.

L'équivalent de ces hydracides est représenté par 2 volumes.

Action des hydracides sur les bases. — Les hydracides présentent tous les caractères généraux des oxacides ; ils rougissent la couleur bleue du tournesol et neutralisent les bases les plus énergiques ; mais, tandis que les oxacides s'unissent intégralement avec elles pour former des sels, les hydracides éprouvent presque toujours une décomposition lorsqu'on les fait agir sur les oxydes métalliques ; leur hydrogène se combine avec l'oxygène de la base pour former de l'eau, et leur radical produit avec le métal un composé binaire que Berzelius a nommé *un sel haloïde*.

Exemple. L'acide chlorhydrique et la potasse forment du chlorure de potassium et de l'eau : HCl + KO = KCl + HO.

Nous examinerons ici d'une manière générale les principaux phénomènes qui accompagnent la production et la décomposition des sels haloïdes (chlorures, bromures, sulfures, etc.).

Lorsqu'on dirige un courant de gaz acide chlorhydrique sur la baryte caustique, il s'établit entre ces deux corps une réaction énergique, et il se produit du chlorure de baryum et de l'eau : HCl + BaO = BaCl + HO.

On observe une réaction semblable en substituant à l'acide chlorhydrique et à la baryte d'autres hydracides et d'autres oxydes. Ainsi, l'acide sulfhydrique et l'oxyde de plomb donnent de l'eau et du sulfure de plomb : HS + PbO = HO + PbS.

(*) Lorsqu'on fait réagir un hydracide sur une base anhydre, et que l'on voit l'eau se dégager, il ne peut rester aucun doute sur la constitution du composé qui s'est produit; il est évident que ce composé ne doit pas être assimilé à un oxysel, puisqu'il ne contient pas les éléments de l'hydracide et de la base et qu'il est formé par la combinaison du métal avec le radical de l'hydracide.

Mais lorsqu'un hydracide agit sur une base en présence de l'eau, et que le corps résultant de cette combinaison est soluble dans l'eau, on peut se demander s'il se forme dans ce cas de l'eau et un composé binaire, ou bien si l'hydracide et la base se combinent intégralement.

Ainsi un hydracide, dont le radical est représenté par R, ayant pour formule HR, et réagissant sur une base représentée par MO, formera-t-il MO,HR, ou MR + HO ?

Cette question a été longtemps indécise et n'est pas encore entièrement résolue. Nous adopterons l'opinion de M. Chevreul, qui croit que les deux suppositions sont également vraies, c'est-à-dire qu'un hydracide, l'acide chlorhydrique, par exemple, peut, suivant la nature de la base, former un chlorure ou un chlorhydrate.

Dans un grand nombre de cas, les chlorures semblent rester, en présence de l'eau, à l'état de chlorures, sans se transformer en chlorhydrates.

Ainsi, lorsqu'on met du chlorure de sodium NaCl (sel marin) en contact avec la quantité d'eau théorique HO qui serait suffisante pour le transformer en chlorhydrate de soude NaO,HCl, une partie du sel se dissout, et on observe seulement un faible abaissement de température.

Si le sel se fût combiné avec l'eau pour former du chlorhydrate de soude, on eût observé au contraire l'élévation de température qui accompagne ordinairement les combinaisons chimiques.

L'expérience démontre qu'une dissolution de sel marin, sou-

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

mise à l'évaporation spontanée, laisse déposer des cristaux anhydres de sel qui sont formés par la combinaison d'un équivalent de chlore et d'un équivalent de sodium : ce sel ne contient donc ni hydrogène ni oxygène.

Les faits précédents semblent donc démontrer que le sel marin NaCl s'est dissous dans l'eau à l'état de chlorure de sodium, sans se transformer en chlorhydrate, et que, par l'évaporation, le sel s'est déposé en conservant la composition qu'il avait avant de se dissoudre. Dans la théorie des chlorhydrates, il faudrait supposer que le sel marin s'est transformé, à la température ordinaire, en chlorhydrate, et qu'*à la même température* ce sel s'est déshydraté au moment de sa cristallisation pour se changer en chlorure, ce qui paraît presque inadmissible.

Le fait suivant nous semble aussi devoir s'interpréter plus facilement dans la théorie des chlorures que dans celle des chlorhydrates.

Si le bichlorure de mercure HgCl, en se dissolvant dans l'eau, se transformait en chlorhydrate de mercure HgO,HCl, la dissolution de ce sel devrait, d'après les règles établies par Berthollet, dégager facilement de l'acide chlorhydrique sous l'influence de l'acide sulfurique. Mais l'expérience démontre que cette décomposition est difficile et lente ; la lenteur même avec laquelle elle s'accomplit semble démontrer que l'acide chlorhydrique ne préexiste pas dans la dissolution, mais qu'il prend naissance par l'intervention de l'acide sulfurique ; par suite, que le chlorure de mercure se dissout dans l'eau à l'état de chlorure, et qu'il ne se transforme pas en chlorhydrate.

Certains cyanures paraissent se dissoudre dans l'eau sans se transformer en cyanhydrates. Ainsi, le cyanure de mercure en dissolution dans l'eau ne laisse pas précipiter d'oxyde de mercure lorsqu'on le traite par la potasse, ce qui semble indiquer que le cyanure ne s'est pas transformé en cyanhydrate de mercure, puisque, d'après les lois de Berthollet, la potasse, ajoutée dans une dissolution de ce sel, devrait déterminer la précipitation de l'oxyde de mercure.

Les sels haloïdes, tels que les chlorures, les iodures, les bromures, les fluorures, les sulfures, peuvent donc, dans un grand nombre de cas, se dissoudre dans l'eau sans éprouver de décomposition.

Toutefois, les hydracides peuvent se combiner intégralement avec les bases ; l'acide chlorhydrique, par exemple, peut former avec les bases des chlorhydrates, et certains chlorures se transforment au contact de l'eau en chlorhydrates. Ainsi, les chlorures de magnésium et d'aluminium, qui dégagent beaucoup de chaleur quand on les met en contact avec de l'eau, et dont les

dissolutions sont décomposées facilement par l'évaporation en produisant de l'acide chlorhydrique et de la magnésie ou de l'alumine, nous paraissent se transformer en chlorhydrates lorsqu'on les dissout dans l'eau.

Nous admettons également avec M. Chevreul que le sesquichlorure de chrome anhydre, corps de couleur rose, qui devient vert en se dissolvant dans l'eau, se transforme en chlorhydrate de sesqui-oxyde de chrome.

En résumé : Quand un hydracide et une base anhydre agissent l'un sur l'autre, il se forme de l'eau et un composé binaire.

Lorsque la réaction de l'acide et de la base se détermine en présence de l'eau, le plus souvent il paraît se produire encore un composé binaire.

Mais il peut arriver aussi que l'hydracide se combine intégralement avec la base : ce cas paraît être le plus rare.

Les propriétés générales des hydracides prouvent, du reste, que leurs réactions et leur mode de production s'expliquent avec la même facilité *dans la théorie des chlorures* que *dans celle des chlorhydrates.*

Nous ne ferons pas l'histoire de tous les hydracides : nous n'étudierons, avec détail, dans la première classe des hydracides, que les acides chlorhydrique et fluorhydrique, qui sont les seuls dont il soit important de connaître les propriétés.

L'acide sulfhydrique sera choisi comme exemple d'hydracide appartenant à la seconde classe.

ACIDE CHLORHYDRIQUE. HCl.

Equivalent = 456,25 ou 36,5.

L'acide chlorhydrique a été nommé pendant longtemps *acide marin, acide muriatique, acide hydrochlorique ;* il paraît avoir été découvert par Glauber, mais sa composition a été mise en évidence par Gay-Lussac et Thénard.

Propriétés. — Cet acide est gazeux et incolore ; il répand à l'air humide des fumées blanches ; son odeur est irritante. Il excite la toux lorsqu'il est introduit dans les voies aériennes ; sa densité est 1,2474. Il n'est pas permanent. A + 10°, sous la pression de 40 atmosphères, il se transforme en un liquide incolore d'une densité de 1,27. Ce gaz se liquéfie sous la pression d'une seule atmosphère, lorsqu'on le soumet au froid très-intense que l'on produit en plaçant sous le récipient de la machine pneumatique un mélange d'acide carbonique solide et d'éther : le gaz chlorhydrique n'a pu être solidifié (M. Faraday).

mise à l'évaporation spontanée, laisse déposer des cristaux anhydres de sel qui sont formés par la combinaison d'un équivalent de chlore et d'un équivalent de sodium : ce sel ne contient donc ni hydrogène ni oxygène.

Les faits précédents semblent donc démontrer que le sel marin NaCl s'est dissous dans l'eau à l'état de chlorure de sodium, sans se transformer en chlorhydrate, et que, par l'évaporation, le sel s'est déposé en conservant la composition qu'il avait avant de se dissoudre. Dans la théorie des chlorhydrates, il faudrait supposer que le sel marin s'est transformé, à la température ordinaire, en chlorhydrate, et qu'*à la même température* ce sel s'est déshydraté au moment de sa cristallisation pour se changer en chlorure, ce qui paraît presque inadmissible.

Le fait suivant nous semble aussi devoir s'interpréter plus facilement dans la théorie des chlorures que dans celle des chlorhydrates.

Si le bichlorure de mercure HgCl, en se dissolvant dans l'eau, se transformait en chlorhydrate de mercure HgO,HCl, la dissolution de ce sel devrait, d'après les règles établies par Berthollet, dégager facilement de l'acide chlorhydrique sous l'influence de l'acide sulfurique. Mais l'expérience démontre que cette décomposition est difficile et lente ; la lenteur même avec laquelle elle s'accomplit semble démontrer que l'acide chlorhydrique ne préexiste pas dans la dissolution, mais qu'il prend naissance par l'intervention de l'acide sulfurique ; par suite, que le chlorure de mercure se dissout dans l'eau à l'état de chlorure, et qu'il ne se transforme pas en chlorhydrate.

Certains cyanures paraissent se dissoudre dans l'eau sans se transformer en cyanhydrates. Ainsi, le cyanure de mercure en dissolution dans l'eau ne laisse pas précipiter d'oxyde de mercure lorsqu'on le traite par la potasse, ce qui semble indiquer que le cyanure ne s'est pas transformé en cyanhydrate de mercure, puisque, d'après les lois de Berthollet, la potasse, ajoutée dans une dissolution de ce sel, devrait déterminer la précipitation de l'oxyde de mercure.

Les sels haloïdes, tels que les chlorures, les iodures, les bromures, les fluorures, les sulfures, peuvent donc, dans un grand nombre de cas, se dissoudre dans l'eau sans éprouver de décomposition.

Toutefois, les hydracides peuvent se combiner intégralement avec les bases ; l'acide chlorhydrique, par exemple, peut former avec les bases des chlorhydrates, et certains chlorures se transforment au contact de l'eau en chlorhydrates. Ainsi, les chlorures de magnésium et d'aluminium, qui dégagent beaucoup de chaleur quand on les met en contact avec de l'eau, et dont les

dissolutions sont décomposées facilement par l'évaporation en produisant de l'acide chlorhydrique et de la magnésie ou de l'alumine, nous paraissent se transformer en chlorhydrates lorsqu'on les dissout dans l'eau.

Nous admettons également avec M. Chevreul que le sesquichlorure de chrome anhydre, corps de couleur rose, qui devient vert en se dissolvant dans l'eau, se transforme en chlorhydrate de sesqui-oxyde de chrome.

En résumé : Quand un hydracide et une base anhydre agissent l'un sur l'autre, il se forme de l'eau et un composé binaire.

Lorsque la réaction de l'acide et de la base se détermine en présence de l'eau, le plus souvent il paraît se produire encore un composé binaire.

Mais il peut arriver aussi que l'hydracide se combine intégralement avec la base : ce cas paraît être le plus rare.

Les propriétés générales des hydracides prouvent, du reste, que leurs réactions et leur mode de production s'expliquent avec la même facilité *dans la théorie des chlorures* que *dans celle des chlorhydrates.*

Nous ne ferons pas l'histoire de tous les hydracides : nous n'étudierons, avec détail, dans la première classe des hydracides, que les acides chlorhydrique et fluorhydrique, qui sont les seuls dont il soit important de connaître les propriétés.

L'acide sulfhydrique sera choisi comme exemple d'hydracide appartenant à la seconde classe.

ACIDE CHLORHYDRIQUE. HCl.

Equivalent = 456,25 ou 36,5.

L'acide chlorhydrique a été nommé pendant longtemps *acide marin, acide muriatique, acide hydrochlorique ;* il paraît avoir été découvert par Glauber, mais sa composition a été mise en évidence par Gay-Lussac et Thénard.

Propriétés. — Cet acide est gazeux et incolore ; il répand à l'air humide des fumées blanches ; son odeur est irritante. Il excite la toux lorsqu'il est introduit dans les voies aériennes ; sa densité est 1,2474. Il n'est pas permanent. A + 10°, sous la pression de 40 atmosphères, il se transforme en un liquide incolore d'une densité de 1,27. Ce gaz se liquéfie sous la pression d'une seule atmosphère, lorsqu'on le soumet au froid très-intense que l'on produit en plaçant sous le récipient de la machine pneumatique un mélange d'acide carbonique solide et d'éther : le gaz chlorhydrique n'a pu être solidifié (M. Faraday).

Ce gaz est impropre à la combustion, très-soluble dans l'eau, qui peut, à la température de 0°, en dissoudre environ 480 fois son volume. La dissolution du gaz chlorhydrique se fait avec une telle rapidité que, lorsqu'on met en contact avec l'eau une cloche remplie de ce gaz, la colonne de liquide qui s'introduit instantanément dans la cloche en détermine quelquefois la rupture. La présence de la plus petite quantité d'air retarde beaucoup la rapidité de cette absorption.

Une dissolution d'acide chlorhydrique saturée à la température de 0° a pour densité 1,2109, et contient environ 42 pour 100 d'acide chlorhydrique, et 6 équivalents d'eau. Lorsqu'on abandonne cette dissolution à l'air, elle répand d'épaisses fumées blanches, perd une partie de l'acide qu'elle contient, et se transforme en un hydrate représenté par la formule HCl,12HO, qui contient environ 25 pour 100 d'acide réel.

Cet hydrate a pour densité 1,128 à 14°, et entre en ébullition à 110°, sous la pression de 0m,76 (M. Bineau). Une dissolution d'acide chlorhydrique soumise à la distillation perd d'abord une grande quantité de gaz; bientôt son point d'ébullition devient constant et se fixe à 110°; la densité de ce nouvel hydrate est 1,094, et sa formule HCl,16HO.

Il existe donc trois hydrates d'acide chlorhydrique :

HCl, 6HO ;
HCl,12HO ;
HCl,16HO.

L'acide chlorhydrique noircit les matières organiques et les détruit rapidement. Il n'agit pas, en général, sur les métalloïdes, excepté sur le silicium qui le décompose à l'aide de la chaleur; plusieurs métaux, tels que le potassium, le fer, l'étain, etc., le décomposent en se combinant avec le chlore, et dégagent de l'hydrogène. La grande facilité avec laquelle l'acide chlorhydrique est décomposé à froid par le fer et le zinc le fait quelquefois employer à la préparation de l'hydrogène.

L'acide chlorhydrique, à une température élevée, est décomposé par l'argent.

L'acide chlorhydrique réagit sur les oxydes en produisant de l'eau et des chlorures : HCl + MO = MCl + HO.

(*) **Synthèse et analyse de l'acide chlorhydrique.** — Si l'on expose à la lumière diffuse un ballon plein d'hydrogène, et adapté, par son col usé à l'émeri, à un flacon de même capacité plein de chlore, les deux gaz se combinent peu à peu, et sous le mercure on reconnaît que le volume gazeux n'a pas changé, car le mercure ne rentre pas. De plus, le mercure

n'est pas attaqué, et le gaz produit est complétement absorbé par l'eau, ce qui prouve qu'il ne reste ni chlore ni hydrogène libres. Cette première expérience montre que l'acide chlorhydrique est formé de volumes égaux de chlore et d'hydrogène unis sans condensation.

Ces résultats approximatifs sont confirmés par l'analyse suivante, qui est d'une entière exactitude.

On introduit dans une cloche courbe 100 volumes d'acide chlorhydrique; on y fait passer un petit fragment de potassium qui souvent s'empare du chlore de l'acide chlorhydrique à la température ordinaire; on active beaucoup la réaction en chauffant. Le volume gazeux diminue de moitié; les 50 volumes restants sont de l'hydrogène parfaitement pur (*fig.* 48).

Fig. 48.

Un volume d'acide chlorhydrique contient donc un demi-volume d'hydrogène.

Si maintenant on retranche de la densité de l'acide chlorhydrique 1,2474, la moitié de la densité de l'hydrogène, c'est-à-dire 0,0346, le reste 1,2108 représente sensiblement la moitié de la densité du chlore 2,44. Donc un volume d'acide chlorhydrique contient un demi-volume de chlore.

Cet acide renferme en poids, d'après les résultats précédents :

Chlore	97,25
Hydrogène	2,75
	100,00

Pour déterminer l'équivalent de l'acide chlorhydrique, on s'appuie sur ce fait que, pour neutraliser un équivalent de potasse, c'est-à-dire un poids représenté par KO ou 588,93, il faut employer exactement 435,70 d'acide chlorhydrique supposé pur et sec. D'après la composition donnée ci-dessus, cette quantité d'acide se compose de 12,50 d'hydrogène ou un équivalent, et de 443,20 de chlore ou un équivalent; on représentera donc un équivalent d'acide chlorhydrique par la formule HCl.

L'hydrogène et le chlore s'unissent à volumes égaux et sans condensation, et d'ailleurs l'équivalent de l'hydrogène correspondant à 2 volumes, l'équivalent du chlore est aussi représenté par 2 volumes; celui de l'acide chlorhydrique correspond à 4 volumes.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

On peut déduire cette conséquence de la constitution du chlorhydrate d'ammoniaque, dans lequel un équivalent d'ammoniaque (qui correspond à 4 volumes) est saturé par 4 volumes de gaz chlorhydrique.

Préparation de l'acide chlorhydrique. — On prépare l'acide chlorhydrique en décomposant le sel marin (chlorure de sodium) par l'acide sulfurique hydraté ; la réaction est représentée par la formule suivante :

$$NaCl + SO^3,HO = NaO,SO^3 + HCl.$$

On introduit dans un petit ballon de verre quelques grammes de sel marin ; on adapte au ballon un tube à recueillir les gaz, et l'on y verse de l'acide sulfurique monohydraté (*fig.* 49). La

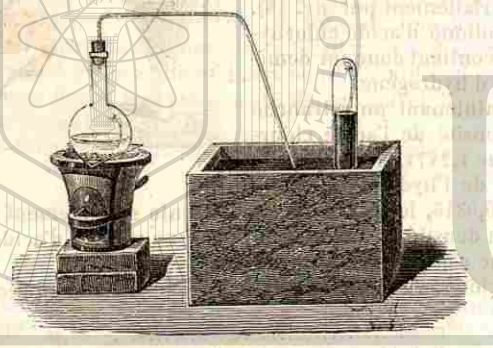

Fig. 49.

réaction se détermine d'abord à froid; on l'active ensuite au moyen de quelques charbons. On emploie dans cette préparation du sel marin fondu et réduit en fragments d'une certaine grosseur. Si l'on faisait réagir de l'acide sulfurique concentré sur du sel marin cristallisé et très-divisé, il se produirait, au moment même où l'on verserait l'acide sulfurique, une effervescence très-vive, qui ferait monter le mélange jusque dans le tube de dégagement.

L'acide chlorhydrique, étant très-soluble dans l'eau, ne peut être recueilli que sur le mercure, qui n'exerce sur lui aucune action.

(*) Nous indiquerons ici les précautions à prendre pour préparer l'acide chlorhydrique pur.

Au commencement de l'opération, le gaz chlorhydrique se

mélange avec l'air contenu dans le ballon ; aussi n'obtient-on d'abord qu'un mélange d'air et d'acide chlorhydrique. Une certaine quantité d'air peut aussi se trouver dans les éprouvettes destinées à recueillir l'acide chlorhydrique. En effet, une éprouvette que l'on remplit de mercure contient toujours des bulles d'air imperceptibles qui sont retenues entre le mercure et les parois de l'éprouvette. Pour éviter que le gaz chlorhydrique ne reste mêlé avec l'air atmosphérique, on doit d'abord le produire dans un ballon assez petit pour que l'air puisse en être chassé rapidement. On laisse ensuite perdre une quantité d'acide chlorhydrique assez considérable qui peut être évaluée à 10 ou 12 fois le volume du ballon dans lequel le gaz se produit; l'acide chlorhydrique est reçu de temps en temps dans de petites éprouvettes d'essai, et mis ensuite en contact avec l'eau. On ne commence à le recueillir définitivement que lorsqu'on reconnaît qu'il se dissout dans l'eau sans laisser de résidu.

Pour enlever l'air qui adhère aux parois des éprouvettes, on y fait passer de l'acide chlorhydrique que l'on perd dans l'atmosphère en renversant les éprouvettes dans la cuve à mercure sans mettre leur ouverture en contact avec l'air. La même éprouvette est soumise plusieurs fois à cette opération. L'acide chlorhydrique étant complétement soluble dans l'eau ordinaire, qui est saturée d'air, et l'air y étant insoluble, on peut apprécier facilement la quantité d'air qui se trouve mêlée avec l'acide chlorhydrique. Si l'on met, en effet, les éprouvettes pleines de gaz en contact avec une petite quantité d'eau, la partie non dissoute représente la quantité d'air qui se trouve dans le mélange gazeux : en essayant ainsi successivement le gaz chlorhydrique qui se dégage d'un ballon, on reconnaît qu'il faut recueillir jusqu'à sept ou huit éprouvettes pour que le gaz se dissolve sans laisser de résidu.

Cette expérience est faite ordinairement dans les cours de chimie, afin de démontrer que, pour préparer un gaz pur, il est indispensable d'en laisser perdre une grande quantité avant de le recueillir définitivement, et, de plus, qu'il faut *laver* les éprouvettes avec le gaz même que l'on se propose de recueillir.

Acide chlorhydrique en dissolution dans l'eau. — L'acide chlorhydrique en dissolution dans l'eau, qui est appelé souvent *acide chlorhydrique liquide*, s'obtient dans les laboratoires au moyen de l'appareil de Woolf, qui sert à la préparation de presque toutes les dissolutions de gaz dans l'eau (*fig.* 50). Cet appareil se compose d'un ballon *a*, communiquant avec une série de flacons condensateurs *b*, *c*, *d*. Comme la dissolution d'acide chlorhydrique est plus lourde que l'eau, le gaz doit être

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN © DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

amené dans chaque flacon par un tube qui plonge très-peu dans l'eau : de cette manière les diverses couches du liquide se mêlent constamment. Le liquide du premier flacon n'est jamais

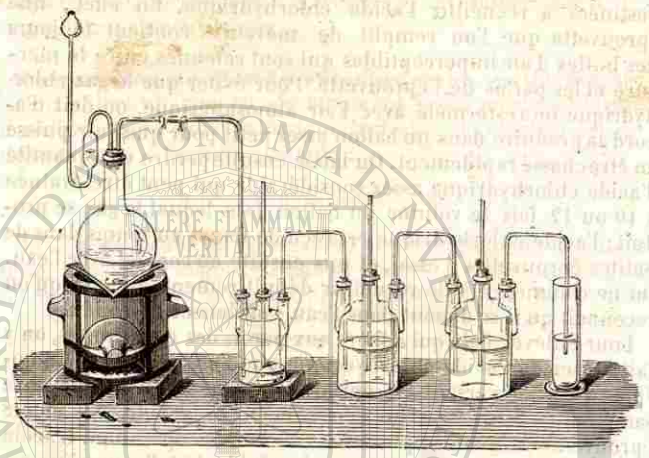

Fig. 50.

pur : il contient toujours des chlorures volatils et de l'acide sulfurique, qui ont été entraînés dans la réaction ; mais l'acide chlorhydrique liquide contenu dans les flacons *c* et *d* est ordinairement pur.

Six parties de sel marin exigent environ cinq parties d'acide sulfurique pour être décomposées. L'eau qui absorbe l'acide chlorhydrique augmente de volume ; on ne doit donc pas remplir entièrement les flacons d'eau en commençant l'opération.

On prépare dans les arts l'acide chlorhydrique en décomposant le sel marin par l'acide sulfurique dans des fours ou dans des cylindres. L'acide chlorhydrique qui se dégage est condensé dans une série de bouteilles de grès communiquant avec une cheminée dont le tirage est énergique (*fig.* 51).

(*) L'acide chlorhydrique du commerce (acide muriatique) n'est pas pur ; il contient ordinairement tous les sels qui se trouvent dans l'eau commune employée pour la dissolution du gaz chlorhydrique, et, en outre, de l'acide sulfureux, de l'acide sulfurique, du perchlorure de fer, et quelquefois des acides arsénieux et arsénique.

L'acide sulfureux qui existe en quantité très-notable dans l'acide chlorhydrique du commerce provient, ordinairement, de

la réaction de l'acide sulfurique sur les matières organiques contenues accidentellement dans le sel marin.

L'acide sulfureux peut provenir aussi du bisulfate de soude qui se forme dans la réaction de l'acide sulfurique sur le sel

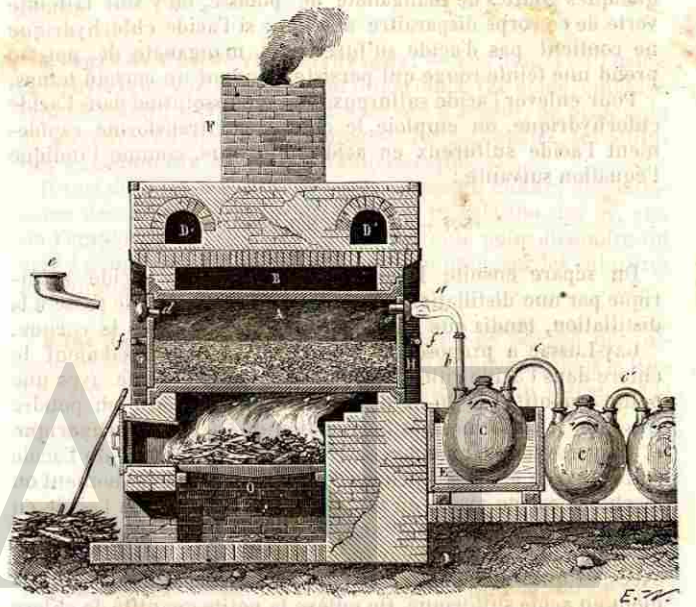

Fig. 51.

marin. Ce bisulfate, en se décomposant par la chaleur, produit du sulfate neutre de soude, de l'acide sulfureux, de l'oxygène et de l'acide sulfurique anhydre.

On constate facilement la présence de l'acide sulfureux dans l'acide chlorhydrique du commerce en étendant d'eau une petite quantité de cet acide et en y versant un excès de chlorure de baryum : ce réactif précipite d'abord à l'état de sulfate de baryte l'acide sulfurique qui existe dans l'acide chlorhydrique : ce précipité est séparé de la liqueur au moyen du filtre. On verse dans le liquide filtré de l'acide azotique, et on le porte à l'ébullition : l'acide sulfureux s'oxyde aux dépens de l'acide azotique et se change ainsi en acide sulfurique. Le sel de baryte que contient la liqueur forme un précipité blanc de sulfate de baryte dont le poids permet d'apprécier la quantité d'acide sulfureux que contenait l'acide chlorhydrique

On reconnaît aussi la présence de l'acide sulfureux dans l'acide chlorhydrique du commerce au moyen du manganate de potasse (caméléon minéral). Quand l'acide chlorhydrique contient de l'acide sulfureux, en l'étendant d'eau et en y versant quelques gouttes de manganate de potasse, on y voit la teinte verte de ce corps disparaître aussitôt : si l'acide chlorhydrique ne contient pas d'acide sulfureux, le manganate de potasse prend une teinte rouge qui persiste pendant un certain temps.

Pour enlever l'acide sulfureux tenu en dissolution dans l'acide chlorhydrique, on emploie le chlore, qui transforme rapidement l'acide sulfureux en acide sulfurique, comme l'indique l'équation suivante :

$$SO^2 + HO + Cl = HCl + SO^3,HO.$$

On sépare ensuite l'acide chlorhydrique de l'acide sulfurique par une distillation ménagée. Le premier acide passe à la distillation, tandis que l'acide sulfurique reste dans la cornue.

Gay-Lussac a proposé, au lieu d'introduire directement le chlore dans l'acide chlorhydrique, d'agiter cet acide avec une petite quantité de bi-oxyde de manganèse réduit en poudre très-fine. Il se forme, par la réaction de l'acide chlorhydrique et du peroxyde de manganèse, du chlore qui transforme l'acide sulfureux en acide sulfurique. Pour reconnaître le moment où le chlore est en excès, on essaye de temps en temps l'acide en le mettant en contact avec une dissolution sulfurique d'indigo. La disparition de la couleur bleue indique que le chlore est en excès, et que l'acide sulfureux se trouve transformé complétement en acide sulfurique. On enlève la petite quantité de chlore qui reste dans l'acide chlorhydrique en échauffant légèrement cet acide ; le chlore se dégage aussitôt, et se trouve dans les premières parties distillées, que l'on doit mettre de côté tant qu'elles décolorent l'indigo. Le récipient destiné à recevoir l'acide chlorhydrique doit contenir une certaine quantité d'eau ; on sait, en effet, que cet acide se décompose par la distillation en acide chlorhydrique gazeux qui se dégage d'abord, et en acide plus aqueux qui ne distille qu'en second lieu ; l'eau que l'on ajoute est donc destinée à absorber le gaz chlorhydrique. En distillant avec lenteur l'acide chlorhydrique, le perchlorure de fer reste dans la cornue et n'est pas entraîné par les vapeurs acides.

L'acide chlorhydrique ainsi purifié ne contient plus d'acide sulfurique, d'acide sulfureux ni de chlorure de fer, mais il peut retenir encore de l'acide arsénieux ou de l'acide arsénique lorsqu'on l'a préparé en décomposant le sel marin par de l'acide sulfurique fabriqué par des pyrites arsénifères. On le débarrasse des acides arsénieux ou arsénique en le distillant avec quelques millièmes de sulfure de baryum ; il se forme du sulfure d'arsenic qui reste dans le vase distillatoire. Cette addition peut être faite immédiatement après celle du bioxyde de manganèse.

Usages de l'acide chlorhydrique. — Les usages de l'acide chlorhydrique sont nombreux et importants. Cet acide, employé comme réactif, sert à reconnaître les sels d'argent, de protoxyde de mercure, de plomb, à décomposer les carbonates, les sulfures, à reconnaître et à doser l'ammoniaque, etc.

Il sert dans les arts pour la préparation du chlore, des chlorures décolorants, pour l'extraction de la gélatine des os, etc. On l'emploie seul ou mêlé à l'acide azotique pour dissoudre un grand nombre de métaux ou d'alliages, et préparer les chlorures métalliques.

État naturel. — L'acide chlorhydrique se dégage des volcans en éruption. Il existe, mêlé à l'acide sulfurique, dans le Rio-Vinagre, qui a sa source dans les environs d'un volcan de la chaîne des Andes ; ce torrent en contient $\frac{1 \text{ à } 2}{1000}$.

(*) CHLORURE D'AZOTE, $AzCl^3$.

Ce corps a été découvert en 1812 par Dulong.

Propriétés. — Le chlorure d'azote est liquide, oléagineux, d'une couleur jaunâtre et d'une odeur piquante. Soumis à un froid considérable, il ne se solidifie pas ; on peut le distiller à la température de 71° sans qu'il s'altère ; vers 93°, il entre vivement en ébullition et semble produire une effervescence ; entre 96 et 100°, il détone violemment et brise les vases qui le contiennent : cette explosion est ordinairement accompagnée d'une production de lumière.

La facilité avec laquelle le chlorure d'azote détone rend ce corps un des plus dangereux que l'on connaisse ; aussi ne doit-on le préparer qu'en prenant les plus grandes précautions. Dulong et plusieurs autres chimistes ont été blessés en étudiant les propriétés du chlorure d'azote.

Pour mettre en évidence les propriétés explosives du chlorure d'azote, on en verse une goutte sur un morceau de papier que l'on chauffe légèrement : il se produit aussitôt une explosion aussi forte que celle d'un coup de fusil.

Préparation. — On obtient le chlorure d'azote en faisant réagir le chlore sur le sel ammoniac :

$$AzH^3,HCl + Cl^6 = 4HCl + AzCl^3.$$

Pour préparer ce corps sans danger, on introduit une dissolution saturée de sel marin dans un entonnoir dont l'extrémité plonge dans une capsule contenant du mercure.

On verse avec précaution la dissolution de chlorhydrate d'ammoniaque, de manière qu'elle se tienne au-dessus du sel marin, et l'on y fait arriver lentement du chlore. Il se forme bientôt des gouttes huileuses de chlorure d'azote, qui tombent au fond de l'entonnoir et qui se trouvent entourées par la dissolution du sel marin. Le sel marin est employé afin de soustraire le chlorure d'azote au contact du chlorhydrate d'ammoniaque qui le décomposerait. Pour retirer le chlorure d'azote, on enlève l'entonnoir, en touchant son extrémité avec le doigt ; on fait tomber le chlorure d'azote dans un vase de verre assez mince pour que les éclats soient sans danger pour l'opérateur, en cas d'explosion.

(*) BROME.

Br. — Équivalent = 1000 ou 80.

Le brôme a été découvert en 1826 par M. Balard, qui l'a extrait des eaux mères des marais salants, et en a fait connaître les principales propriétés.

On retire depuis quelques années des quantités assez considérables de brôme des soudes de varech. On l'extrait aussi de quelques sources salées.

Le brôme existe à l'état de bromure de magnésium dans l'eau de la mer ; on l'a trouvé dans la plupart des salines d'Allemagne. M. Berthier a constaté l'existence du bromure d'argent natif.

Propriétés. — Le brôme est un liquide d'un rouge brun, très-vénéneux, d'une saveur répugnante, d'une odeur pénétrante et très-forte. Son nom dérive du mot grec βρῶμος, fétidité.

La densité du brôme est 2,966. Il se solidifie à une température de — 20° et se volatilise facilement. Quelques gouttes de brôme jetées dans un ballon plein d'air le remplissent aussitôt de vapeurs d'une couleur jaune orangé.

Le brôme entre en ébullition à 63° ; la densité de sa vapeur est représentée par le nombre 5,3933.

Il est peu soluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool ; l'éther le dissout en toutes proportions. Le brôme forme avec l'eau un hydrate solide et cristallisable.

Le brôme possède quelques propriétés qui le rapprochent du chlore. Il a, comme lui, beaucoup d'affinité pour l'hydrogène : il détruit aussi les matières colorantes.

Le brôme a des affinités moins énergiques que le chlore, qui le déplace toujours de ses combinaisons : c'est sur cette propriété qu'est fondée la préparation du brôme.

Le brôme s'unit directement à un grand nombre de métaux.

Préparation du brôme. — Pour préparer le brôme, on soumet les eaux mères des marais salants, dans lesquelles le brôme se trouve à l'état de bromure, à l'influence d'un courant de chlore ; ces eaux prennent une coloration jaune en dissolvant le brôme devenu libre ; agitées avec de l'éther, elles perdent immédiatement leur couleur, et l'éther dissout du brôme impur en se colorant en jaune. La dissolution du brôme dans l'éther est traitée par la potasse qui transforme le brôme en bromure de potassium et en bromate de potasse :

$$6Br + 6KO = 5KBr + KO,BrO^5.$$

Ce dernier sel est converti par la chaleur en bromure de potassium. On soumet alors le bromure de potassium à l'action d'un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse, il se forme des sulfates de manganèse et de potasse, et le brôme se dégage :

$$2(S^3O,HO) + KBR + MnO^2 = KO,SO^3 + MnO,SO^3 + 2HO + Br.$$

Le principe de la préparation du brôme est donc le même que celui de la préparation du chlore.

Usages. — Le brôme n'est employé que dans un petit nombre d'expériences de chimie. Il a été appliqué, dans ces dernières années, à la préparation des plaques daguerriennes.

État normal. — L'eau de la mer Morte est celle qui contient le plus de brôme, elle renferme environ 3 grammes de bromure de magnésium par mètre cube.

Le bromure d'argent est associé au chlorure et à l'iodure dans les minerais du Mexique.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

ACIDE BROMHYDRIQUE. HBr.

Équiv. = 1012,5 ou 81.

Propriétés. — L'acide bromhydrique est un gaz incolore, d'une odeur piquante, comme l'acide chlorhydrique. Sa densité est 2,798. Il est aussi soluble dans l'eau que l'acide chlorhydrique, et présente d'ailleurs la plupart des propriétés chimiques de cet acide.

Fig. 52.

Le chlore le décompose en formant de l'acide chlorhydrique et mettant le brôme en liberté.

La dissolution d'acide bromhydrique dans l'eau se décompose quand elle reste exposée à l'air et prend une coloration brune; on admet que l'oxygène de l'air forme de l'eau avec l'hydrogène de l'acide bromhydrique, et que le brôme isolé reste en dissolution à la faveur de l'acide non décomposé.

Analyse. — En procédant exactement comme pour l'acide chlorhydrique (*fig.* 53), on trouve que l'acide bromhydrique est formé de volumes égaux d'hydrogène et de vapeur de brôme, et qu'il contient en centièmes :

Brome	98,78
Hydrogène	1,22
	100,00

Préparation. — Le brôme ayant moins d'affinité pour l'hydrogène que le chlore, on ne peut produire l'acide bromhydrique en exposant à la lumière solaire un mélange d'hydrogène et de vapeurs de brôme. La combinaison n'a lieu directement que si l'on fait passer ce mélange dans un tube de porcelaine chauffé au rouge.

En décomposant un bromure par l'acide sulfurique, on produit de l'acide bromhydrique et en même temps du brôme et de l'acide sulfureux, dont il est difficile de le séparer :

$$NaBr + SO^3,HO = NaO,SO^3 + HBr.$$
$$NaBr + 2(SO^3,HO) = NaO,SO^3 + SO^2 + 2HO.$$

On obtient l'acide bromhydrique pur en décomposant par l'eau le bromure de phosphore :

$$PhBr^3 + 3HO = PhO^3 + 3HBr.$$

Le procédé le plus simple pour obtenir ce composé à l'état gazeux consiste à faire arriver peu à peu de la vapeur de brôme sur du phosphore recouvert de verre pilé et humecté d'eau; le brôme forme avec le phosphore du bromure de phosphore décomposable par l'eau; le brôme s'unit alors à l'hydrogène de l'eau, et le phosphore à l'oxygène.

Il se forme ainsi de l'acide phosphoreux et de l'acide bromhydrique.

Quand on fait passer de l'hydrogène et de la vapeur de brôme ou d'iode sur de la mousse de platine chauffée à 300 ou 400°, on obtient de l'acide bromhydrique ou de l'acide iodhydrique. (M. Corenwinder.)

(*) IODE.

I. — Équivalent = 1587,5 ou 127.

Ce corps a été découvert en 1811 par Courtois. Gay-Lussac en a examiné les principales propriétés et en a tracé une histoire complète dans un de ses mémoires les plus importants.

L'iode n'existe pas dans la nature à l'état de liberté; ainsi que le chlore et le brôme, avec lequel il a de grandes analogies, on le trouve toujours uni au sodium dans les plantes marines, telles que les varechs, les fucus, etc., dans les éponges, dans l'eau de mer, dans quelques sources salées, et dans le règne minéral à l'état d'iodure d'argent. M. Bussy a signalé la présence de l'iode dans la houille de Commentry (Allier); d'après M. Duflos, l'iode se rencontre aussi, mêlé au brôme, dans la houille de Silésie.

Propriétés. — L'iode est solide à la température ordinaire; son odeur rappelle celles du chlore et du brôme; sa couleur est d'un gris métallique; il ressemble à la plombagine.

L'iode cristallise en lames rhomboïdales, larges et brillantes, et souvent en octaèdres allongés. Les plus beaux cristaux d'iode s'obtiennent en abandonnant une dissolution d'acide iodhydrique au contact de l'air dans un flacon ouvert. L'hydrogène de cet acide s'unit à l'oxygène de l'air pour former de l'eau, tandis que l'iode, devenu libre, se dépose sous forme d'octaèdres allongés, quelquefois très-volumineux.

La densité de l'iode à la température de 17° est 4,948; il entre en fusion à 107°, et en ébullition vers 180°.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

Les vapeurs violettes qu'il produit en se volatilisant lui ont fait donner le nom d'*iode*, du mot grec ἰώδης violet. Lorsqu'on chauffe un matras bien sec, et qu'on y fait tomber une petite quantité d'iode, le matras se remplit aussitôt de vapeurs violettes remarquables par la richesse et l'intensité de leur couleur.

La densité de la vapeur d'iode est 8,716.

L'iode est peu soluble dans l'eau, qui n'en dissout qu'environ 0,007 de son poids à la température ordinaire ; mais il est très-soluble dans l'alcool et lui communique une teinte brune très-foncée. Il est aussi très-soluble dans l'éther. Ces deux dissolutions laissent déposer par l'évaporation des cristaux d'iode. Elles sont précipitées par l'eau qui en sépare immédiatement l'iode sous la forme d'une poudre brune.

L'iode se dissout dans le sulfure de carbone, et donne à ce liquide une très-belle teinte violette. Cette propriété est souvent mise à profit pour reconnaître la présence de très-petites quantités d'iode.

Il exerce sur les substances organiques une action destructive, et colore en jaune l'épiderme, le papier, etc. Cette coloration disparaît sous l'influence d'une élévation de température, si le contact n'a pas été suffisamment prolongé : sinon, la matière organique est complétement détruite : l'iode se combine, dans ce cas, avec l'hydrogène de la substance organique, pour former de l'acide iodhydrique.

L'iode, en réagissant sur les autres corps, se comporte, en général, comme le chlore et le brôme ; mais ses affinités sont plus faibles, et ces deux métalloïdes le déplacent de la plupart de ses combinaisons. Il détruit lentement les matières colorantes et ne décompose pas l'eau sous l'influence de la radiation solaire.

Parmi les propriétés de l'iode, il en est une qui permet de constater les plus faibles quantités de ce corps et qui sert à le caractériser.

Mis en contact avec l'amidon, en présence de l'eau, il produit une combinaison bleue qui porte le nom d'*iodure d'amidon*. Cet iodure se décolore à la température de 70 à 80°, et reprend sa teinte bleue quand on laisse refroidir la liqueur. Cette expérience curieuse est due à M. Lassaigne.

Préparation de l'iode. — On peut obtenir l'iode en décomposant un iodure par le chlore, qui se substitue à l'iode et en détermine la précipitation ; mais il faut avoir soin d'arrêter le dégagement du chlore aussitôt que tout l'iode a été déplacé, sinon le chlore se combinerait avec l'iode.

Le procédé que l'on emploie ordinairement pour préparer

l'iode consiste à décomposer un iodure alcalin, l'iodure de potassium, par exemple, par l'acide sulfurique et le peroxyde de manganèse :

$$2(SO^3,HO) + KI + MnO^2 = KO,SO^3 + MnO,SO^3 + 2HO + I.$$

Cette décomposition s'exécute dans un appareil distillatoire

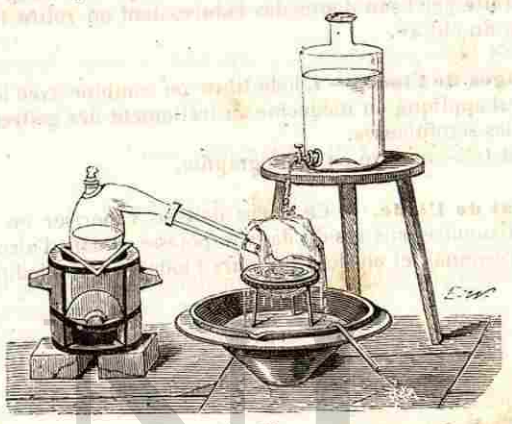

Fig. 53.

(*fig.* 54) ; l'iode est entraîné par la vapeur d'eau et se condense dans le récipient.

On peut aussi retirer l'iode d'un iodure alcalin en traitant ce corps par de l'acide sulfurique, qui est décomposé en partie et produit de l'acide sulfureux et de l'iode :

$$2(SO^3,HO) + NaI = SO^3,NaO + I + SO^2 + 2HO.$$

Cette réaction est toujours accompagnée d'une certaine quantité d'acide iodhydrique qui se forme aux dépens de l'eau :

$$SO^3,HO + NaI = NaO,SO^3 + HI.$$

L'iode employé dans le commerce est extrait des dernières eaux mères des soudes de varech, qui contiennent de l'iodure, du bromure, du chlorure, du sulfure de sodium, du carbonate de soude, des hyposulfites, des sulfates de potasse, de soude, de chaux, etc.

On ne peut extraire l'iode de ces eaux mères au moyen du chlore ou de l'acide sulfurique, parce que ces corps, en agissant en même temps sur les iodures, les sulfures, les hyposulfites,

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

produiraient un dépôt considérable de soufre ou un dégagement abondant d'acide sulfhydrique et d'acide sulfureux, qui s'opposerait à la condensation des vapeurs d'iode.

On calcine ordinairement le résidu de l'évaporation des eaux mères avec du peroxyde de manganèse, pour transformer en sulfate les sulfures et les hyposulfites : le produit de la calcination traité par l'eau donne des iodures dont on retire l'iode au moyen du chlore.

Usages de l'iode. — L'iode libre ou combiné avec le potassium est appliqué en médecine au traitement des goîtres et des maladies scrofuleuses.

Il est très-employé en photographie.

Essai de l'iode. — Ce corps doit se vaporiser en entier et se dissoudre sans résidu dans la potasse et dans l'alcool.

On reconnaît et on dose toujours l'iode à l'état d'iodure d'argent.

ACIDE IODHYDRIQUE. HI.

Équivalent = 1600 ou 128.

Propriétés. — L'acide iodhydrique est un gaz incolore, fumant à l'air, d'une odeur forte et irritante, d'une densité de 4,443 ; il est aussi soluble dans l'eau que les acides chlorhydrique et bromhydrique, avec lesquels il a une grande analogie.

La dissolution d'acide iodhydrique se décompose quand elle est abandonnée à l'air ; l'oxygène de l'air forme de l'eau avec l'hydrogène de l'acide, et met en liberté l'iode qui se dissout à la faveur de l'acide non décomposé et se dépose lentement sous forme d'octaèdres volumineux et très-réguliers.

Fig. 54.

L'acide iodhydrique est décomposé par le chlore et par le brôme.

Analyse. — Cette analyse se fait au moyen du potassium, comme celle de l'acide chlorhydrique (*fig.* 55) ; elle démontre que l'acide iodhydrique est formé de volumes égaux d'hydrogène et de vapeur d'iode, et que sa composition en centièmes est la suivante :

Iode	99,22
Hydrogène	0,78
	100,00

Préparation. — On ne peut préparer l'acide iodhydrique en traitant un iodure par l'acide sulfurique, parce qu'il se formerait dans ce cas un mélange d'acide iodhydrique et d'acide sulfureux.

On obtient l'acide iodhydrique pur en décomposant par l'eau l'iodure de phosphore. Il se forme de l'acide phosphoreux et de l'acide iodhydrique :

$$PhI^3 + 3HO = PhO^3 + 3HI.$$

IODURE D'AZOTE.

L'iodure d'azote est un corps solide, noir, très-détonant ; toutefois il perd cette propriété quand il se trouve en présence d'un excès d'ammoniaque.

Il se décompose avec explosion lorsqu'on le frotte, même sous l'eau ; quand il est sec, il est presque intangible ; il suffit de le toucher avec une barbe de plume ou de le jeter sur l'eau pour le faire détoner. Une légère vibration, une température peu élevée, déterminent sa décomposition. L'iodure d'azote est encore plus dangereux à manier que le chlorure d'azote.

Préparation. — On prépare, en général, l'iodure d'azote en versant de l'ammoniaque caustique sur de l'iode réduit en poudre fine et laissant les deux corps en contact pendant un quart d'heure environ. L'iode est transformé en une poudre noire qu'on lave avec soin, et qu'on fait sécher sur un filtre. Cette préparation ne doit être faite que sur de très-petites quantités : quand l'iodure d'azote est encore humide, on le fractionne sur différents papiers pour rendre sa détonation moins dangereuse. Chaque papier ne doit contenir que 1 ou 2 centigrammes d'iodure d'azote.

D'après M. Bunsen, l'iodure d'azote aurait pour composition :

$$Az^2H^3I^3.$$

$$^2AzH^3 + 6I = 3HI + AzI^3,AzH^3.$$

Suivant M. Bineau, sa composition serait représentée par la formule

$$AzHI^2.$$

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

produiraient un dépôt considérable de soufre ou un dégagement abondant d'acide sulfhydrique et d'acide sulfureux, qui s'opposerait à la condensation des vapeurs d'iode.

On calcine ordinairement le résidu de l'évaporation des eaux mères avec du peroxyde de manganèse, pour transformer en sulfate les sulfures et les hyposulfites : le produit de la calcination traité par l'eau donne des iodures dont on retire l'iode au moyen du chlore.

Usages de l'iode. — L'iode libre ou combiné avec le potassium est appliqué en médecine au traitement des goîtres et des maladies scrofuleuses.

Il est très-employé en photographie.

Essai de l'iode. — Ce corps doit se vaporiser en entier et se dissoudre sans résidu dans la potasse et dans l'alcool.

On reconnaît et on dose toujours l'iode à l'état d'iodure d'argent.

ACIDE IODHYDRIQUE. HI.

Équivalent = 1600 ou 128.

Propriétés. — L'acide iodhydrique est un gaz incolore, fumant à l'air, d'une odeur forte et irritante, d'une densité de 4,443 ; il est aussi soluble dans l'eau que les acides chlorhydrique et bromhydrique, avec lesquels il a une grande analogie.

La dissolution d'acide iodhydrique se décompose quand elle est abandonnée à l'air ; l'oxygène de l'air forme de l'eau avec l'hydrogène de l'acide, et met en liberté l'iode qui se dissout à la faveur de l'acide non décomposé et se dépose lentement sous forme d'octaèdres volumineux et très-réguliers.

Fig. 54.

L'acide iodhydrique est décomposé par le chlore et par le brôme.

Analyse. — Cette analyse se fait au moyen du potassium, comme celle de l'acide chlorhydrique (*fig.* 55) ; elle démontre que l'acide iodhydrique est formé de volumes égaux d'hydrogène et de vapeur d'iode, et que sa composition en centièmes est la suivante :

Iode	99,22
Hydrogène	0,78
	100,00

Préparation. — On ne peut préparer l'acide iodhydrique en traitant un iodure par l'acide sulfurique, parce qu'il se formerait dans ce cas un mélange d'acide iodhydrique et d'acide sulfureux.

On obtient l'acide iodhydrique pur en décomposant par l'eau l'iodure de phosphore. Il se forme de l'acide phosphoreux et de l'acide iodhydrique :

$$PhI^3 + 3HO = PhO^3 + 3HI.$$

IODURE D'AZOTE.

L'iodure d'azote est un corps solide, noir, très-détonant ; toutefois il perd cette propriété quand il se trouve en présence d'un excès d'ammoniaque.

Il se décompose avec explosion lorsqu'on le frotte, même sous l'eau ; quand il est sec, il est presque intangible ; il suffit de le toucher avec une barbe de plume ou de le jeter sur l'eau pour le faire détoner. Une légère vibration, une température peu élevée, déterminent sa décomposition. L'iodure d'azote est encore plus dangereux à manier que le chlorure d'azote.

Préparation. — On prépare, en général, l'iodure d'azote en versant de l'ammoniaque caustique sur de l'iode réduit en poudre fine et laissant les deux corps en contact pendant un quart d'heure environ. L'iode est transformé en une poudre noire qu'on lave avec soin, et qu'on fait sécher sur un filtre. Cette préparation ne doit être faite que sur de très-petites quantités : quand l'iodure d'azote est encore humide, on le fractionne sur différents papiers pour rendre sa détonation moins dangereuse. Chaque papier ne doit contenir que 1 ou 2 centigrammes d'iodure d'azote.

D'après M. Bunsen, l'iodure d'azote aurait pour composition :

$$Az^2H^3I^3.$$

$$^2AzH^3 + 6I = 3HI + AzI^3,AzH^3.$$

Suivant M. Bineau, sa composition serait représentée par la formule

$$AzHI^2.$$

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

(*) FLUOR.

Fl. — Équivalent = 237,5 ou 19.

On admet que le spath fluor renferme un corps simple appelé *fluor* ou *phthore*, qui n'a pu être isolé jusqu'à présent. Mais ses combinaisons présentent une certaine analogie avec celles des trois métalloïdes précédents.

ACIDE FLUORHYDRIQUE. HFl.

Équivalent = 250,0 ou 20.

Le composé que les minéralogistes ont décrit sous le nom de *spath fluor* a été considéré pour la première fois par M. Ampère comme une combinaison de fluor et de calcium, analogue au chlorure, au bromure et à l'iodure de calcium.

On donne le nom d'acide *fluorhydrique* ou *phthorhydrique* à l'acide qu'on obtient par l'action de l'acide sulfurique sur le fluorure de calcium.

Propriétés. — L'acide fluorhydrique est liquide; il répand à l'air des fumées épaisses, entre en ébullition vers 20°; sa densité est 1,06.

Une goutte de cet acide que l'on jette dans l'eau s'y dissout en faisant entendre un sifflement comparable à celui que produirait un fer rouge plongé dans ce liquide.

L'acide fluorhydrique concentré est un des corps les plus corrosifs que l'on connaisse : une petite quantité de cet acide qui tombe sur la peau produit au bout de quelque temps une ampoule douloureuse suivie d'accès de fièvre; la cicatrisation de cette brûlure est toujours lente.

Les métalloïdes sont en général sans action sur l'acide fluorhydrique. Tous les métaux, excepté l'or, le platine et le plomb, décomposent l'acide fluorhydrique, s'emparent du fluor et dégagent l'hydrogène.

La propriété la plus remarquable de l'acide fluorhydrique, c'est son action sur la silice seule ou combinée. A la température ordinaire, l'acide fluorhydrique attaque la silice pour former de l'eau et un corps gazeux qui a reçu le nom de *fluorure de silicium* ou *acide fluosilicique* :

$$SiO^3 + 3HFl = SiFl^3 + 3HO.$$

C'est sur cette réaction qu'est fondée la gravure sur verre

par l'acide fluorhydrique. En recouvrant une lame de verre d'une couche de cire et de vernis, qu'on enlève à certains endroits avec une pointe d'acier, puis en appliquant sur le verre de l'acide fluorhydrique étendu, les parties du verre qui ont été mises à découvert se trouvent profondément corrodées par l'action de l'acide fluorhydrique.

On emploie quelquefois dans la gravure sur verre, au lieu d'acide fluorhydrique en dissolution, la vapeur de cet acide. On place la lame de verre au-dessus d'une boîte de plomb contenant un mélange de spath fluor et d'acide sulfurique, qui dégage de l'acide fluorhydrique gazeux. Les traits ainsi obtenus sont opaques; avec l'acide liquide ils sont transparents.

On utilise souvent dans l'analyse l'action de l'acide fluorhydrique sur les substances siliceuses pour attaquer les silicates, qui résistent à l'action de presque tous les acides.

M. Louyet a découvert récemment plusieurs faits importants pour l'histoire de l'acide fluorhydrique.

D'après ce chimiste, l'acide liquide, que l'on avait considéré jusqu'à présent comme un acide anhydre, est un hydrate. Cet acide, distillé sur de l'acide phosphorique anhydre, perd son eau et donne naissance à un gaz incolore, fumant à l'air comme les hydracides précédents; ce gaz serait le véritable acide fluorhydrique anhydre, qui se rapprocherait ainsi complétement des acides chlorhydrique, iodhydrique et bromhydrique.

Analyse. — L'analyse de l'acide fluorhydrique se fait d'une manière indirecte. On transforme complétement un poids connu de spath fluor en sulfate de chaux, au moyen de l'acide sulfurique; on pèse ce sulfate, et sa composition, qui est connue, permet de calculer la quantité de calcium qu'il contient. En admettant que le spath fluor n'est formé que de calcium et de fluor, on a donc par différence le poids du fluor qui a été transformé en acide fluorhydrique.

D'après la composition du sulfate de chaux, on peut écrire ainsi la réaction :

$$CaFl + SO^3,HO = CaO,SO^3 + HFl.$$

Si p est le poids du calcium déterminé comme on l'a vu, on aura le poids de l'hydrogène qui s'est combiné avec le fluor en posant la proportion :

$$\frac{Ca}{p} = \frac{H}{x}$$

qui donne x, H et Ca représentant deux nombres connus.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN © DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

On trouve, par cette méthode, que 100 parties d'acide fluorhydrique contiennent 3,59 d'hydrogène et 96,41 de fluor.

Par analogie avec les hydracides des trois métalloïdes précédents, on admet que cet acide est formé de volumes égaux de fluor et d'hydrogène unis sans condensation ; que son équivalent est représenté par 4 volumes et qu'il se compose d'un équivalent d'hydrogène et d'un équivalent de fluor.

Préparation. — Les détails relatifs à la préparation de l'acide fluorhydrique ont été donnés en 1810 par Thenard et Gay-Lussac.

L'acide fluorhydrique se prépare en traitant le spath fluor par l'acide sulfurique concentré et récemment bouilli :

$$CaFl + SO^3,HO = CaO,SO^3 = HFl.$$

L'opération ne peut être faite dans une cornue de verre, qui serait attaquée par l'acide fluorhydrique ; on emploie ordinairement un appareil distillatoire de plomb, qui se compose d'une cornue pouvant se démonter en deux parties (*fig.* 56 et 57).

On introduit en A une partie de spath fluor pulvérisé sur le-

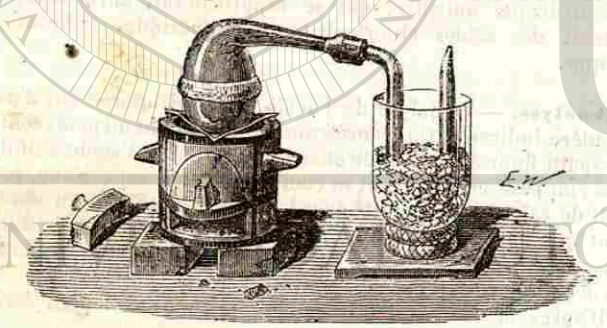

Fig. 55.

quel on verse trois parties d'acide sulfurique monohydraté à son maximum de concentration.

Pour que le spath fluor soit attaqué complétement par l'acide sulfurique, il est indispensable de le réduire en une poudre très-fine : on doit même le soumettre préalablement à une calcination au rouge, pour le rendre plus facilement attaquable.

On recouvre la cornue de son chapiteau D en fermant la jointure au moyen d'un lut gras ou d'un lut composé de kaolin (terre à porcelaine) et de farine de graine de lin, et l'on adapte au col de la cornue un récipient de plomb C qui plonge dans l'eau froide.

En élevant la température à 130° environ, on détermine la décomposition du spath fluor par l'acide sulfurique et la volatilisation de l'acide fluorhydrique qui se condense dans le récipient C : pour faciliter cette condensation, on ajoute dans le récipient quelques grammes d'eau distillée ; mais cette addition ne doit être faite que dans le cas où l'on ne se propose pas de préparer un acide très-concentré.

Fig. 56.

Pour préparer l'acide fluorhydrique anhydre, on commence par faire de l'acide fluorhydrique ordinaire par le moyen précédent ; on sature exactement cet acide par la potasse, ce qui donne du fluorure de potassium, et l'on ajoute une dose d'acide fluorhydrique précisément égale à celle qui a été nécessaire pour faire le fluorure. Il se forme de magnifiques cristaux de fluorhydrate de fluorure de potassium qu'on égoutte, qu'on dessèche avec le plus grand soin et qu'on distille dans une cornue de platine munie d'un récipient, également en platine, plongeant dans un mélange réfrigérant. Il se dégage un équivalent d'acide fluorhydrique anhydre et il reste dans la cornue du fluorure neutre de potassium. (Frémy.)

SOUFRE.

S. — Équivalent = 200 ou 16.

État naturel. — Le soufre est très-répandu dans la nature, surtout en combinaison avec les métaux. Il existe à l'état natif dans les terrains volcaniques. Il entre dans la composition du sulfate de chaux ou plâtre, des sulfates de baryte, de strontiane, etc. Uni à l'hydrogène, il fait partie d'un grand nombre d'eaux minérales. On le rencontre aussi dans certaines substances animales, quelques huiles essentielles, etc.

Les plus beaux échantillons de soufre natif viennent de Sicile, où on les trouve en cristaux dérivant de l'octaèdre et disséminés sur du sulfate de strontiane.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS
COLEGIO CIVIL PREPARATORIA No. 2
SECRETARIA

Propriétés. — Le soufre est un corps solide à la température ordinaire, d'un jaune clair particulier, insipide, inodore, acquérant par le frottement une odeur caractéristique, mauvais conducteur de la chaleur et de l'électricité. Il est insoluble dans l'eau, à peine soluble dans l'alcool et l'éther, soluble dans le sulfure de carbone.

Le soufre est très-friable : un bâton de soufre que l'on tient à la main se brise en faisant entendre un craquement particulier qui résulte de la dilatation inégale de ses molécules.

Ce corps prend par le frottement l'électricité résineuse ou négative. Sa densité est représentée par le nombre 2,087.

Le soufre entre en fusion à la température de 110° et en ébulition à 460°. Sa volatilité permet de le débarrasser aisément par la distillation des substances étrangères qu'il peut contenir.

Sa densité de vapeur est 6,617 ; elle a été déterminée par M. Dumas, qui, de plus, a constaté les modifications que subit le soufre entre son point de fusion et son point de volatilisation.

Le soufre fondu à 110° offre l'aspect d'un liquide jaune fluide, et donne, par le refroidissement, du soufre à l'état solide et coloré en jaune, tel qu'il était avant la fusion.

En élevant graduellement la température du soufre, on reconnait qu'entre 140 et 150° il prend une teinte d'un jaune foncé, à 190° une teinte orangée, et que sa consistance est devenue visqueuse ; à 260°, il devient brun : à cette température, sa viscosité est telle, que le ballon dans lequel s'est opérée la fusion peut être renversé sans que le soufre s'écoule.

En continuant à élever la température, on voit le soufre reprendre quelque fluidité. Si, à ce moment, on le refroidit brusquement en le versant dans l'eau froide, il reste pâteux, transparent, conserve sa couleur brune et prend une élasticité comparable à celle du caoutchouc et qui permet de l'étirer en longs fils. Il faut un certain temps pour que le soufre mou reprenne sa couleur jaune et sa dureté primitives.

Le soufre mou possède une capacité calorifique plus grande que celle du soufre ordinaire. Lorsqu'on le porte à 100°, il revient beaucoup plus rapidement à son état normal que lorsqu'on l'abandonne à lui-même à la température ordinaire, et dégage une certaine quantité de chaleur en changeant de chaleur spécifique. (M. Regnault.)

Ainsi, quand on porte du soufre mou dans une étuve maintenue à 98°, un thermomètre dont le réservoir est enveloppé par ce soufre s'élève bientôt jusqu'à 110°. Il reste stationnaire pendant deux à trois minutes et redescend ensuite à 98°.

On peut aussi rendre évidente la chaleur latente du soufre mou en le plongeant dans de l'eau dont la température est un peu inférieure à 100°. La chaleur qu'abandonne le soufre devient bientôt assez grande pour faire entrer l'eau en pleine ébullition.

Le soufre retiré de certaines combinaisons peut se présenter à l'état solide ou à l'état mou ; l'eau régale sépare du sulfure de cuivre du soufre mou de couleur citrine. (M. Selmi.)

Le soufre cristallise facilement et présente la propriété singulière d'affecter deux formes incompatibles, phénomène que l'on désigne sous le nom de *dimorphisme*. L'une de ces formes est l'octaèdre droit et allongé à base rhomboïdale ; elle appartient au quatrième système cristallin ; l'autre est le prisme oblique à base rhomboïdale, et rentre dans le cinquième système cristallin. (M. Mitscherlich.)

On obtient le soufre sous la première de ces formes, c'est-à-dire en octaèdres allongés, en le dissolvant dans certains liquides, et particulièrement dans le sulfure de carbone, et laissant la dissolution s'évaporer lentement.

Elle dépose alors des cristaux octaédriques transparents inaltérables à l'air, entièrement semblables à ceux qu'on rencontre dans la nature. Mais lorsqu'on fait fondre le soufre et qu'on le laisse refroidir lentemement, il cristallise en longues aiguilles prismatiques, dont la forme est incompatible avec celle du soufre que l'on a fait cristalliser, à la température ordinaire, dans un dissolvant. Ces cristaux, conservés pendant quelque temps, se modifient spontanément, perdent leur transparence, deviennent très-friables, et se changent en une multitude de petits octaèdres allongés qui appartiennent au quatrième système cristallin et ne diffèrent que par leur opacité des cristaux de soufre natif.

Cette propriété explique l'opacité que présente toujours le soufre après sa fusion et son refroidissement.

Le soufre possède une grande affinité pour l'oxygène. Il brûle dans ce gaz ou dans l'air à une température d'environ 250°, en produisant une belle flamme bleue et une odeur piquante, caractéristique, qui est celle des allumettes qu'on enflamme. Le produit de cette combustion est l'acide sulfureux, qui se trouve toujours mêlé d'une très-petite quantité d'acide sulfurique.

Le soufre brûle avec vivacité, lorsque, après l'avoir enflammé, on le porte dans un grand flacon rempli d'oxygène.

Il se combine directement avec l'hydrogène sous l'influence de la chaleur pour former un acide connu sous le nom d'*acide sulfhydrique* ; mais ce n'est jamais ainsi qu'on obtient cet acide,

car le soufre et l'hydrogène ne s'unissent facilement qu'à l'état naissant, c'est-à-dire au moment où ils sortent d'une combinaison.

Le soufre s'unit aussi au chlore, au brôme, à l'iode et à la plupart des métaux. Quelques métaux, comme le fer, le cuivre, l'argent, peuvent même s'enflammer dans la vapeur de soufre, et brûler avec autant de vivacité que dans l'oxygène ou dans le chlore ; il en est de même du phosphore, de l'arsenic et du charbon. Le produit qui se forme dans cette dernière circonstance est du *sulfure de carbone*, qu'on désigne aussi sous le nom d'*acide sulfo-carbonique*, pour rappeler les analogies chimiques qu'il présente avec l'acide carbonique :

$$C + O^2 = CO^2 \qquad C + S^2 = CS^2.$$

Extraction du soufre. — Le soufre employé dans l'industrie est extrait ordinairement de terrains volcaniques appelés *solfatares*, qui le contiennent à l'état natif.

Le soufre est tiré en grande partie de la Sicile, qui produit annuellement environ 50 millions de kilogrammes de soufre. Les minerais de Sicile sont fort riches, et renferment de 30 à 50 pour 100 de soufre.

On extrait le soufre par distillation, ou par simple liquation, lorsque la mine est très-riche.

Le soufre a besoin, pour être purifié complétement, de deux distillations successives.

En général, la première se fait à la solfatare dans des appareils grossiers de terre cuite. A, A représentent les appareils de distillation, et B, B les vases dans lesquels le soufre vient se

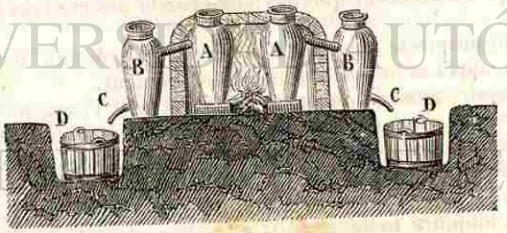

Fig. 57.

condenser (*fig.* 58). La seconde distillation s'exécute avec plus de soin, dans les lieux mêmes de consommation, au moyen d'un cylindre ou d'une cornue de fonte qui communique avec une chambre de maçonnerie où le soufre vient se condenser. Lors-

que la distillation est conduite lentement et que les parois de la chambre ne s'échauffent pas jusqu'à 110°, il se condense, dans la chambre, du soufre en poudre très-fine qui porte le nom de *fleur de soufre* ; si la distillation est menée rapidement, le soufre entre en fusion : on peut le couler dans des moules de bois de forme conique, et obtenir ainsi le *soufre en canons* (*fig.* 59). B représente une chaudière dans laquelle le soufre est sou-

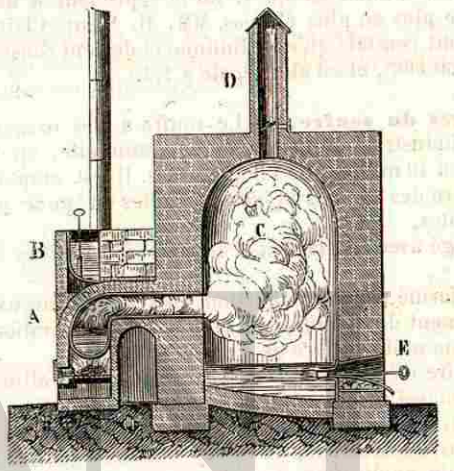

Fig. 58.

mis à une première fusion ; A est la cornue de distillation, C la chambre de condensation, D la cheminée qui laisse perdre le gaz, E l'ouverture par laquelle le soufre s'écoule.

La fleur de soufre contient constamment de l'acide sulfureux et souvent de l'acide sulfurique ; elle rougit la teinture de tournesol : pour la purifier, on doit la laver à l'eau chaude, et la sécher ensuite à une douce chaleur.

On retire aussi par la distillation le soufre de certains sulfures, et particulièrement du bisulfure de fer (pyrite martiale), à l'aide d'un procédé usité depuis longtemps en Saxe et en Hongrie, et qui a été introduit en France par M. Dartigues.

La distillation se fait dans des tuyaux de terre réfractaire ou de fonte, maçonnés horizontalement dans des *fourneaux de galères*. Le soufre est condensé dans un récipient de fonte recouvert d'une lame de plomb.

Lorsqu'on veut obtenir du soufre très-pur dans les laboratoires, on soumet le soufre du commerce, et de préférence le

soufre en canon, à l'action de la chaleur dans une cornue de verre qu'on met en communication avec un récipient également de verre. Cette distillation ne présente aucune difficulté, et fournit du soufre très-pur.

Densité de vapeurs du soufre. — Le soufre en vapeurs présente une particularité très-remarquable. Sa densité prise à 500° par M. Dumas est 6,654. En la reprenant à des températures de plus en plus élevées, MM. H. Sainte-Claire-Deville et Troost ont constaté qu'elle diminue et devient constante à partir d'environ 860°, et est alors égale à 2,2.

Usages du soufre. — Le soufre a des usages nombreux dans l'industrie; sa consommation annuelle, en France, est d'environ 40 millions de kilogrammes. Il est employé souvent pour faire des moules et des médailles ou pour prendre des empreintes.

Mélangé avec le charbon et le nitre, il constitue la poudre à tirer.

Transformé par la combustion en acide sulfureux, il sert au blanchiment de la laine et de la soie, à la préparation de l'acide sulfurique et du sulfure de carbone.

Le soufre est employé dans la fabrication des allumettes.

Il est classé enfin parmi les agents thérapeutiques; on l'applique en médecine au traitement des maladies de la peau.

La fleur de soufre a, dans ces derniers temps, trouvé une importante application dans le *soufrage* des vignes, destiné à détruire l'*oïdium*.

COMBINAISONS DU SOUFRE AVEC L'OXYGÈNE.

Les seules combinaisons connues du soufre avec l'oxygène ont été pendant longtemps l'acide sulfureux SO^2 et l'acide sulfurique SO^3.

(*) Plus tard, on découvrit deux nouveaux acides oxygénés du soufre : l'un, moins oxygéné que l'acide sulfureux, fut nommé acide hyposulfureux S^2O^2; l'autre, moins oxygéné que l'acide sulfurique, fut appelé acide hyposulfurique S^2O^5. Les règles de la nomenclature suffisaient alors pour désigner ces quatre acides; mais de nouveaux composés, également formés de soufre et d'oxygène, ont été trouvés récemment; il a fallu leur donner des dénominations particulières. Ces nouveaux acides peuvent être placés à côté de l'acide hyposulfurique S^2O^6; ils contiennent tous le même nombre d'équivalents d'oxygène, tandis que les équivalents du soufre augmentent comme les nombres 3, 4 et 5.

On a proposé de désigner cette série sous le nom de *série thionique*, de θεῖον, soufre; elle comprend quatre acides, savoir :

L'acide dithionique,	S^2O^5	acide hyposulfurique de Gay-Lussac et Welter.
L'acide trithionique,	S^3O^5	acide sulfhyposulfurique de M. Langlois.
L'acide tétrathionique,	S^4O^5	acide hyposulfurique bisulfuré de MM. Fordos et Gélis.
L'acide pentathionique,	S^5O^5	acide découvert récemment par MM. Fordos et Gélis.

Nous ne parlerons ici que de l'acide sulfureux et de l'acide sulfurique, qui sont les plus importants des acides du soufre et les seuls utilisés dans l'industrie.

ACIDE SULFUREUX. SO^2.

Équivalent = 400 ou 32.

L'acide sulfureux est le composé oxygéné du soufre que l'on produit avec le plus de facilité.

Cet acide peut exister sous les trois états, gazeux, liquide et solide.

Propriétés de l'acide sulfureux gazeux. — L'acide sulfureux gazeux est incolore, impropre à la respiration et à la combustion; sa saveur est acide et désagréable; son odeur irritante et caractéristique est celle que répand le soufre en brûlant. Cet acide agit sur les poumons et excite la toux. Il rougit d'abord la teinture de tournesol et la décolore ensuite. Sa densité est de 2,234.

Il se liquéfie par un froid de — 15°. M. Faraday l'a obtenu à l'état solide en le soumettant à la double influence d'un froid très-vif et d'une forte pression.

Le gaz sulfureux est impropre à la combustion; en jetant du soufre dans une cheminée dont la suie est enflammée, on détermine la combustion du soufre, qui, se transformant en acide sulfureux, absorbe l'oxygène de l'air et éteint rapidement le feu, si l'on a soin d'empêcher l'accès de l'air en fermant l'ouverture de la cheminée.

L'oxygène sec n'agit pas à froid sur l'acide sulfureux; sous l'influence de la mousse de platine et de la chaleur, il le transforme en acide sulfurique anhydre. L'hydrogène et le carbone décomposent l'acide sulfureux à une température élevée, et se combinent à la fois avec l'oxygène et le soufre contenus dans cet acide.

Lorsqu'on expose à la radiation solaire un mélange de chlore

sec et d'acide sulfureux, on obtient un nouveau corps appelé *acide chlorosulfurique* (SO^2Cl), dont on doit la découverte à M. Regnault.

Ce corps est liquide et entre en ébullition à 70°; il est décomposé par l'eau ou par les bases en acide sulfurique et en acide chlorhydrique : $SO^2Cl + HO = SO^3 + HCl$.

Le chlore humide agit aussi sur l'acide sulfureux et le transforme en acide sulfurique : $SO^2 + HO + Cl = SO^3 + HCl$.

L'acide sulfhydrique décompose l'acide sulfureux à la température ordinaire et sous l'influence de l'humidité, en produisant de l'eau et du soufre : $2HS + SO^2 = 2HO + S^3$.

L'acide azotique agit vivement sur l'acide sulfureux, même à la température ordinaire, et le transforme en acide sulfurique; il se dégage du deutoxyde d'azote ou de l'acide hypo-azotique :

$$3SO^2 + AzO^5,HO = 3SO^3,HO + AzO^2.$$
$$SO^2 + AzO^5,HO = SO^3,HO + AzO^4.$$

Cette réaction est utilisée dans la préparation en grand de l'acide sulfurique.

L'acide sulfureux est soluble dans l'eau ; il peut former un hydrate cristallin qui se dépose lorsqu'on fait arriver du gaz sulfureux humide dans un vase refroidi à — 10°. On a obtenu récemment d'autres combinaisons cristallisées d'acide sulfureux et d'eau.

L'eau dissout environ 50 fois son volume d'acide sulfureux à la température de 20° et sous la pression de $0^m,76$.

La dissolution d'acide sulfurique présente toutes les propriétés chimiques du gaz sulfureux. Elle se comporte comme un acide énergique, et peut même dissoudre plusieurs métaux en dégageant de l'hydrogène. On doit la conserver à l'abri du contact de l'air, parce que l'acide sulfureux absorbe rapidement l'oxygène et se transforme en acide sulfurique.

L'acide sulfureux a la propriété de décolorer la plupart des matières colorantes organiques : ainsi, des violettes que l'on plonge dans une dissolution d'acide sulfureux deviennent en peu de temps complétement blanches. Cet acide, en blanchissant les matières colorantes, ne les détruit pas; lorsqu'on plonge les violettes décolorées par l'acide sulfureux dans une liqueur alcaline, l'acide sulfureux se trouvant neutralisé par la base, les violettes se colorent en vert : cette couleur verte provient de la réaction de la liqueur alcaline sur la couleur bleue de la violette qui s'est régénérée. Les roses sont aussi décolorées par l'acide sulfureux : elles reprennent une couleur d'un rouge carmin quand on les plonge dans de l'acide sulfurique étendu d'eau.

La propriété que présente l'acide sulfureux d'agir sur certaines matières colorantes est utilisée dans le blanchiment de la soie et de la laine : ces substances ne peuvent être blanchies par le chlore, qui leur communiquerait une teinte jaunâtre.

(*) L'acide sulfureux réagit sur l'acide hypo-azotique et forme un composé solide cristallisant en prismes droits rectangulaires à quatre pans que nous nommerons *acide azotosulfurique*. Ce corps a été examiné récemment avec le plus grand soin par M. de la Provostaye, qui en a fixé les principales propriétés et la composition.

L'acide azotosulfurique a pour formule S^2AzO^9; on peut l'obtenir facilement en faisant réagir dans un tube de verre fermé aux deux bouts un mélange d'acide sulfureux liquide et d'acide hypo-azotique. Il se dépose bientôt dans le tube des cristaux d'acide azotosulfurique, et il se forme en outre un liquide bleu dont la nature n'a pas été déterminée.

(*) L'acide azotosulfurique se produit encore, selon Gay-Lussac, en mettant en contact de l'acide sulfurique monohydraté et de l'acide hypo-azotique :

$$2AzO^4 + 2(SO^3,HO) = AzO^5,2HO + S^2AzO^9.$$

L'acide azotosulfurique est décomposé par l'eau en produisant de l'acide sulfurique et des vapeurs nitreuses qui se dégagent. On peut le chauffer sans le décomposer; il entre en fusion à 230°, et produit un liquide jaune qui se prend en une masse soyeuse par le refroidissement, et se volatilise à une température plus élevée.

(*) Plusieurs hypothèses ont été émises sur la constitution de l'acide azotosulfurique. On peut, en effet, représenter sa composition de différentes manières :

$$S^2AzO^9 \begin{cases} 2SO^2 + AzO^5. \\ 2SO^3 + AzO^3. \\ S3O^5 + AzO^4. \end{cases}$$

Comme il nous paraît impossible de décider actuellement quel est le groupement moléculaire de l'acide azotosulfurique, nous représenterons ce composé par la formule S^2AzO^9, qui indique seulement les rapports des éléments constituant la combinaison.

L'acide azotosulfurique se formant quelquefois dans l'intérieur des chambres de plomb où se fabrique l'acide sulfurique, on lui a donné le nom de *cristaux des chambres de plomb*.

On attribuait autrefois un rôle important à ces cristaux dans la théorie de la fabrication de l'acide sulfurique; mais il est dé-

montré aujourd'hui que l'acide azotosulfurique ne se forme qu'accidentellement dans les chambres de plomb, lorsque l'eau ne s'y trouve pas en quantité suffisante.

Propriétés de l'acide sulfureux liquide. — Cet acide est incolore, très-fluide, très-volatil ; il entre en ébullition à — 10°. Sa densité est 1,45. En s'évaporant subitement, il produit un froid assez considérable pour solidifier le mercure et liquéfier quelques gaz, comme le chlore, l'ammoniaque, etc. L'acide sulfureux évaporé dans le vide produit un froid qui peut descendre jusqu'à — 68°. Dans cette expérience, une partie de l'acide sulfureux se solidifie. (M. Bussy.)

Il se congèle lorsqu'on l'expose au froid produit par le mélange d'éther et d'acide carbonique solide. (M. Faraday.)

L'acide sulfureux liquide, projeté dans une capsule de platine chauffée au rouge, ne disparaît pas subitement, et il se conserve pendant longtemps à l'état liquide, en affectant une forme sphéroïdale.

Cette expérience constitue ce qu'on a appelé la *caléfaction de l'acide sulfureux*, et a donné lieu à des travaux intéressants que l'on doit à M. Boutigny ; l'acide sulfureux, jeté sur une plaque métallique rouge, se maintient à une température inférieure à celle qui représente son point d'ébullition, par conséquent au-dessous de — 10°. Aussi, lorsqu'on le met, dans cet état, en contact avec l'eau, ce dernier liquide se congèle aussitôt. L'expérience se fait ordinairement dans une petite capsule de platine que l'on porte au rouge en la plaçant dans le moufle d'un fourneau de coupelle. En y versant de l'acide sulfureux liquide et quelques gouttes d'eau, on retire aussitôt de la glace.

On remarquera tout ce qu'offre de curieux cette expérience qui donne pour résultat de la glace sortant d'un moufle chauffé au rouge.

(*) **Composition de l'acide sulfureux.** — Le soufre brûlé dans l'oxygène pur donne un volume d'acide sulfureux qui est sensiblement le même que celui de l'oxygène employé (*fig.* 60). Un volume d'acide sulfureux contient donc un volume d'oxygène.

Si l'on retranche de la densité de l'acide sulfureux la densité de l'oxygène, la différence est le poids du soufre contenu dans un volume d'acide sulfureux :

2,23400 = densité de l'acide sulfureux.
1,10563 = densité de l'oxygène.

1,12837 = soufre.

Le nombre 1,12837 représente sensiblement le sixième de la densité de la vapeur de soufre obtenue directement par M. Dumas ; un volume d'acide sulfureux contient donc un sixième de volume de vapeur de soufre.

La quantité d'acide sulfureux qui sature un équivalent de base est 400. Ce nombre se compose de 1 équivalent de soufre = 200, et de 2 équivalents d'oxygène = 200. La formule de l'acide sulfureux est SO^2, représentant 3 volumes formés de 2 volumes d'oxygène et d'un tiers de volume de vapeur de soufre.

Fig. 59.

Préparation de l'acide sulfureux gazeux. — Dans l'industrie, on produit toujours l'acide sulfureux en brûlant le soufre à l'air.

Dans les laboratoires, on prépare cet acide par différents procédés dont nous ferons connaître les principaux :

1° On chauffe dans un ballon de verre un mélange de 4 parties de soufre et de 5 parties de peroxyde de manganèse :

$$S + 2MnO^2 = SO^2 + 2MnO.$$

Il se forme ainsi du protoxyde de manganèse, de l'acide sulfureux et en même temps une petite quantité de sulfate de manganèse. (M. Berthier.)

2° On introduit dans un ballon de verre un mélange d'acide sulfurique et de charbon ou de sciure de bois, que l'on chauffe ensuite avec précaution : dans ce mode de préparation, on produit toujours de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone et des traces d'hydrogène carboné ; on ne peut donc employer cette méthode, d'ailleurs très-économique, que dans les cas où l'acide carbonique et l'oxyde de carbone ne nuisent pas.

Voici la formule qui représente cette réaction :

$$3(SO^3,HO) + 2C = CO^2 + CO + 3SO^2 + 3HO.$$

3° En chauffant, dans un petit ballon de verre, du cuivre, du mercure ou de l'argent avec de l'acide sulfurique concentré :

$$2(SO^3,HO) + Cu = CuO,SO^3 + 2HO + SO^2.$$

Préparation de l'acide sulfureux liquide. — L'acide sulfureux est un des gaz qui se liquéfient le plus facilement.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS
BIBLIOTECA FAC. DE MED. U.A.N.L.

Pour l'obtenir à l'état liquide, on attaque dans un ballon du cuivre par de l'acide sulfurique concentré, et l'on fait communiquer le tube de dégagement avec un tube condensateur plongé dans un mélange de glace pilée et de sel marin.

On voit se condenser bientôt un liquide incolore et très-mobile qui est l'acide sulfureux. Ce corps doit être conservé dans des tubes de verre fermés aux deux bouts.

Préparation de l'acide sulfureux en dissolution dans l'eau. — La dissolution d'acide sulfureux est souvent employée dans les laboratoires comme réactif. On l'obtient en faisant rendre le gaz sulfureux dans de l'eau distillée que l'on a purgée d'air par l'ébullition. L'acide sulfureux passe d'abord dans un premier flacon laveur qui retient l'acide sulfurique entraîné par le dégagement du gaz, qui se fait toujours rapidement, et se dissout ensuite dans les autres flacons (voyez la fig. 46, p. 119).

La dissolution d'acide sulfureux, étant altérée par l'oxygène de l'air, doit être mise dans un flacon qu'elle remplit entièrement.

Toutefois, la dissolution d'acide sulfureux contient presque toujours une petite quantité d'acide sulfurique, et même, d'après M. Jacquelain, des traces d'acide hyposulfurique.

Usages. — L'acide sulfureux est employé dans la fabrication de l'acide sulfurique, dans le blanchiment de la soie, de la laine, etc., et pour enlever les taches de fruits ou de vin sur les vêtements. Introduit dans les tonneaux, il prévient la fermentation du vin et des boissons alcooliques.

Il sert aussi, en médecine, dans le traitement des maladies de la peau.

ACIDE SULFURIQUE.

L'acide sulfurique occupe un rang des plus importants parmi les produits employés dans l'industrie.

Cet acide peut être étudié sous plusieurs états différents :

Acide sulfurique anhydre.....	$= SO^3$.
Acide de Nordhausen.....	$= (SO^3)^2,HO$.
Acide monohydraté du commerce.	$= SO^3,HO$.
Autres hydrates.....	$= SO^3,2HO$.
	$= SO^3,3HO$.

ACIDE SULFURIQUE ANHYDRE. SO^3.

Equiv. = 500 ou 40.

L'acide sulfurique anhydre est solide à la température ordinaire et se présente en houppes blanches et soyeuses comme

l'amiante. On peut le comprimer entre les doigts sans qu'il les brûle. Sa densité, d'après M. Bussy, est 1,97. Il entre en fusion à 20°, et se volatilise à une température qui ne dépasse point 30°. Le point d'ébullition de l'acide sulfurique anhydre étant très-rapproché de son point de fusion, il arrive quelquefois qu'en chauffant rapidement l'acide sulfurique pour le faire fondre, on le fait passer aussitôt à l'état de vapeur ; il peut se produire alors une sorte de détonation.

(*) La densité de vapeur de l'acide sulfurique anhydre est 2,773. (M. Mitscherlich.)

(*) L'acide sulfurique anhydre a la propriété de dissoudre le soufre, et produit alors des composés qui, selon la proportion de soufre, peuvent être bruns, verts ou bleus.

Soumis à l'influence d'une chaleur rouge, l'acide sulfurique anhydre se décompose en acide sulfureux et en oxygène.

L'acide sulfurique anhydre possède une grande affinité pour l'eau ; mis en contact avec ce liquide, il s'hydrate en faisant entendre un bruit semblable à celui que produit le fer rouge plongé dans l'eau. C'est à cause de cette grande affinité pour l'eau qu'il brûle et noircit la plupart des matières organiques. Exposé à l'air, il répand des vapeurs blanches très-épaisses, et attire rapidement l'humidité.

(*) L'acide sulfurique anhydre est formé, en centièmes, de :

Soufre.....	=	40,00
Oxygène.....	=	60,00
		100,00

Préparation de l'acide sulfurique anhydre. — On peut,

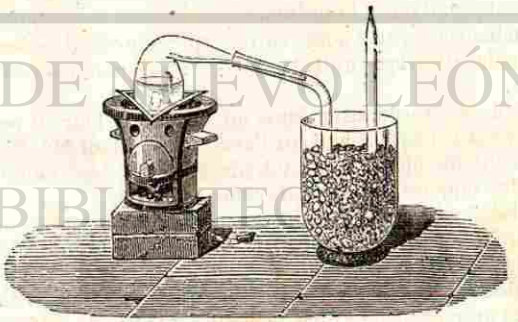

Fig. 60.

comme on l'a vu précédemment, préparer l'acide sulfurique

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS
FAC. DE MED. U.A.N.L.

Pour l'obtenir à l'état liquide, on attaque dans un ballon du cuivre par de l'acide sulfurique concentré, et l'on fait communiquer le tube de dégagement avec un tube condensateur plongé dans un mélange de glace pilée et de sel marin.

On voit se condenser bientôt un liquide incolore et très-mobile qui est l'acide sulfureux. Ce corps doit être conservé dans des tubes de verre fermés aux deux bouts.

Préparation de l'acide sulfureux en dissolution dans l'eau. — La dissolution d'acide sulfureux est souvent employée dans les laboratoires comme réactif. On l'obtient en faisant rendre le gaz sulfureux dans de l'eau distillée que l'on a purgée d'air par l'ébullition. L'acide sulfureux passe d'abord dans un premier flacon laveur qui retient l'acide sulfurique entraîné par le dégagement du gaz, qui se fait toujours rapidement, et se dissout ensuite dans les autres flacons (voyez la fig. 46, p. 119).

La dissolution d'acide sulfureux, étant altérée par l'oxygène de l'air, doit être mise dans un flacon qu'elle remplit entièrement.

Toutefois, la dissolution d'acide sulfureux contient presque toujours une petite quantité d'acide sulfurique, et même, d'après M. Jacquelain, des traces d'acide hyposulfurique.

Usages. — L'acide sulfureux est employé dans la fabrication de l'acide sulfurique, dans le blanchiment de la soie, de la laine, etc., et pour enlever les taches de fruits ou de vin sur les vêtements. Introduit dans les tonneaux, il prévient la fermentation du vin et des boissons alcooliques.

Il sert aussi, en médecine, dans le traitement des maladies de la peau.

ACIDE SULFURIQUE.

L'acide sulfurique occupe un rang des plus importants parmi les produits employés dans l'industrie.

Cet acide peut être étudié sous plusieurs états différents :

Acide sulfurique anhydre.....	$= SO^3$.
Acide de Nordhausen.....	$= (SO^3)^2,HO$.
Acide monohydraté du commerce.	$= SO^3,HO$.
Autres hydrates.....	$= SO^3,2HO$.
	$= SO^3,3HO$.

ACIDE SULFURIQUE ANHYDRE. SO^3.

Equiv. = 500 ou 40.

L'acide sulfurique anhydre est solide à la température ordinaire et se présente en houppes blanches et soyeuses comme

l'amiante. On peut le comprimer entre les doigts sans qu'il les brûle. Sa densité, d'après M. Bussy, est 1,97. Il entre en fusion à 20°, et se volatilise à une température qui ne dépasse point 30°. Le point d'ébullition de l'acide sulfurique anhydre étant très-rapproché de son point de fusion, il arrive quelquefois qu'en chauffant rapidement l'acide sulfurique pour le faire fondre, on le fait passer aussitôt à l'état de vapeur ; il peut se produire alors une sorte de détonation.

(*) La densité de vapeur de l'acide sulfurique anhydre est 2,773. (M. Mitscherlich.)

(*) L'acide sulfurique anhydre a la propriété de dissoudre le soufre, et produit alors des composés qui, selon la proportion de soufre, peuvent être bruns, verts ou bleus.

Soumis à l'influence d'une chaleur rouge, l'acide sulfurique anhydre se décompose en acide sulfureux et en oxygène.

L'acide sulfurique anhydre possède une grande affinité pour l'eau ; mis en contact avec ce liquide, il s'hydrate en faisant entendre un bruit semblable à celui que produit le fer rouge plongé dans l'eau. C'est à cause de cette grande affinité pour l'eau qu'il brûle et noircit la plupart des matières organiques. Exposé à l'air, il répand des vapeurs blanches très-épaisses, et attire rapidement l'humidité.

(*) L'acide sulfurique anhydre est formé, en centièmes, de :

Soufre.....	=	40,00
Oxygène.....	=	60,00
		100,00

Préparation de l'acide sulfurique anhydre. — On peut,

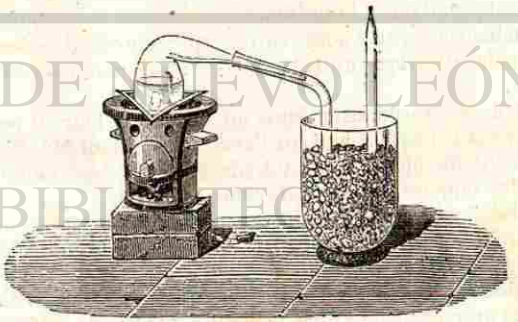

Fig. 60.

comme on l'a vu précédemment, préparer l'acide sulfurique

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS
FAC. DE MED. U.A.N.L.

anhydre en faisant passer, sur de la mousse de platine légèrement chauffée, un mélange d'acide sulfureux et d'oxygène ; mais on obtient ordinairement l'acide sulfurique anhydre en distillant, à une température de 150 à 200°, l'acide de Nordhausen, qui peut donner ainsi le quart de son poids d'acide sulfurique anhydre (*fig.* 61).

Le récipient doit être maintenu à une température qui ne dépasse pas 10° ; il faut éviter, dans l'appareil de distillation, l'emploi des bouchons et du lut, qui seraient détruits par les vapeurs acides.

On peut aussi préparer l'acide sulfurique anhydre en distillant l'acide sulfurique ordinaire sur de l'acide phosphorique anhydre. (M. Barreswil.)

L'acide sulfurique anhydre se forme encore dans la distillation du bisulfate de potasse ou de quelques sulfates anhydres qui sont décomposables à une température peu élevée.

$$NaO^2(SO^3) = NaO,SO^3 + SO^3.$$

ACIDE SULFURIQUE DE NORDHAUSEN $(SO^3)^2,HO$.

On peut considérer l'acide de Nordhausen comme une dissolution d'acide sulfurique anhydre dans l'acide monohydraté, ou comme une combinaison de deux équivalents d'acide anhydre avec un seul équivalent d'eau.

Propriétés. — L'acide de Nordhausen est liquide, ordinairement coloré en brun ; cette couleur est étrangère à sa constitution et paraît due à la présence de matières organiques qui ont été carbonisées par l'acide sulfurique : en effet, la dissolution de l'acide sulfurique anhydre dans l'acide monohydraté est incolore.

L'acide de Nordhausen fume au contact de l'air. Il peut cristalliser par le froid. Il agit sur l'eau avec d'autant plus d'énergie, qu'il contient plus d'acide anhydre. Chauffé légèrement, il dégage des vapeurs d'acide sulfurique anhydre.

(*) Il dissout le soufre en prenant les diverses teintes que nous avons indiquées en parlant de la dissolution du soufre dans l'acide sulfurique anhydre.

L'acide sulfurique de Nordhausen a la propriété de dissoudre l'indigo avec beaucoup plus de facilité que l'acide sulfurique ordinaire : aussi, dans la teinture en bleu, l'emploie-t-on de préférence pour dissoudre cette matière colorante. Il a, de plus, sur l'acide sulfurique ordinaire, l'avantage de ne contenir jamais

d'acide azotique, qui agit sur l'indigo et le détruit rapidement en le transformant en une substance jaune.

Préparation.—On prépare l'acide de Nordhausen en distillant du sulfate de protoxyde de fer, qui a pour formule $FeO,SO^3,7HO$. Ce sel est d'abord desséché et décomposé ensuite par la distillation au rouge dans des cornues de terre réfractaire disposées sur plusieurs rangs dans un même fourneau et communiquant avec

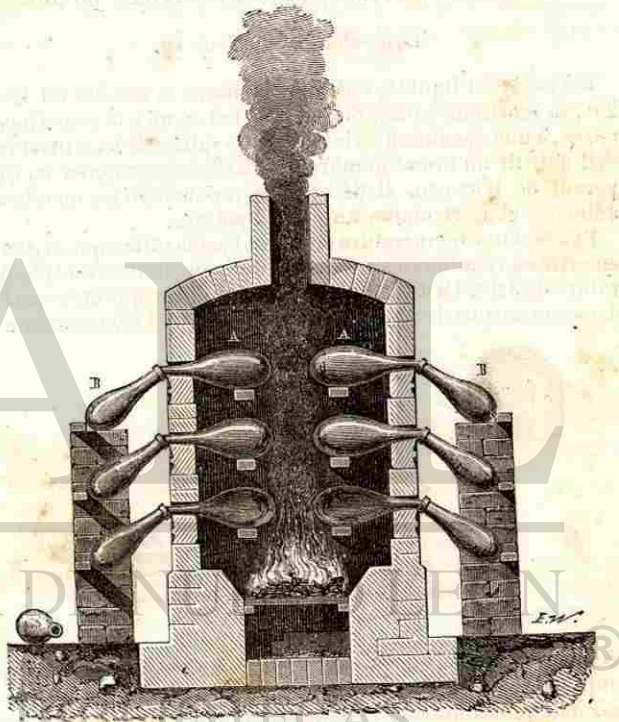

Fig. 61.

des récipients dont la forme est à peu près la même que celle des cornues (*fig.* 62).

La formule suivante représente la réaction :

$$2(FeO,SO^3) = SO^2 + SO^3 + Fe^2O^3.$$

Si le sulfate de fer était entièrement sec, il devrait donc donner

de l'acide sulfurique anhydre; mais, comme il retient toujours une certaine quantité d'eau, cette eau se retrouve dans les produits de la distillation. Le résidu de cette opération est du peroxyde de fer Fe^2O^3 (*colcothar*, rouge d'Angleterre).

L'acide de Nordhausen renferme en moyenne deux parties d'acide ordinaire pour une partie d'acide anhydre.

ACIDE SULFURIQUE ORDINAIRE OU ACIDE ANGLAIS. SO^3,HO.

Équivalent = 612,5 ou 49.

Cet acide est liquide, incolore, inodore; sa densité est 1,842 à 20°; sa consistance oléagineuse lui a fait donner le nom d'*huile de vitriol*, à une époque où on le retirait du sulfate de fer (vitriol vert).

Il détruit un grand nombre de matières organiques en s'emparant de leur eau. Il décompose rapidement les membranes animales et agit comme un violent poison.

Exposé à une température de — 34°, l'acide sulfurique cristallise en prismes réguliers à six pans; il entre en ébullition à la température de 325°. La distillation de l'acide sulfurique doit être faite dans une cornue de verre *c* (*fig.* 63), dont le col s'engage dans un

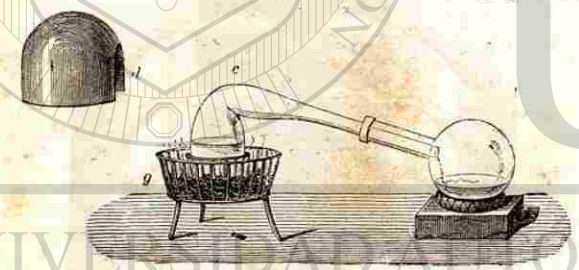

Fig. 62.

récipient *b* qui ne porte pas de bouchon et qu'on ne doit pas tenir plongé dans l'eau froide; le contact de l'air extérieur le refroidit suffisamment. Cette distillation est dangereuse à cause des soubresauts qui l'accompagnent presque toujours, et qui peuvent briser la cornue. Gay-Lussac a proposé d'éviter les soubresauts en mettant dans l'acide des fils de platine qui régularisent l'ébullition.

Toutefois, il vaut mieux opérer la distillation en chauffant latéralement la cornue à une petite distance du niveau de l'acide.

Pour rectifier l'acide sulfurique avec facilité, M. Lemercier a proposé l'emploi d'une grille *g* représentée figure 63, qui permet

de chauffer latéralement et d'une manière égale la cornue qui contient l'acide sulfurique; le capuchon de tôle *d* sert à régulariser la chaleur et préserve la cornue des courants d'air froid.

Les vapeurs d'acide sulfurique sont décomposées par une chaleur rouge et donnent naissance à de l'acide sulfureux, de l'eau et de l'oxygène.

Les métalloïdes exercent peu d'action sur l'acide sulfurique : le charbon le transforme cependant en acide sulfureux en passant lui-même à l'état d'acide carbonique et d'oxyde de carbone. Le soufre, chauffé avec l'acide sulfurique, produit de l'eau et de l'acide sulfureux : $S+2(SO^3,HO)=3SO^2+2HO$.

L'acide sulfurique, exposé à l'air, prend une teinte brune, due à la présence de quelques poussières organiques qui se sont carbonisées; on décolore cet acide en le faisant chauffer légèrement; le charbon disparaît, et il se forme de l'acide sulfureux et de l'acide carbonique, qui se dégagent.

Un grand nombre de métaux sont attaqués par l'acide sulfurique.

Quelques-uns, comme le zinc, mis en contact avec l'acide sulfurique très-étendu, décomposent l'eau pour former des sulfates en dégageant de l'hydrogène :

$$Zn + SO^3,HO = ZnO,SO^3 + H.$$

D'autres métaux, comme le plomb, le cuivre, le mercure et l'argent, décomposent l'acide sulfurique sous l'influence de la chaleur et le transforment en acide sulfureux, pour former des sulfates avec l'acide non décomposé :

$$Cu + 2(SO^3,HO) = CuO,SO^3 + 2HO + SO^2.$$

Action de l'eau sur l'acide sulfurique monohydraté. — L'acide sulfurique monohydraté possède une grande affinité pour l'eau. On constate cette affinité soit directement, en mêlant l'acide avec l'eau, soit en faisant réagir l'acide sulfurique sur des matières organiques.

Lorsqu'on plonge du bois dans l'acide sulfurique monohydraté, on le voit noircir aussitôt; une partie de l'hydrogène et de l'oxygène de la matière organique se combinent pour former de l'eau. On avait cru pendant longtemps que le corps noir qui se forme à la surface du bois plongé dans l'acide sulfurique concentré était du charbon; il est démontré aujourd'hui que cette substance contient, il est vrai, moins d'oxygène et d'hydrogène que le bois, mais n'est pas du charbon.

L'acide sulfurique, exposé à l'air humide, augmente considérablement de volume et absorbe jusqu'à 15 fois son poids d'eau;

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS
BIBLIOTECA UNIVERSITARIA "ALFONSO REYES"
FAC. DE MED. U.A.N.L.

l'acide sulfurique, mêlé avec l'eau, produit une élévation de température qui peut quelquefois dépasser 100°. La chaleur produite atteint son maximum quand on mélange 500 grammes d'acide sulfurique avec 150 grammes d'eau.

L'acide sulfurique, mélangé avec de la neige, donne de la chaleur ou du froid, selon les proportions d'acide et de neige employées. L'acide, en se combinant avec l'eau, dégage de la chaleur; la neige, au contraire, en absorbe pour passer à l'état liquide. Suivant que l'un ou l'autre de ces deux effets est prédominant, il y a élévation ou abaissement de température. Ainsi, 4 parties d'acide sulfurique et une partie de neige produisent de la chaleur, et 4 parties de neige et 1 partie d'acide donnent du froid.

(*) Lorsqu'on mélange l'acide sulfurique avec l'eau, on reconnaît qu'après le refroidissement de la liqueur le volume du mélange est moindre que la somme des volumes occupés par les deux liquides pris isolément. La contraction maximum est de 3 pour 100 du volume primitif : il se forme, dans ce cas, des hydrates à proportions définies, ayant pour formule $SO^3,2HO$ — $SO^3,3HO$, qui présentent peu de stabilité. Le premier de ces deux hydrates peut être obtenu cristallisé, en refroidissant un mélange d'un équivalent d'eau et d'un équivalent d'acide monohydraté.

Plusieurs chimistes admettent un quatrième hydrate $2SO^3,HO$, qui composerait la majeure partie de l'acide de Nordhausen.

(*) **Composition.** — On détermine la composition de l'acide sulfurique en soumettant un poids connu de soufre à l'action de l'acide azotique bouillant, qui le transforme en acide sulfurique. On ajoute dans la liqueur un poids également connu d'oxyde de plomb; on calcine pour chasser l'excès d'acide azotique, et il reste un mélange de sulfate de plomb, qui est un sel anhydre, et d'oxyde de plomb, qui a dû être employé en excès.

La différence entre le poids de ce mélange et celui du soufre et de l'oxyde de plomb donne la quantité d'oxygène qui s'est combinée avec le soufre pour former l'acide sulfurique.

On trouve ainsi que 100 parties d'acide sulfurique supposé anhydre sont formées de :

40,00 soufre;
60,00 oxygène.
100,00

Ce qui correspond à :

200,00 = 1 équivalent de soufre;
300,00 = 3 équivalents d'oxygène.
500,00 = 1 équivalent d'acide sulfurique.

Ce résultat est confirmé par la décomposition de l'acide sulfurique anhydre par l'action de la chaleur en deux volumes d'acide sulfureux et un volume d'oxygène.

On détermine la quantité d'eau contenue dans l'acide sulfurique hydraté, en faisant chauffer un poids connu de cet acide avec un excès d'oxyde de plomb également connu. On calcine ce mélange, et la perte de poids qu'il éprouve fait connaître la quantité d'eau contenue dans l'acide hydraté.

On trouve ainsi que 612,5 d'acide monohydraté perdent exactement 112,5 d'eau, ou 18,3 pour 100, ce qui correspond à la formule SO^3,HO.

Fabrication de l'acide sulfurique. — La fabrication de l'acide sulfurique a atteint aujourd'hui un haut degré de perfection. La quantité d'acide produite avec un poids donné de soufre, dans les fabriques bien dirigées, se rapproche beaucoup dans la pratique de la quantité indiquée par la théorie. De plus, les frais de fabrication sont peu élevés lorsqu'ils se rapportent à une grande production et que les appareils ont été convenablement construits.

Pour rendre la théorie de la fabrication de l'acide sulfurique facile à comprendre, nous rappellerons les réactions suivantes :

1° L'acide sulfureux et l'acide azotique se décomposent réciproquement pour former de l'acide sulfurique et de l'acide hypo-azotique :

$$SO^2 + AzO^5,HO = SO^3,HO + AzO^4.$$

2° L'acide hypo-azotique, mis en présence de l'eau, se change en deutoxyde d'azote et en acide azotique :

$$3AzO^4 + 2HO = 3(AzO^5,HO) + AzO^2.$$

3° Le deutoxyde d'azote, en contact avec l'oxygène, se transforme en acide hypo-azotique :

$$AzO^2 + O^2 = AzO^4.$$

(*) Ces trois réactions fondamentales suffisent pour expliquer la formation de l'acide sulfurique et la régénération de l'acide azotique. Toutefois, nous indiquerons encore les suivantes qui offrent de l'intérêt :

(*) 4° L'acide hypo-azotique peut aussi réagir sur l'acide sulfurique, en donnant naissance à de l'acide azotique et à de l'acide azotosulfurique :

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS
BIBLIOTECA UNIVERSITARIA "ALFONSO REYES"
FAC. DE MED. U.A.N.L.

$$2AzO^4 + 2(SO^3,HO) = AzO^5,2HO + S^2AzO^9.$$

(*) 5° L'acide azotosulfurique se produit aussi, comme on l'a vu, par l'action de l'acide sulfureux sur l'acide hypo-azotique :

$$2SO^2 + 2AzO^4 = S^2AzO^9 + AzO^3.$$

(*) 6° L'acide azotosulfurique est décomposé par l'eau, et donne de l'acide sulfurique, de l'acide azotique et du deutoxyde d'azote :

$$3S^2AzO^9 + 7HO = 6(SO^3,HO) + AzO^5,HO + 2AzO^2.$$

La production de l'acide azotosulfurique (cristaux des chambres de plomb) ne doit se présenter que rarement dans la fabrication de l'acide sulfurique. En effet, la quantité de vapeur d'eau ou d'eau liquide est toujours beaucoup trop considérable pour qu'on puisse admettre l'existence de l'acide azotosulfurique dans les chambres où se produit l'acide sulfurique ; ce n'est que dans les tuyaux de communication qu'on rencontre l'acide azotosulfurique, lorsque l'eau qu'exige une bonne fabrication vient à manquer.

On peut rendre ce fait évident en faisant arriver dans un grand ballon dont les parois sont mouillées du deutoxyde d'azote et de l'acide sulfureux ; le deutoxyde d'azote se change au contact de l'air en acide hypo-azotique que l'eau transforme en acide azotique et en deutoxyde d'azote. L'acide azotique forme avec l'acide sulfureux de l'acide sulfurique et de l'acide hypo-azotique qui produisent de l'acide azotosulfurique ; on voit, en effet, les parois du ballon se recouvrir de cristaux blancs qui disparaissent quand on chauffe avec quelques charbons l'eau qui s'est rassemblée au fond du ballon, de sorte que la vapeur se répand dans tout l'intérieur.

La théorie de la fabrication de l'acide sulfurique peut être résumée ainsi :

C'est l'acide azotique qui transforme presque toujours l'acide sulfureux en acide sulfurique.

Après avoir oxydé l'acide sulfureux, l'acide azotique se change en deutoxyde d'azote ou en acide hypo-azotique, et ce dernier acide en présence de la vapeur d'eau donne du deutoxyde d'azote et de l'acide azotique, qui peut réagir sur une nouvelle quantité d'acide sulfureux, et produire de l'acide sulfurique. Le deutoxyde d'azote, mis en contact avec l'air, régénère aussitôt de l'acide hypo-azotique.

On voit donc qu'en faisant arriver d'une manière continue de l'acide sulfureux, de l'air et de l'eau, dans un appareil contenant une certaine quantité d'acide azotique, qui ne se renouvellerait pas, on pourrait former indéfiniment de l'acide sulfurique, s'il ne fallait, d'une part, tenir compte des pertes inévitables qu'entraîne toujours une opération en grand, et, de l'autre, donner un écoulement à l'azote provenant de l'air dont l'oxygène a été absorbé. Cet écoulement ne peut se faire sans que les composés oxygénés de l'azote s'échappent en partie de l'appareil.

On a commencé par fabriquer l'acide sulfurique dans des ballons de verre qui ont été remplacés ensuite par de vastes chambres de plomb, dont la capacité a été portée au delà de 3,000 mètres cubes.

On comprend l'utilité de vastes chambres de plomb pouvant contenir une grande quantité d'air. On a vu, en effet, par les formules précédentes, que l'air joue un grand rôle dans la production de l'acide sulfurique, en transformant le deutoxyde d'azote en acide hypo-azotique ; il est donc indispensable que la réaction chimique se produise en présence d'une masse d'air considérable.

(*) L'ancien procédé de fabrication de l'acide sulfurique consistait à introduire dans les chambres de plomb des mélanges de soufre et de nitre, qu'on faisait brûler en présence de la vapeur d'eau et de l'air ; il se formait de l'acide sulfureux, du deutoxyde d'azote et de l'acide hypo-azotique, et par suite de l'acide sulfurique.

(*) Dans quelques fabriques on faisait arriver dans la chambre de plomb, où le soufre était en pleine combustion, un mélange de deutoxyde d'azote et d'acide azoteux que l'on produisait en traitant l'amidon par l'acide azotique ; l'acide sulfureux était transformé en acide sulfurique aux dépens de l'air contenu dans la chambre. Mais lorsque le soufre était brûlé et que l'air était appauvri d'oxygène, on était obligé d'interrompre l'opération pour renouveler l'air et produire une nouvelle combustion ; de là des pertes nombreuses, qui accompagnent nécessairement les opérations intermittentes. Dans ce procédé, les chambres de plomb se détruisaient rapidement, parce qu'au commencement de la combustion il se produisait dans la masse de l'air une grande dilatation, et qu'à la fin l'air se raréfiait ; les feuilles de plomb se trouvaient soumises à des mouvements qui les déchiraient aux points d'attache.

Chaptal a donc introduit un perfectionnement très-important dans cette fabrication en remplaçant le *procédé intermittent* par un *procédé continu* dans lequel les chambres de plomb ne subissent plus aucune variation de pression et de température.

Dans le procédé actuellement en usage, l'acide sulfureux est

produit, en dehors des chambres de plomb, par la combustion du soufre à l'air.

L'acide azotique arrive d'une manière continue sur un appareil de grès placé dans l'intérieur des chambres, qui déverse l'acide sous forme de cascades afin de multiplier les surfaces.

La vapeur d'eau qui sert pendant la réaction, et qui détermine l'appel des gaz, est fournie par des générateurs.

L'air se renouvelle uniformément dans les chambres au moyen d'un tirage bien réglé, et apporte l'oxygène qui doit changer le deutoxyde d'azote en acide hypo-azotique.

La réaction des gaz se produit dans des chambres formées de feuilles de plomb fixées sur des charpentes. Ces feuilles sont soudées sans intermédiaire au moyen du *chalumeau aérhydrique*. On se sert du plomb, parce qu'il n'est pas attaqué par l'acide sulfurique étendu.

Pour multiplier autant que possible les contacts des gaz réagissants, on emploie ordinairement cinq chambres de plomb. Les deux premières portent le nom de *tambours en tête* ; les deux dernières sont appelées *tambours en queue*. La chambre du milieu, qui est la plus grande, peut avoir environ 1000 mètres cubes ; elle porte le nom de *grande chambre* : c'est là que se rend tout l'acide sulfurique formé (1).

Voici la description détaillée de l'appareil représenté figure 64 :

A A, foyers dans lesquels on brûle le soufre ; le fond de ces foyers est formé de plaques de fonte ou de tôle clouées à plats joints : ils sont surmontés de chaudières qui sont échauffées par la flamme du soufre, et qui donnent la quantité de vapeur d'eau nécessaire à la réaction. Un générateur supplémentaire B, chauffé par un foyer spécial, peut aussi fournir de la vapeur. M, première petite chambre de plomb appelée *petit tambour* ; L, *deuxième tambour*. C'est dans cette chambre que l'acide sulfureux provenant de la combustion du soufre se trouve en présence de l'acide azotique qui tombe en cascades sur des étagères de grès K : l'acide sulfurique produit, qui contient un grand excès d'acide azotique, s'écoule dans le premier tambour ; J est la grande chambre ; les jets de vapeur font tourbillonner les gaz et déterminent les réactions. L'excès de gaz passe par un gros tube dans un *troisième tambour* I, et se trouve de nouveau en présence d'un jet de vapeur, pour redescendre ensuite par le gros tube dans un réservoir, où se déposent les parties condensables. Un tuyau conduit enfin les gaz dans un *quatrième tambour* H.

(1) Une grande chambre de 1000 mètres cubes suppose un appareil de 1500 mètres cubes de capacité. Un pareil système permet une combustion de 1000 kilogrammes de soufre en vingt-quatre heures, et par conséquent une production de 3000 kilogrammes d'acide sulfurique.

On doit à Gay-Lussac, dans la fabrication de l'acide sulfurique, un important perfectionnement, qui permet de tirer parti d'une grande quantité de vapeurs nitreuses qui se perdaient généralement dans les opérations anciennes, et que l'on condense maintenant dans une sixième chambre E, appelée *chambre additionnelle*.

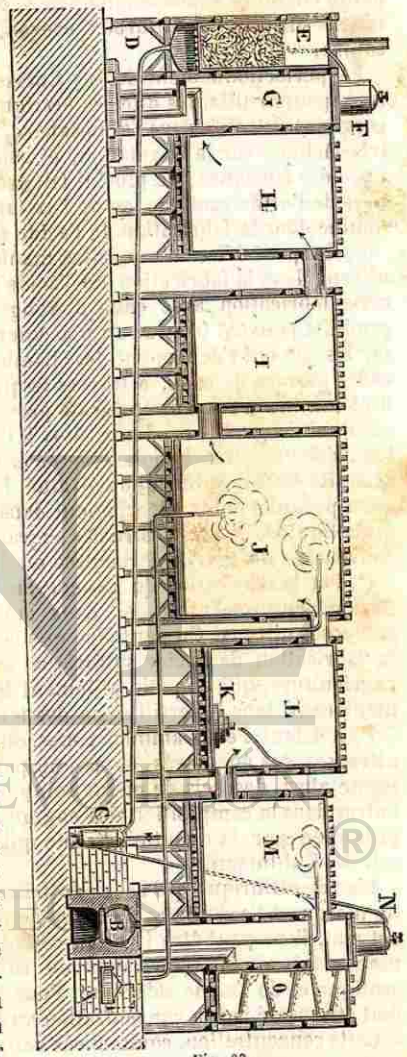

Fig. 63.

En s'appuyant sur la solubilité de l'acide hypo-azotique dans l'acide sulfurique monohydraté, Gay-Lussac a proposé de faire passer les gaz qui sortent de la cinquième chambre sur de l'acide sulfurique divisé par un corps poreux, comme le coke. On fait tomber l'acide sulfurique d'une manière intermittente sur du coke concassé, qui n'est pas attaquable par l'acide sulfurique froid.

L'absorption des vapeurs nitreuses par l'acide sulfurique se fait dans la chambre E. Le gaz, épuisé de vapeurs nitreuses, sort alors par la cheminée, tandis que l'acide sulfurique nitreux, s'écoulant par le tube, se rend dans le réservoir C, remonte, au moyen d'une pression exercée par la vapeur d'eau, dans un autre réservoir N, arrive dans un vase à niveau constant, pour être dé-

versé ensuite sur des tablettes de plomb O établies dans une petite chambre additionnelle placée en tête de l'appareil, où il réagit sur l'acide sulfureux provenant de la combustion du soufre.

Le perfectionnement de Gay-Lussac permet d'absorber ainsi les vapeurs rutilantes que les fabriques d'acide sulfurique déversaient autrefois dans l'atmosphère, qui produisaient des effets très-fâcheux sur la végétation, et rendaient insalubre le voisinage des fabriques; de plus, il fait économiser environ les deux tiers de l'acide azotique, ou de l'azotate de soude, que l'on consomme dans la fabrication de l'acide sulfurique.

(*) On peut éviter d'une autre manière la perte des éléments nitreux dans la fabrication de l'acide sulfurique, en combinant cette fabrication avec celle des engrais artificiels, lorsque ces produits peuvent trouver un placement avantageux. On fait passer les gaz qui s'échappent des chambres de plomb sur des cascades garnies de coke, à travers lesquelles on laisse couler un filet continu d'eau ammoniacale provenant de la fabrication du gaz d'éclairage. On condense ainsi à l'état de sels ammoniacaux les acides azoteux, hypo-azotique, azotique, ainsi que la petite quantité d'acide sulfurique entraîné. Le mélange des divers sels ainsi produits entre directement dans la composition d'un engrais liquide, ou sert à faire des engrais solides par une addition convenable de tourbe carbonisée ou d'autres corps absorbants.

(*) Par la fabrication de ces engrais, on utilise donc au profit de l'agriculture l'azote des eaux ammoniacales et l'azote des composés nitreux. On peut dire que la dépense en azotate, dans la fabrication de l'acide sulfurique, est entièrement payée par l'agriculture, qui emploie utilement les azotates et les sels ammoniacaux dans la fertilisation des terres.

(*) A défaut d'eaux ammoniacales, on fait absorber les vapeurs nitreuses des chambres de plomb par du lait de chaux. Il se forme ainsi des sels de chaux solubles qui peuvent également entrer dans la composition des engrais. Leur action utile est représentée par la quantité d'azote qui se trouve fixé à l'état de sel. (M. Kuhlmann.)

L'acide sulfurique qui se produit dans les chambres de plomb ne marque à l'aréomètre de Baumé que 50 ou 53° au plus; dans cet état, il ne peut être livré au commerce que pour certains usages, tels que la fabrication du sulfate de soude, de l'acide azotique et de l'acide stéarique. Pour les autres applications, il doit être porté par la concentration au titre commercial de 66°.

Cette concentration, commencée dans des chaudières de plomb soutenues par des plaques de fonte, est achevée dans des vases de platine. On ne peut concentrer l'acide sulfurique dans les

vases de plomb que jusqu'à 60 ou 62°. A ce degré aréométrique, son point d'ébullition est entre 195 et 200°; et à cette température l'acide commence à attaquer le plomb.

(*) Des essais ont été faits par M. Kuhlmann pour compléter la concentration de l'acide sulfurique dans des vases de plomb, en opérant dans le vide, c'est-à-dire en adaptant au serpentin de condensation un système de pompes aspirantes. Avec une pression réduite à 5 centimètres de mercure, l'acide le plus concentré bout à 195°.

S'il était possible dans la pratique de ne pas outre-passer ce point de plus de 15 à 20°, l'opération réussirait complétement; mais cette température est difficile à maintenir, et l'expérience a démontré que, dès qu'elle s'élève à 220 ou 230°, le plomb se dissout sensiblement, et la pureté de l'acide est altérée. Ces difficultés ont conduit M. Kuhlmann à abandonner ce procédé.

Pendant que l'acide sulfurique se concentre dans une première chaudière de plomb, on lui enlève les produits nitreux qu'il retient en dissolution en l'exposant à l'action d'un courant d'acide sulfureux qu'on emprunte au four à combustion, et qu'on fait rentrer ensuite dans les chambres de plomb. La chaudière de concentration est recouverte d'une espèce de couvercle plongeant, divisé par des cloisons verticales en plusieurs compartiments dans lesquels les gaz circulent successivement en traversant le liquide.

On termine la concentration de l'acide sulfurique dans des cornues de verre recouvertes d'un lut d'argile réfractaire, ou mieux dans des vases de platine. Les vases de concentration ont la forme d'appareils distillatoires, parce que l'eau qui se volatilise est fortement acide; on l'utilise en l'introduisant dans les chambres de plomb. Le prix des cornues de platine qui contiennent 150 à 200 kilogrammes d'acide s'élève à 20,000 ou 25,000 francs; une cornue pesant 80 kilogrammes et permettant de concentrer 4,000 kilogrammes d'acide par jour, coûte plus de 80,000 francs.

Lorsque l'acide est concentré, on le soutire au moyen d'un siphon de platine, qui opère avec rapidité à l'aide de quatre branches qui sont refroidies par un courant d'eau.

L'acide se rend dans de grandes bouteilles de verre, et le plus souvent de grès, qui portent le nom de *dames-jeanne*, *bonbonnes* ou *tourilles*.

La concentration de l'acide sulfurique peut aussi s'opérer par un procédé non intermittent, qui consiste à faire pénétrer dans le vase de platine un filet continu d'acide à 60 ou 62°; un filet d'acide concentré sort par le siphon, qui est constamment amorcé et muni d'un robinet à son extrémité inférieure. Le de-

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN ® DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS FAC. DE MED. U. A. N. L.

gré des eaux faibles obtenues par la condensation des vapeurs aqueuses chargées d'acide donne les indications nécessaires pour régler les robinets d'entrée et de sortie.

(*) Depuis quelques années, on obtient l'acide sulfureux nécessaire à la fabrication de l'acide sulfurique en faisant brûler des pyrites dans des fours analogues à ceux qui ont été décrits précédemment. Il faut alors chauffer par un foyer spécial les plaques de fonte sur lesquelles on projette la pyrite concassée. Il est plus avantageux d'opérer la combustion de la pyrite dans des fours particuliers, comme ceux qui ont été établis à Chessy, près de Lyon; les parois de ces fours sont d'abord amenées à une température rouge au moyen d'un combustible qui peut être le bois ou la houille; on les charge alors de pyrite concassée, et la combustion continue ensuite d'elle-même. On ajoute de nouvelles charges de pyrite de trois heures en trois heures. Pendant la mise en train des fours, les produits de la combustion sont dirigés dans une cheminée; on les fait passer ensuite dans les chambres de plomb.

Cette substitution de la pyrite au soufre donne de l'acide sulfurique à plus bas prix, mais l'acide obtenu est moins pur, car, les pyrites étant d'ordinaire arsenicales, il se forme par la calcination de l'acide arsénieux; ce corps, au contact de l'acide azotique, passe à l'état d'acide arsénique et se combine à l'acide sulfurique.

Dans beaucoup d'usines, au lieu d'employer l'acide azotique liquide, on dispose, dans les fours où brûle la pyrite, des chaudrons contenant un mélange d'azotate de soude et d'acide sulfurique. Sous l'influence de la chaleur dégagée par la combustion du soufre, l'acide sulfurique, réagissant sur l'azotate de soude, donne de l'acide azotique. Cet acide en vapeur ainsi que l'acide sulfureux et l'excès d'air entraîné sont refroidis en passant à travers un tube entouré d'eau froide, ils passent ensuite dans les chambres de plomb.

(*) **Purification de l'acide sulfurique.** — L'acide sulfurique peut contenir en dissolution du plomb qui provient des chambres de plomb, et de l'étain, si la soudure du plomb a été faite par les procédés anciens. On reconnaît la présence de ces métaux en traitant l'acide sulfurique étendu d'eau par l'acide sulfhydrique, qui forme dans ce cas un précipité noir ou brun.

Pour purifier l'acide sulfurique qui a dissous des métaux, il faut le distiller en se conformant aux précautions que nous avons indiquées en traitant de la distillation de cet acide.

L'acide sulfurique peut retenir en dissolution des composés nitreux dont on constate la présence :

1° Avec le sulfate de protoxyde de fer réduit en poudre fine, qui prend alors une coloration rose ou d'un brun rougeâtre;

2° Avec le sulfate d'indigo, qui se décolore;

3° Avec du cuivre métallique, qui dégage des vapeurs rutilantes;

4° Avec la narcotine, qui prend une coloration d'un rouge très-intense.

La présence des composés nitreux dans l'acide sulfurique nuit à plusieurs des applications de cet acide; elle empêche l'acide sulfurique d'être employé avec autant d'avantage que s'il était pur, soit pour la dissolution de l'indigo, soit pour la *carbonisation* de la garance.

Les composés nitreux, qui se trouvent si fréquemment en dissolution dans l'acide sulfurique, se dégagent lorsque cet acide est placé sous le récipient d'une machine pneumatique, et oxydent le cuivre des pistons.

On peut débarrasser l'acide sulfurique des composés nitreux qu'il contient en le chauffant avec une petite quantité de sulfate d'ammoniaque. Il se forme, dans ce cas, de l'eau et de l'azote :

$$AzO^3 + SO^3,HO + AzH^3,SO^3 = {}^2Az + (SO^3)^2,4HO.$$

(Pelouze.)

Ce mode de purification est employé maintenant dans un grand nombre d'usines.

Lorsque l'acide a été fabriqué avec des pyrites, il peut retenir en dissolution de l'acide arsénique, comme l'a reconnu M. Dupasquier.

L'emploi d'un acide sulfurique arsenical présente des inconvénients très graves, soit dans les recherches de médecine légale qui se font au moyen de l'appareil de Marsh, soit dans la fabrication de l'acide acétique par la distillation du bois.

M. Dupasquier a proposé, comme moyen de purification de l'acide sulfurique arsenical, de traiter cet acide par le sulfure de baryum, qui forme du sulfate de baryte et du sulfure d'arsenic insolubles dans l'acide.

Ce procédé est employé à Lyon sur une grande échelle, et fournit un acide aussi pur que celui qui est préparé avec le soufre de Sicile.

Usages de l'acide sulfurique. — L'acide sulfurique a des usages très-nombreux et est employé dans presque toutes les industries chimiques. Pour donner une idée de son importance, nous dirons que la France en consomme annuellement plus de 70 millions de kilogrammes.

Son énergie et sa fixité le rendent propre à isoler la plupart des acides.

La plus grande partie de l'acide sulfurique produit est appliquée à la fabrication de la soude artificielle au moyen du sulfate de soude ; de plus, cet acide sert à la préparation de l'alun, du sulfate de fer, du chlore, du phosphore, du glucose, de l'éther sulfurique et de tous les autres éthers, des bougies stéariques, à la purification de certaines huiles, etc.

L'acide sulfurique est le réactif que l'on emploie le plus souvent dans les laboratoires de chimie.

COMBINAISONS DU SOUFRE AVEC L'HYDROGÈNE

ACIDE SULFHYDRIQUE. HS.

Équivalent = 212,5 ou 17.

L'acide sulfhydrique a été découvert par Scheele ; on le nomme souvent *acide hydrosulfurique* ou *hydrogène sulfuré*.

Propriétés. — Cet acide est gazeux, incolore ; son odeur fétide, qui rappelle celle des œufs pourris, constitue une des propriétés caractéristiques de l'acide sulfhydrique ; sa densité est 1,1912.

Il rougit le tournesol à la manière des acides faibles, en lui donnant une teinte d'un rouge vineux.

Cet acide se liquéfie sous une pression d'environ 17 atmosphères, à la température ordinaire, et forme un liquide incolore, très-fluide, qui réfracte fortement la lumière ; la densité de ce liquide est égale à 0,90.

(*) L'hydrogène sulfuré peut être encore liquéfié en abandonnant dans un tube fermé par les deux bouts du bisulfure d'hydrogène, qui a pour composition HS^2 : ce corps se décompose spontanément en soufre et en acide sulfhydrique qui se liquéfie par la pression résultant du dégagement du gaz : $HS^2 = HS + S$. Soumis à la double influence d'un froid très-vif et d'une pression considérable, l'acide sulfhydrique devient solide et forme une masse blanche, transparente, qui présente l'aspect du camphre (M. Faraday).

L'acide sulfhydrique est très-délétère. D'après les expériences de MM. Thenard et Dupuytren, un verdier meurt immédiatement dans une atmosphère qui contient 1/1500 de son volume d'acide sulfhydrique ; 1/800 fait périr un chien de moyenne taille ; 1/200 donne la mort à un cheval.

Le gaz sulfhydrique se décompose en partie par la chaleur. Il ne peut donc pas être obtenu directement à l'état de pureté, en faisant passer dans un tube chauffé au rouge un mélange d'hydrogène et de vapeur de soufre.

(*) Quand on fait passer de l'hydrogène et de la vapeur de soufre sur des fragments de pierre ponce chauffés à 400°, on obtient de l'acide sulfhydrique. Dans les mêmes circonstances, le sélénium en vapeur donne de l'acide sélénhydrique (M. Corenwinder).

Mis en contact avec une bougie allumée, l'acide sulfhydrique s'enflamme, brûle avec une flamme bleue, et se transforme en eau et en acide sulfureux : $HS + O^3 = HO + SO^2$.

Lorsqu'on brûle l'acide sulfhydrique dans une éprouvette étroite, il se forme toujours un dépôt de soufre sur les parois ; mais un jet d'hydrogène sulfuré qu'on enflamme à l'air libre brûle complétement avec une flamme bleue et une odeur piquante caractéristique.

L'acide sulfhydrique est peu soluble dans l'eau. Ce liquide n'en dissout qu'environ trois fois son volume à la température de 10°. La dissolution aqueuse d'acide sulfhydrique se conserve longtemps sans altération à l'abri de l'air ; sous l'influence de l'oxygène, elle se trouble, et le gaz qu'elle contient se transforme en eau et en soufre qui se précipite : $HS + O = HO + S$. D'après M. Jacquelain, il se produit aussi dans cette décomposition des traces d'acide sulfureux et d'acide sulfurique. On doit donc préparer la dissolution d'acide sulfhydrique avec de l'eau privée d'air et la conserver dans des flacons bien fermés.

(*) L'alcool dissout environ six fois son volume de gaz sulfhydrique.

(*) L'eau saturée de sel marin ne dissout qu'une petite quantité d'hydrogène sulfuré ; aussi pourrait-on, à défaut de mercure, se servir d'une dissolution de sel pour recueillir le gaz sulfhydrique.

Le chlore agit à la température ordinaire sur l'hydrogène sulfuré, et le décompose en formant de l'acide chlorhydrique et un dépôt de soufre : $Cl + HS = HCl + S$.

Cette propriété peut servir à combattre les asphyxies dues à l'absorption de l'acide sulfhydrique. Mais, dans ce cas, le chlore, qui est lui-même délétère, ne doit être employé qu'avec précaution ; on peut obtenir un faible dégagement de chlore, en arrosant du chlorure de chaux avec un peu de vinaigre.

(*) Le brôme agit de la même manière sur l'acide sulfhydrique, et forme de l'acide bromhydrique, ainsi qu'un dépôt de soufre.

(*) L'iode décompose aussi l'hydrogène sulfuré, produit de

Son énergie et sa fixité le rendent propre à isoler la plupart des acides.

La plus grande partie de l'acide sulfurique produit est appliquée à la fabrication de la soude artificielle au moyen du sulfate de soude ; de plus, cet acide sert à la préparation de l'alun, du sulfate de fer, du chlore, du phosphore, du glucose, de l'éther sulfurique et de tous les autres éthers, des bougies stéariques, à la purification de certaines huiles, etc.

L'acide sulfurique est le réactif que l'on emploie le plus souvent dans les laboratoires de chimie.

COMBINAISONS DU SOUFRE AVEC L'HYDROGÈNE

ACIDE SULFHYDRIQUE. HS.

Équivalent = 212,5 ou 17.

L'acide sulfhydrique a été découvert par Scheele ; on le nomme souvent *acide hydrosulfurique* ou *hydrogène sulfuré*.

Propriétés. — Cet acide est gazeux, incolore ; son odeur fétide, qui rappelle celle des œufs pourris, constitue une des propriétés caractéristiques de l'acide sulfhydrique ; sa densité est 1,1912.

Il rougit le tournesol à la manière des acides faibles, en lui donnant une teinte d'un rouge vineux.

Cet acide se liquéfie sous une pression d'environ 17 atmosphères, à la température ordinaire, et forme un liquide incolore, très-fluide, qui réfracte fortement la lumière ; la densité de ce liquide est égale à 0,90.

(*) L'hydrogène sulfuré peut être encore liquéfié en abandonnant dans un tube fermé par les deux bouts du bisulfure d'hydrogène, qui a pour composition HS^2 : ce corps se décompose spontanément en soufre et en acide sulfhydrique qui se liquéfie par la pression résultant du dégagement du gaz : $HS^2 = HS + S$. Soumis à la double influence d'un froid très-vif et d'une pression considérable, l'acide sulfhydrique devient solide et forme une masse blanche, transparente, qui présente l'aspect du camphre (M. Faraday).

L'acide sulfhydrique est très-délétère. D'après les expériences de MM. Thenard et Dupuytren, un verdier meurt immédiatement dans une atmosphère qui contient 1/1500 de son volume d'acide sulfhydrique ; 1/800 fait périr un chien de moyenne taille ; 1/200 donne la mort à un cheval.

Le gaz sulfhydrique se décompose en partie par la chaleur. Il ne peut donc pas être obtenu directement à l'état de pureté, en faisant passer dans un tube chauffé au rouge un mélange d'hydrogène et de vapeur de soufre.

(*) Quand on fait passer de l'hydrogène et de la vapeur de soufre sur des fragments de pierre ponce chauffés à 400°, on obtient de l'acide sulfhydrique. Dans les mêmes circonstances, le sélénium en vapeur donne de l'acide sélénhydrique (M. Corenwinder).

Mis en contact avec une bougie allumée, l'acide sulfhydrique s'enflamme, brûle avec une flamme bleue, et se transforme en eau et en acide sulfureux : $HS + O^3 = HO + SO^2$.

Lorsqu'on brûle l'acide sulfhydrique dans une éprouvette étroite, il se forme toujours un dépôt de soufre sur les parois ; mais un jet d'hydrogène sulfuré qu'on enflamme à l'air libre brûle complétement avec une flamme bleue et une odeur piquante caractéristique.

L'acide sulfhydrique est peu soluble dans l'eau. Ce liquide n'en dissout qu'environ trois fois son volume à la température de 10°. La dissolution aqueuse d'acide sulfhydrique se conserve longtemps sans altération à l'abri de l'air ; sous l'influence de l'oxygène, elle se trouble, et le gaz qu'elle contient se transforme en eau et en soufre qui se précipite : $HS + O = HO + S$. D'après M. Jacquelain, il se produit aussi dans cette décomposition des traces d'acide sulfureux et d'acide sulfurique. On doit donc préparer la dissolution d'acide sulfhydrique avec de l'eau privée d'air et la conserver dans des flacons bien fermés.

(*) L'alcool dissout environ six fois son volume de gaz sulfhydrique.

(*) L'eau saturée de sel marin ne dissout qu'une petite quantité d'hydrogène sulfuré ; aussi pourrait-on, à défaut de mercure, se servir d'une dissolution de sel pour recueillir le gaz sulfhydrique.

Le chlore agit à la température ordinaire sur l'hydrogène sulfuré, et le décompose en formant de l'acide chlorhydrique et un dépôt de soufre : $Cl + HS = HCl + S$.

Cette propriété peut servir à combattre les asphyxies dues à l'absorption de l'acide sulfhydrique. Mais, dans ce cas, le chlore, qui est lui-même délétère, ne doit être employé qu'avec précaution ; on peut obtenir un faible dégagement de chlore, en arrosant du chlorure de chaux avec un peu de vinaigre.

(*) Le brôme agit de la même manière sur l'acide sulfhydrique, et forme de l'acide bromhydrique, ainsi qu'un dépôt de soufre.

(*) L'iode décompose aussi l'hydrogène sulfuré, produit de

l'acide iodhydrique, et un dépôt de soufre : $I + HS = HI + S$. Cette propriété a été utilisée pour préparer la dissolution d'acide iodhydrique, et permet de calculer avec exactitude la proportion d'hydrogène sulfuré contenue dans une eau sulfureuse.

Un grand nombre de métaux décomposent l'acide sulfhydrique, tantôt à froid, tantôt sous l'influence de la chaleur, forment des sulfures métalliques et dégagent l'hydrogène de cet acide. Le mercure peut même à la longue agir à froid sur l'hydrogène sulfuré, et produire du sulfure de mercure et de l'hydrogène. L'argent noircit rapidement quand il est exposé aux émanations sulfureuses.

Le potassium exerce une action toute spéciale sur l'hydrogène sulfuré; ce métal, étant chauffé en présence de l'hydrogène sulfuré, produit un équivalent de sulfure de potassium qui se combine avec l'acide sulfhydrique non décomposé, pour former du sulfhydrate de sulfure de potassium : $2HS + K = H + KS,HS$; l'hydrogène, devenu libre, représente exactement la moitié du volume de l'acide décomposé.

L'acide sulfhydrique est décomposé par l'acide sulfureux; il se produit dans ce cas du soufre et de l'eau : $2HS + SO^2 = 3S + 2HO$.

L'acide sulfhydrique forme, dans la plupart des dissolutions métalliques, des précipités de sulfures insolubles qui servent à caractériser et souvent même à doser les différents métaux.

(*) **Analyse.** — On détermine la composition de l'acide sulfhydrique en le décomposant par un métal qui s'unit au soufre et met l'hydrogène en liberté.

Le potassium, qui décompose facilement l'acide sulfhydrique, ne peut être employé pour faire cette analyse; on a vu, en effet, que le potassium ne décompose l'acide sulfhydrique qu'incomplétement, en produisant du sulfhydrate de sulfure de potassium.

D'autres métaux, tels que l'étain, chauffés avec l'acide sulfhydrique, en dégagent complétement l'hydrogène.

On introduit un volume connu d'acide sulfhydrique dans une cloche courbe placée sur le mercure; on y fait passer un petit fragment d'étain que l'on chauffe avec une lampe à alcool : il se forme du sulfure d'étain, et il reste un gaz qui présente toutes les propriétés de l'hydrogène pur. On mesure le volume de cet hydrogène, et l'on reconnaît qu'il est exactement le même que celui de l'acide sulfhydrique employé. Cette expérience démontre déjà que l'acide sulfhydrique contient un volume d'hydrogène égal au sien.

Si l'on retranche de la densité de l'acide sulfhydrique 1,1912 la densité de l'hydrogène 0,0692, le reste 1,1220 représente le

poids du soufre uni à 0,0692 d'hydrogène pour former l'acide sulfhydrique.

Ce nombre est presque exactement le sixième de 6,617, qui représente la densité de la vapeur de soufre déterminée par M. Dumas; ce qui prouve qu'un volume d'hydrogène sulfuré est formé par la combinaison d'un volume d'hydrogène et d'un sixième de volume de vapeur de soufre.

Pour trouver la composition en centièmes de l'acide sulfhydrique, on pose la proportion suivante :

$$\frac{1,1912}{0,0692} = \frac{100}{x}; \; x = 5,81.$$

Ce nombre représente la quantité d'hydrogène contenue dans 100 parties en poids d'acide sulfhydrique; le poids du soufre est par conséquent 94,19.

L'expérience démontre que la quantité d'acide sulfhydrique qui sature un équivalent de base est exactement 212,50. Ce nombre se compose d'un équivalent d'hydrogène = 12,50, et d'un équivalent de soufre = 200. La formule de l'acide sulfhydrique est donc HS. Elle correspond à 2 volumes d'acide sulfhydrique.

Un volume d'hydrogène sulfuré contenant un volume d'hydrogène et un sixième de volume de vapeur de soufre, le double, ou un équivalent (HS), est formé de 2 volumes d'hydrogène et d'un tiers de volume de vapeur de soufre; il s'ensuit que, contrairement aux relations ordinaires qui existent entre les volumes et les équivalents des corps simples, *l'équivalent du soufre est représenté par un tiers de volume.*

Préparation. — On prépare l'acide sulfhydrique en décomposant un sulfure métallique par un acide.

On peut employer le sulfure de fer qu'on obtient en chauffant un mélange intime de 4 parties de soufre et de 7 parties de fer; on traite ce sulfure à froid par l'acide sulfurique étendu d'eau, qui forme du sulfate de fer et de l'acide sulfhydrique qui se dégage : $FeS + SO^3,HO = HS + FeO,SO^3$.

L'hydrogène sulfuré préparé par ce procédé est rarement pur, parce que le sulfure contient souvent un excès de fer, qui, en présence de l'acide sulfurique étendu d'eau, dégage du gaz hydrogène.

On obtient l'acide sulfhydrique à l'état de pureté, en employant le sulfure d'antimoine en poudre et l'acide chlorhydrique concentré du commerce. La réaction est exprimée par la formule suivante :

$$Sb^2S^3 + 3HCl = Sb^2Cl^3 + 3HS.$$

Le protochlorure d'antimoine Sb^2Cl^3 reste en dissolution.

Le sulfure d'antimoine est introduit dans un ballon portant un bouchon percé de deux trous. Dans l'un de ces trous s'engage un tube en S, qui sert à verser l'acide dans le ballon ; dans l'autre se trouve un tube qui vient se rendre dans un flacon laveur ; le gaz se dégage par un autre tube placé dans le flacon laveur.

L'acide sulfhydrique, entraînant toujours en se dégageant une certaine quantité d'acide chlorhydrique, doit, avant d'être recueilli sur le mercure ou sur l'eau, avoir passé préalablement dans un flacon laveur qui retient l'acide chlorhydrique.

La réaction de l'acide chlorhydrique sur le sulfure d'antimoine commence à froid, mais s'arrête bientôt. On la continue en plaçant quelques charbons sous le ballon ; toutefois on doit chauffer avec lenteur, pour éviter que le mélange ne se boursoufle et ne s'introduise dans le tube de dégagement.

Le sulfure d'antimoine n'étant attaqué que par l'acide chlorhydrique concentré, il faut, aussitôt que le dégagement du gaz se ralentit, décanter le liquide qui se trouve dans le ballon, et qui tient en dissolution le chlorure d'antimoine, pour le remplacer par de l'acide chlorhydrique concentré.

État naturel de l'acide sulfhydrique. — On trouve l'acide sulfhydrique libre, ou en partie combiné avec des bases alcalines ou terreuses, dans les eaux minérales dites *sulfureuses*. Les substances organiques de nature animale ou végétale, qui contiennent du soufre, produisent, en se décomposant spontanément, de l'hydrogène sulfuré. Les gaz intestinaux en contiennent toujours une certaine quantité. Dans les fosses d'aisances, on trouve de l'acide sulfhydrique libre ou combiné avec de l'ammoniaque.

On peut facilement détruire ces composés, en versant dans les fosses une dissolution métallique, du sulfate de fer, ou du chlorure de manganèse, par exemple.

Dans le premier cas, la réaction sera expliquée par la formule :

$$FeO,SO^3 + AzH^4S = AzH^4,O,SO^3 + FeS.$$

Usages. — L'acide sulfhydrique est un des réactifs les plus fréquemment employés dans les recherches analytiques.

Les eaux sulfureuses servent, sous forme de bains, dans le traitement des maladies de la peau.

(*) BISULFURE D'HYDROGÈNE.

$HS^2 = 412,5$ ou 33.

Le bisulfure d'hydrogène a été étudié particulièrement par M. Thenard, qui l'a comparé à l'eau oxygénée, dont il se rapproche par ses propriétés générales : en effet, le bisulfure d'hydrogène peut être décomposé en soufre et en acide sulfhydrique par des corps qui n'agissent que par leur présence sans s'unir au soufre ou à l'hydrogène. On le prépare aisément en versant goutte à goutte, dans de l'acide chlorhydrique concentré, une dissolution d'un polysulfure alcalin, par exemple du bisulfure de calcium, préparé en faisant bouillir avec de l'eau de la chaux éteinte et de la fleur de soufre ; le bisulfure d'hydrogène se rassemble au fond du liquide sous forme de gouttes huileuses et jaunâtres.

$$CaS^2 + HCl = CaCl + HS^2.$$

(*) COMBINAISONS DU SOUFRE AVEC LE CHLORE

Le chlore se combine directement avec le soufre, pour former trois composés liquides qui ont pour formules S^2Cl, SCl et S^4Cl^3. Il existe, en outre, deux chlorures de soufre qui ne sont pas connus à l'état de liberté et qui ont pour formules : SCl^2 et SCl^3.

On admet généralement que les chlorures de soufre produisent, quand on les décompose par l'eau, de l'acide chlorhydrique, de l'acide sulfurique et de l'acide hyposulfureux, et que ce dernier acide se change ensuite en acide sulfureux et en soufre ; mais il résulte des expériences de MM. Gélis et Fordos, que l'acide hyposulfureux ne se rencontre jamais dans les produits de la décomposition des chlorures de soufre par l'eau, et que le soufre, l'acide sulfurique et l'acide sulfureux sont des produits secondaires résultant de l'altération des acides de la série thionique qui prennent d'abord naissance.

(*) SÉLÉNIUM. Se.

Équivalent = 496,87 ou 39,75.

Le sélénium a été découvert en 1817 par Berzelius, qui l'a retiré des pyrites employées à Fahlun, en Suède, pour la fabrication de l'acide sulfurique.

Propriétés. — Ce corps est solide, d'un brun rougeâtre foncé,

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN ® DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

présentant une surface miroitante d'un éclat métallique. Sa cassure est vitreuse et d'un gris plombé; sa densité est 4,3; chauffé de nouveau et refroidi lentement, il est d'un gris foncé : son aspect est cristallin; sa densité est égale à 4,8. Il est mauvais conducteur de la chaleur et de l'électricité; il ne s'électrise par le frottement que dans un air sec. Il est peu dur, cassant comme le verre et facile à pulvériser. Le sélénium peut affecter divers états allotropiques comme le soufre.

Le sélénium fond vers 200°; après qu'on l'a porté à cette température, si on le laisse refroidir, il reste mou pendant un certain temps, et peut se pétrir entre les doigts ou se tirer en longs fils.

La poudre de sélénium est d'un rouge cinabre, soit qu'on l'obtienne par une simple division mécanique du sélénium fondu, soit qu'on la précipite par la voie humide. Quand on interpose entre l'œil et la lumière le sélénium en lame mince, il paraît d'un rouge hyacinthe.

Le sélénium est insoluble dans l'eau : il se dissout dans l'acide sulfurique concentré, et colore cet acide en vert; l'eau peut le précipiter de cette dissolution.

Le sélénium entre en ébullition à la température d'un rouge sombre (vers 700°), et se convertit en une vapeur jaune moins foncée que celle du soufre. Cette vapeur se condense contre les corps froids en une poudre rouge-cinabre (fleur de sélénium). Cette poudre est très-inflammable, et se transforme par la combustion en acide sélénieux.

Projeté sur un charbon incandescent, le sélénium répand des fumées rouges dues à la condensation des vapeurs qui ont échappé à la combustion; dans ce cas, une partie du sélénium passe à l'état d'acide sélénieux, et une autre se change en un corps gazeux, mal connu jusqu'à présent, qui exhale une odeur fétide de raifort, et qu'on croit être du sélénium ou de l'acide sélénhydrique.

Les combinaisons du sélénium présentent les plus grandes analogies avec celles du soufre. On connaît deux acides oxygénés du sélénium ayant pour formules SeO^4 et SeO^3, et un hydracide qui a pour formule HSe.

On retire en général le sélénium du séléniure de plomb; on amène ce dernier à l'état d'acide sélénieux par l'acide azotique, et on réduit le sélénium par l'acide sulfureux, imitant ainsi les circonstances qui ont amené sa découverte.

(*) TELLURE. Te.

Équivalent = 806,25 ou 64,50.

Le tellure pourrait être placé à côté des métaux à cause de quelques-unes de ses propriétés physiques, telles que sa densité, son éclat; mais il se rapproche beaucoup du soufre et du sélénium par ses propriétés chimiques; il peut, comme eux, se combiner avec l'hydrogène et avec l'oxygène pour former un hydracide et de véritables oxacides.

Le tellure est d'un blanc argentin; il cristallise facilement, et paraît être isomorphe avec l'arsenic et l'antimoine. Il est cassant, facile à réduire en poudre; sa densité est 6,26.

Il est à peu près aussi fusible que l'antimoine; il est volatil au rouge, et peut être distillé dans une cornue de grès.

Chauffé à l'air, il prend feu et brûle avec une flamme d'un bleu vif en donnant naissance à l'acide tellureux.

Le tellure se dissout dans l'acide sulfurique sans s'oxyder, et communique à cet acide une belle couleur rouge purpurine.

Chauffé avec une dissolution alcaline, il donne naissance à un tellurure et à un tellurite.

Le tellure se combine en deux proportions avec l'oxygène et forme de l'acide tellureux, qui a pour formule TeO^2, et de l'acide tellurique TeO^3.

Il existe, en outre, une combinaison hydrogénée du tellure, l'acide tellurhydrique, qui est représenté par la formule HTe.

PHOSPHORE. Ph.

Équivalent = 387,5 ou 31.

Le phosphore fut isolé, d'abord par Brandt en 1669, puis par Kunckel. Tous deux retiraient ce corps des phosphates contenus dans l'urine. En 1769, Gahn et Scheele signalèrent dans les os l'existence d'une proportion considérable de phosphate de chaux, et firent connaître un procédé facile pour en retirer le phosphore.

Propriétés. — Le phosphore est un corps solide, incolore, insipide, d'une odeur faiblement alliacée, d'un aspect corné. Il est flexible et assez mou pour être entamé par l'ongle. 1/600 de soufre suffit pour le rendre cassant.

La densité du phosphore est 1,84.

Ce corps entre en fusion à 44°,2 (M. Desains), et en ébullition à 290°. Sa densité de vapeur est 4,355 (M. Dumas).

Le phosphore, après avoir été fondu, peut rester liquide à la température ordinaire, et même à quelques degrés au-dessous de zéro. L'expérience se fait dans un verre où l'on a fondu du

phosphore dans de l'eau chaude; l'eau chaude est enlevée et remplacée plusieurs fois par de l'eau froide. Il n'est pas rare de voir alors le phosphore rester liquide pendant plusieurs minutes, au milieu d'une eau où le thermomètre marque de 12 à 15°; il se solidifie aussitôt qu'on le touche avec un corps étranger, et le thermomètre remonte rapidement.

Le phosphore présente, quand il est parfaitement pur, un autre phénomène non moins curieux, qui a été observé par M. Thenard.

Lorsqu'on l'expose à une température de 70°, et qu'on le refroidit subitement, il devient noir. On reconnaît que cette modification est due à un changement moléculaire de phosphore, la coloration disparaissant par la fusion.

Lorsqu'on le soumet à la radiation solaire, soit dans le vide, soit dans des gaz qui ne peuvent l'altérer chimiquement, comme l'hydrogène, l'azote, etc., il se colore rapidement en rouge.

Cette coloration est due à une transformation isomérique du phosphore ; le phosphore ainsi modifié porte le nom de *phosphore rouge* ou de *phosphore amorphe*. On l'obtient en quantité considérable en maintenant le phosphore à la température de 230 à 250° dans une atmosphère qui ne puisse l'altérer chimiquement. L'opération se fait aisément dans une cornue remplie d'azote ou d'acide carbonique, et dont le col porte un tube recourbé qui plonge dans du mercure ; une partie du phosphore vient se condenser dans le col de la cornue ; le reste s'est transformé, au bout de plusieurs heures, en une masse d'un rouge cochenille, qui est un mélange de phosphore ordinaire et de phosphore rouge ; on traite ce mélange par le sulfure de carbone qui dissout le phosphore ordinaire et laisse le phosphore amorphe sous forme d'une poudre rouge.

Ce corps ne devient lumineux dans l'air qu'à la température de 200° ; il se conserve à l'air sans altération. Il ne se combine pas avec le soufre en fusion ; le phosphore ordinaire produirait une explosion au contact du soufre fondu. Le phosphore rouge ne fond qu'à 250° ; à 260°, il repasse à l'état de phosphore ordinaire. Lorsqu'on le maintient pendant plusieurs jours à une température un peu inférieure à 260°, il se transforme en une masse agrégée, très-dure, d'un brun violacé, et qui paraît encore moins altérable que le phosphore rouge.

Le phosphore rouge constitue donc un état isomérique du phosphore : sa production, dans les circonstances que nous avons indiquées, doit être considérée comme un des faits les plus intéressants de la chimie (M. Schrœtter).

Le tableau suivant résume les différences que présente la

modification du phosphore rouge comparativement au phosphore ordinaire :

PHOSPHORE ROUGE	PHOSPHORE ORDINAIRE
Rouge écarlate.	Incolore.
Amorphe.	Cristallisable.
Sans odeur.	Odeur d'ail.
Densité = 1,96.	Densité = 1,83.
Chaleur spécifique = 0,1698.	Chaleur spécifique = 0,1887.
Non phosphorescent.	Phosphorescent.
Insoluble dans le sulfure de carbone, les huiles essentielles.	Très-soluble dans ces mêmes liquides.
Inflammable au-dessus de 250°.	Inflammable vers 60°.
Difficilement attaqué par l'acide azotique.	Attaqué très-vivement par cet acide.

Le phosphore perd sa transparence dans l'eau ; il devient rapidement jaune et opaque. Lorsqu'on le conserve pendant longtemps dans ce liquide, il se recouvre d'une couche épaisse d'une substance d'un blanc jaunâtre, qui paraît être du phosphore dans un état moléculaire particulier, et quelquefois aussi une combinaison de phosphore et d'eau analogue à l'hydrate de chlore (Pelouze).

Le phosphore ne cristallise pas par fusion ; mais sa dissolution dans une huile essentielle, dans le sulfure de phosphore ou dans le sulfure de carbone, laisse déposer des dodécaèdres rhomboïdaux appartenant au système régulier.

Le meilleur dissolvant du phosphore est le sulfure de carbone, qui en prend des quantités considérables. Cette dissolution ne doit être maniée qu'avec précaution, car, en s'évaporant sur une grande surface, elle abandonne du phosphore très-divisé qui s'enflamme spontanément. Ainsi une feuille de papier, imprégnée de cette dissolution, prend feu aussitôt que le sulfure de carbone s'est vaporisé.

On peut réduire le phosphore en poudre, en l'introduisant dans un flacon rempli d'eau chaude, et l'agitant rapidement jusqu'à ce que l'eau se soit refroidie ; le phosphore se divise en gouttelettes qui se réduisent en poudre en se solidifiant.

La propriété que possède le phosphore d'être lumineux dans l'obscurité a servi à le désigner. Il tire son nom des deux mots grecs φῶς, lumière, φέρω, je porte. Des figures ou des lettres, tracées avec le phosphore sur un tableau que l'on place dans l'obscurité, paraissent lumineuses et sont, comme on dit, *phosphorescentes*.

On considère généralement la phosphorescence du phosphore comme le résultat de la combinaison lente de ce corps avec l'oxygène.

L'eau dans laquelle on a conservé le phosphore luit aussi dans l'obscurité. Lorsqu'on l'agite, elle répand des lueurs de peu de durée. Plusieurs corps, tels que le chlore, l'hydrogène carboné, l'alcool, l'éther, l'essence de térébenthine, peuvent empêcher le phosphore de luire dans l'obscurité. Le phosphore luit beaucoup plus fortement dans un air raréfié que sous la pression ordinaire de l'atmosphère.

Le phosphore est un des corps qui ont pour l'oxygène la plus grande affinité ; il suffit d'une faible élévation de température pour le faire brûler ; aussi sa distillation demande-t-elle des soins particuliers.

On ne saurait se servir, pour distiller le phosphore, d'un appareil ordinaire de distillation, qui pourrait se briser par suite de l'inflammation du phosphore, et exposer l'opérateur à des projections de phosphore en combustion.

Cette opération s'exécute sans danger dans une atmosphère d'hydrogène : on maintient un courant de ce gaz dans une petite cornue tubulée, dans laquelle on a placé une vingtaine de grammes de phosphore, et qui communique avec un récipient également tubulé et portant un tube recourbé, dont l'extrémité plonge de quelques millimètres dans un vase rempli d'eau. Lorsque l'air de l'appareil a été chassé et remplacé par de l'hydrogène, on chauffe la cornue avec quelques charbons rouges, et la distillation du phosphore s'effectue rapidement.

Le phosphore se combine à la température ordinaire avec l'oxygène. Un bâton de phosphore, abandonné à l'air pendant quelque temps, répand des fumées blanches dues à la formation d'un acide particulier, qu'on peut regarder comme une combinaison d'acide phosphorique et d'acide phosphoreux et qui a reçu le nom d'*acide phosphatique*.

La chaleur qui se développe pendant la formation de cet acide est assez considérable pour déterminer, au bout de quelque temps, l'inflammation du phosphore. Pour conserver le phosphore, il faut donc le préserver du contact de l'air en le recouvrant d'eau.

Le plus léger frottement suffit pour déterminer la combustion du phosphore : aussi faut-il toujours le manier sous l'eau. Les brûlures produites par le phosphore sont dangereuses et d'une cicatrisation fort longue, parce qu'il laisse dans la plaie un acide très-corrosif (l'acide phosphorique), qui est le produit de sa combustion. Le phosphore s'enflamme, sous la pression ordinaire, à la température de 75°, et brûle avec une flamme très-brillante.

Le phosphore produit en brûlant dans l'air, et surtout dans l'oxygène pur, une température très-élevée et une lumière si

vive, que les yeux ont peine à la supporter ; il se change alors en acide phosphorique. Cette combustion se fait ordinairement en plongeant dans un flacon de 4 à 5 litres de capacité, rempli d'oxygène, un fil de fer attaché à un bouchon et supportant une coupelle dans laquelle on a mis un morceau de phosphore qu'on enflamme en le touchant avec un corps chaud ou une allumette. (Voir *Oxygène*.)

Il arrive rarement que le phosphore se convertisse complétement en acide phosphorique, alors même qu'il brûle dans l'oxygène pur et en excès ; il se produit presque toujours une petite quantité d'oxyde rouge de phosphore, qui est préservé de l'action de l'oxygène par une couche d'acide phosphorique qui le recouvre.

Le phosphore, malgré son affinité pour l'oxygène, n'agit pas à la température ordinaire sur ce gaz lorsqu'il est pur et sec. Si l'on place un bâton de phosphore dans une cloche contenant de l'oxygène pur et parfaitement sec, le phosphore se conserve sans agir sur l'oxygène, pourvu que la température ne s'élève pas au-dessus de 27° ; mais, si l'on diminue la pression ou qu'on introduise dans l'oxygène un gaz étranger, la combinaison se détermine bientôt, et l'oxygène est absorbé par le phosphore avec rapidité.

Le phosphore se combine en trois proportions avec l'hydrogène.

Il s'unit directement au chlore, au brôme, à l'iode et au soufre.

L'acide azotique concentré est attaqué par le phosphore ordinaire, avec une violence capable de déterminer une explosion.

$$3Ph + 5(AzO^5,2HO) = 5AzO^2 + 3(PhO^5,3HO) + HO.$$

Quand l'acide est étendu, l'action se produit sous l'influence d'une douce chaleur.

Préparation du phosphore. — On retire généralement le phosphore du phosphate de chaux contenu dans les os des animaux ; les os sont formés de carbonate de chaux, d'un phosphate de chaux basique et d'une substance animale qui sert à la préparation de la gélatine.

On soumet d'abord les os à la calcination au contact de l'air pour détruire la matière animale qu'ils contiennent.

Les os, après la calcination, devenus blancs et très-friables, contiennent environ 77 parties de phosphate de chaux, 20 parties de carbonate de chaux et une petite quantité d'autres sels.

On les réduit en une poudre très-fine, dont on prend environ 6 parties qu'on délaye avec de l'eau en une bouillie très-li-

quide, à laquelle on ajoute peu à peu 4 à 5 parties d'acide sulfurique.

L'acide sulfurique, à l'aide de l'ébullition, change le carbonate de chaux en sulfate de chaux en mettant l'acide carbonique en liberté, s'empare en même temps d'une partie de la chaux du sous-phosphate, et le transforme en un phosphate acide de chaux. Ce dernier sel est très-soluble dans l'eau, tandis que le sulfate de chaux (plâtre) est à peine soluble ; en traitant donc la masse par l'eau, on dissout le phosphate acide de chaux, et le sulfate de chaux se précipite presque complétement.

Les eaux qui tiennent le phosphate acide de chaux en dissolution sont évaporées dans une chaudière de cuivre ou dans une capsule de porcelaine : pendant cette évaporation, la plus grande partie du sulfate de chaux qui reste encore en dissolution se dépose ; on enlève ce sel avec soin, et on obtient un liquide sirupeux contenant du phosphate acide de chaux presque pur.

Ce liquide est mélangé intimement avec le quart de son poids de charbon de bois en poudre, et desséché jusqu'au rouge naissant dans une bassine de fonte. On n'arrête cette dessiccation que lorsque la masse commence à dégager quelques vapeurs de phosphore.

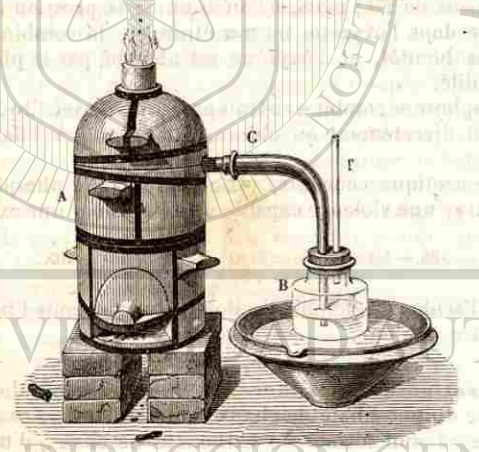

Fig. 64.

On l'introduit alors dans une cornue de grès recouverte d'une couche de lut réfractaire (*fig.* 64).

A est la cornue de grès remplie du mélange jusqu'aux trois quarts de son volume ; elle communique, au moyen d'une allonge de cuivre C, avec un grand bocal B à moitié rempli d'eau, et portant un tube T destiné à donner issue aux gaz : la cornue est portée à une température d'un rouge vif, et le phosphore se condense dans le flacon B.

Nous donnerons maintenant la théorie de la préparation du phosphore.

Le phosphate de chaux contenu dans les os a pour formule $(CaO)^3,PhO^5$; traité par l'acide sulfurique, ce sel se transforme en phosphate acide de chaux et en sulfate de chaux presque insoluble dans l'eau :

$$\underbrace{(CaO)^3,PhO^5}_{\text{Phosphate des os.}} + 2\underbrace{(SO^3,HO)}_{} = \underbrace{CaO,(HO)^2,PhO^5}_{\text{Phosphate acide de chaux.}} + \underbrace{2(CaO,SO^3)}_{\text{Sulfate de chaux.}}$$

Le phosphate acide de chaux, calciné avec un excès de charbon, se change en pyrophosphate de chaux neutre $(CaO)^2,PhO^5$, qui est indécomposable par le charbon, en oxyde de carbone et en phosphore qui se volatilise :

$$\underbrace{2(CaO,PhO^5)}_{\text{Phosphate acide de chaux.}} + \underbrace{C^5}_{} = \underbrace{5CO}_{\text{Oxyde de carbone.}} + \underbrace{(CaO)^2,PhO^5}_{\text{Pyrophosphate neutre de chaux.}} + Ph.$$

Le phosphore obtenu par la méthode que nous venons d'indiquer n'est pas pur : il contient du charbon et d'autres corps qui ont été entraînés pendant la volatilisation.

On le purifie en le faisant fondre dans l'eau chaude et le mélangeant avec du noir d'os en poudre, qui le décolore ; on l'enlève ensuite avec une cuiller, et on le plonge rapidement dans de l'eau froide, afin de le faire prendre en pains. Pour le débarrasser du noir qu'il contient, on le met dans une peau de chamois ; on en fait un nouet bien solide que l'on plonge dans une terrine d'eau presque bouillante. En comprimant le nouet au moyen de pinces, le phosphore fondu passe à travers les pores de la peau.

Le phosphore n'est pas livré au commerce sous la forme de pains, mais sous celle de bâtons de quelques millimètres de diamètre. On forme ces bâtons en fondant le phosphore dans l'eau et en plongeant dans le phosphore fondu un tube de verre légèrement conique, dans lequel on fait monter par aspiration le phosphore en fusion.

On doit laisser dans le tube une couche d'eau destinée à recouvrir le phosphore et à empêcher que le phosphore fondu ne pénètre dans la bouche de l'opérateur ; on ferme alors avec le

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS
FAC. DE MED. U.A.N.L.
BIBLIOTECA

doigt le tube que l'on porte dans l'eau froide ; on retire ensuite le phosphore du tube à l'aide d'une légère secousse. Ces bâtons à l'usage du commerce sont conservés dans l'eau.

Usages du phosphore. — La fabrication du phosphore a pris une assez grande extension dans ces dernières années, et son prix, jadis si élevé, n'est plus aujourd'hui que de 7 ou 8 fr. le kilogramme.

Le phosphore est principalement employé dans la fabrication des allumettes à frottement, et dans les laboratoires de chimie pour faire l'analyse de l'air et préparer les phosphures, l'acide phosphorique, etc. Pour ces différents usages, on consomme annuellement en France 36000 kilogrammes de phosphore environ.

COMBINAISONS DU PHOSPHORE AVEC L'OXYGÈNE.

Le phosphore produit, en se combinant avec l'oxygène, les composés suivants :

Acide phosphorique	PhO^5 ;
— phosphoreux	PhO^3 ;
— hypophosphoreux	PhO ;
— phosphatique	$Ph^3O^{13} = PhO^3, 2PhO^5$;
Oxyde de phosphore	Ph^2O.

ACIDE PHOSPHORIQUE ANHYDRE. PhO^5.

Équivalent = 887,5 ou 71.

Propriétés. — L'acide phosphorique anhydre est solide, blanc ; il se présente ordinairement en flocons filamenteux très-déliquescents ; il s'hydrate au contact de l'eau en faisant entendre un bruit comparable à celui que produit un fer rouge que l'on plonge dans ce liquide ; il se volatilise au rouge blanc sans éprouver de décomposition ; comme son point de volatilisation est très-élevé, il peut déplacer l'acide sulfurique de ses combinaisons. Il est décomposé par le charbon, sous l'influence de la chaleur, et forme de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone et du phosphore. Son affinité pour l'eau est très-grande : chauffé avec de l'acide sulfurique ordinaire, il le déshydrate, et produit de l'acide sulfurique anhydre.

Cette grande affinité pour l'eau fait souvent employer l'acide phosphorique pour dessécher les gaz ; cet acide sert aussi, dans les recherches de chimie, à déshydrater certaines substances

organiques, et à déterminer la combinaison de l'oxygène et de l'hydrogène qu'elles contiennent pour former de l'eau dont l'acide phosphorique s'empare.

Préparation. — On obtient l'acide phosphorique anhydre en faisant brûler du phosphore dans de l'air privé d'humidité (*fig.* 65).

On introduit sous une cloche contenant de l'air desséché au moyen de la chaux quelques fragments de phosphore en combustion, placés dans une petite coupelle qui repose sur un bouchon de liége.

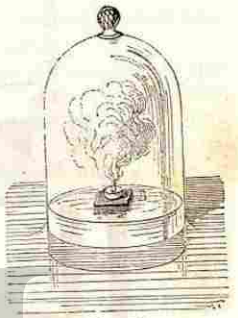

Fig. 65.

L'expérience doit être faite sur une cuve à mercure. Ce liquide monte dans la cloche à mesure que la combustion continue, et remplace l'oxygène qui est absorbé par le phosphore. On voit se déposer contre les parois de la cloche des flocons lanugineux d'acide phosphorique anhydre. La quantité d'acide phosphorique qui se produit dans l'expérience précédente dépend de la capacité de la cloche, et par conséquent de la quantité d'oxygène qui s'y trouve ; lorsque ce gaz est absorbé, le phosphore s'éteint.

On a cherché à rendre cette opération continue en faisant brûler du phosphore dans un courant d'air sec. L'appareil suivant, que l'on doit à M. Delalande, est généralement employé dans les laboratoires : il consiste en une cloche à trois tubulures E, F, H s'appliquant exactement sur un plan de verre bien dressé (*fig.* 66). La tubulure E communique avec une série de tubes contenant du chlorure de calcium et de l'acide sulfurique destinés à dessécher l'air. La tubulure F porte un large tube de verre G, à l'extrémité duquel se trouve suspendue une capsule où l'on place le phosphore. La tubulure H communique avec un aspirateur qui détermine un courant d'air dans l'appareil. Cet air se dessèche en traversant un flacon et un tube remplis de chlorure de calcium représentés à gauche de la figure.

On commence par introduire du phosphore dans la capsule au moyen du tube G ; on l'enflamme avec une tige de fer rouge ; la circulation de l'air s'établit dans l'appareil, et l'on voit bientôt la cloche se remplir de flocons d'acide phosphorique anhydre, qui retombent sur la glace A.

On jette de temps en temps de petits morceaux de phosphore par le tube G, en ayant soin de fermer l'ouverture de ce tube

par un bouchon, dès que le phosphore est introduit, afin d'éviter l'accès de l'air humide dans l'appareil.

Action de l'eau et de la chaleur sur l'acide phosphorique. — Les phénomènes qui résultent de l'action de l'eau

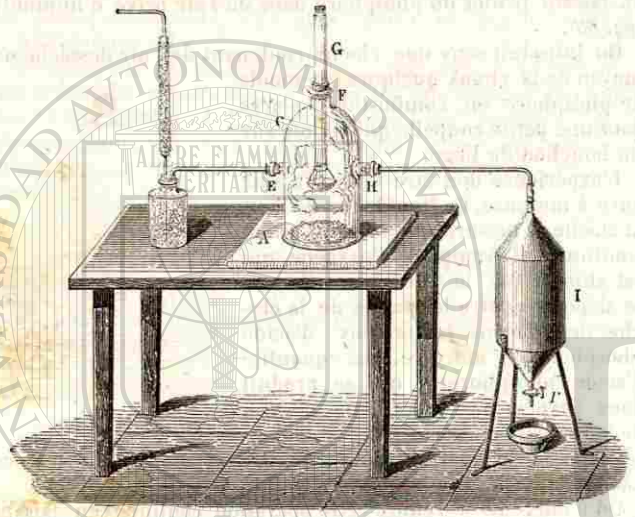

Fig. 66.

sur l'acide phosphorique se rattachent à la découverte de l'isomérie, et constituent un des points les plus intéressants des théories chimiques.

On savait depuis longtemps que l'acide phosphorique ordinaire n'a pas la propriété de précipiter l'albumine, mais que l'acide phosphorique, après avoir été calciné, forme des flocons blancs et abondants dans l'albumine et la coagule avec la même facilité que l'acide azotique. On avait reconnu, en outre, qu'une dissolution d'acide phosphorique calciné, abandonnée à elle-même, perd la propriété de précipiter l'albumine, et peut la coaguler après une nouvelle calcination.

Clarke, chimiste anglais, avait observé que le phosphate de soude ordinaire, qui forme un précipité jaune dans les sels d'argent, précipite ces sels en blanc après avoir été calciné au rouge.

Ce chimiste, croyant que les précipités jaune et blanc, formés dans les sels d'argent par les phosphates, avaient la même

composition, introduisit dans la science l'idée de l'*isomérie*, d'après laquelle deux corps formés des mêmes éléments, unis dans les mêmes proportions, peuvent néanmoins offrir des propriétés différentes.

L'idée d'isomérie s'appuyait du reste sur des expériences très-précises faites antérieurement par M. Chevreul, et qui démontraient que l'albumine coagulée par la chaleur et l'albumine desséchée dans le vide ont la même composition, tout en présentant des propriétés différentes.

Cependant les analyses de Clarke, qui avaient donné naissance à l'idée de l'isomérie, étaient inexactes.

M. Graham démontra, par des expériences rigoureuses, que l'acide phosphorique et le phosphate de soude calcinés n'ont pas la même composition qu'avant la calcination, et que leur action différente sur l'albumine ou sur les sels d'argent s'explique naturellement, puisque leur composition n'est pas la même.

M. Graham fit paraître alors, sur les hydrates de l'acide phosphorique, un travail remarquable, dont nous allons présenter les principaux résultats.

Il existe trois combinaisons de l'eau avec l'acide phosphorique :

$$PhO^5,HO\ ;\quad PhO^5,2HO\ ;\quad PhO^5,3HO.$$

Ces trois hydrates sont surtout caractérisés par des capacités de saturation différentes, et représentées pour chacun par le nombre d'équivalents d'eau qu'il renferme ; ils produisent avec les bases les séries salines suivantes :

$$PhO^5,MO\ ;\quad PhO^5,2MO\ ;\quad PhO^5,3MO.$$

Le premier hydrate a été nommé *acide métaphosphorique* ; le deuxième, *acide pyrophosphorique* ; et le troisième, *acide phosphorique*.

Ces acides ont une grande tendance à prendre autant d'équivalents de bases qu'ils contiennent d'équivalents d'eau ; toutefois, ces bases peuvent être remplacées en partie par de l'eau, qui paraît remplir dans les sels le même rôle qu'un oxyde métallique.

Ces divers hydrates possèdent des caractères très-tranchés qui permettent d'en constater l'existence de la façon la plus nette ; ces caractères sont les suivants :

	Albumine.	Azotate d'argent.	Chlorure de barium.
PhO^5,HO....	Précipitée....	Précipité blanc....	Précipité blanc.
$PhO^5,2HO$...	Dissoute	— —	Pas de précipité.
$PhO^5,3HO$..	Dissoute	— jaune....	—

par un bouchon, dès que le phosphore est introduit, afin d'éviter l'accès de l'air humide dans l'appareil.

Action de l'eau et de la chaleur sur l'acide phosphorique. — Les phénomènes qui résultent de l'action de l'eau

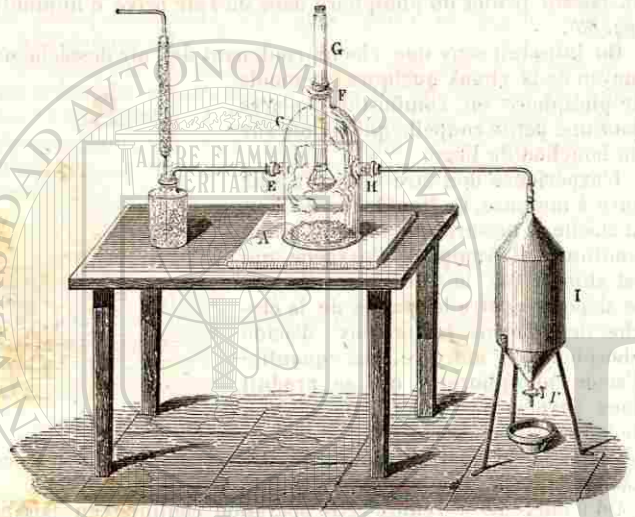

Fig. 66.

sur l'acide phosphorique se rattachent à la découverte de l'isomérie, et constituent un des points les plus intéressants des théories chimiques.

On savait depuis longtemps que l'acide phosphorique ordinaire n'a pas la propriété de précipiter l'albumine, mais que l'acide phosphorique, après avoir été calciné, forme des flocons blancs et abondants dans l'albumine et la coagule avec la même facilité que l'acide azotique. On avait reconnu, en outre, qu'une dissolution d'acide phosphorique calciné, abandonnée à elle-même, perd la propriété de précipiter l'albumine, et peut la coaguler après une nouvelle calcination.

Clarke, chimiste anglais, avait observé que le phosphate de soude ordinaire, qui forme un précipité jaune dans les sels d'argent, précipite ces sels en blanc après avoir été calciné au rouge.

Ce chimiste, croyant que les précipités jaune et blanc, formés dans les sels d'argent par les phosphates, avaient la même

composition, introduisit dans la science l'idée de l'*isomérie*, d'après laquelle deux corps formés des mêmes éléments, unis dans les mêmes proportions, peuvent néanmoins offrir des propriétés différentes.

L'idée d'isomérie s'appuyait du reste sur des expériences très-précises faites antérieurement par M. Chevreul, et qui démontraient que l'albumine coagulée par la chaleur et l'albumine desséchée dans le vide ont la même composition, tout en présentant des propriétés différentes.

Cependant les analyses de Clarke, qui avaient donné naissance à l'idée de l'isomérie, étaient inexactes.

M. Graham démontra, par des expériences rigoureuses, que l'acide phosphorique et le phosphate de soude calcinés n'ont pas la même composition qu'avant la calcination, et que leur action différente sur l'albumine ou sur les sels d'argent s'explique naturellement, puisque leur composition n'est pas la même.

M. Graham fit paraître alors, sur les hydrates de l'acide phosphorique, un travail remarquable, dont nous allons présenter les principaux résultats.

Il existe trois combinaisons de l'eau avec l'acide phosphorique :

$$PhO^5,HO\ ;\quad PhO^5,2HO\ ;\quad PhO^5,3HO.$$

Ces trois hydrates sont surtout caractérisés par des capacités de saturation différentes, et représentées pour chacun par le nombre d'équivalents d'eau qu'il renferme ; ils produisent avec les bases les séries salines suivantes :

$$PhO^5,MO\ ;\quad PhO^5,2MO\ ;\quad PhO^5,3MO.$$

Le premier hydrate a été nommé *acide métaphosphorique* ; le deuxième, *acide pyrophosphorique* ; et le troisième, *acide phosphorique*.

Ces acides ont une grande tendance à prendre autant d'équivalents de bases qu'ils contiennent d'équivalents d'eau ; toutefois, ces bases peuvent être remplacées en partie par de l'eau, qui paraît remplir dans les sels le même rôle qu'un oxyde métallique.

Ces divers hydrates possèdent des caractères très-tranchés qui permettent d'en constater l'existence de la façon la plus nette ; ces caractères sont les suivants :

	Albumine.	Azotate d'argent.	Chlorure de barium.
PhO^5,HO....	Précipitée....	Précipité blanc....	Précipité blanc.
$PhO^5,2HO$...	Dissoute	— —	Pas de précipité.
$PhO^5,3HO$..	Dissoute	— jaune....	—

Ainsi les phosphates et les pyrophosphates peuvent être représentés par les formules suivantes, M indiquant d'une manière générale un équivalent de métal :

Phosphates	Tribasiques.	$PhO^5,3MO$.	Pyrophosphates	Neutres. $PhO^5,2MO$.
	Neutres	$PhO^5,2MO.HO$.		
	Acides	$PhO^5,MO,2HO$.		Acides. PhO^5,MO,HO.

Les considérations précédentes ont été développées par monsieur Liebig, et étendues par cet illustre chimiste à un grand nombre d'acides organiques.

Pendant longtemps les sels qu'on appelait *sels neutres* ont été regardés comme formés d'un équivalent d'acide et d'un équivalent de base.

Cette règle n'est pas applicable à tous les sels, puisqu'un phosphate neutre contient 3 équivalents de base et un pyrophosphate 2 équivalents. Il devient nécessaire de séparer les acides en *acides monobasiques*, *bibasiques* ou *tribasiques*, suivant qu'ils s'unissent à 1, 2 ou 3 équivalents de base pour former des sels neutres.

D'après ces définitions, l'acide métaphosphorique est un acide monobasique, l'acide pyrophosphorique est bibasique, et l'acide phosphorique tribasique.

(*) On peut expliquer, d'après ce qui précède, les modifications que l'acide phosphorique et les phosphates éprouvent par l'action de la chaleur. En effet, l'acide phosphorique, qui ne précipite pas l'albumine, a pour composition $PhO^5,3HO$; lorsqu'on le calcine, il perd 2 équivalents d'eau et se transforme en PhO^5,HO (acide métaphosphorique), qui est un nouvel acide ayant la propriété de précipiter l'albumine. Ce dernier acide se changeant peu à peu au contact de l'eau en acide phosphorique $PhO^5,3HO$, on conçoit qu'il cesse, au bout d'un certain temps, de coaguler l'albumine.

On conçoit également les changements que subit le phosphate de soude lorsqu'on le calcine : en effet, le phosphate de soude, qui précipite l'azotate d'argent en jaune, a pour formule, après avoir été desséché, $(NaO)^2,PhO^5,HO$: dans ce sel, l'équivalent d'eau HO peut être assimilé à un troisième équivalent de base NaO. Sa réaction sur l'azotate d'argent est exprimée par la formule suivante :

$$(NaO,^2,HO,PhO^5 + 3(AgO,AzO^5) = (AgO)^3,PhO^5 + 2(NaO,AzO^5) + AzO^5,HO.$$

On voit que, dans ce cas, un équivalent d'acide azotique se trouve mis en liberté : aussi la liqueur, qui était alcaline d'abord, est devenue acide après la précipitation.

Lorsqu'on calcine le phosphate de soude, on lui fait perdre un équivalent d'eau, et on le transforme en pyrophosphate de soude $(NaO)^2,PhO^5$.

L'acide pyrophosphorique étant un acide différent de l'acide phosphorique, qui ne prend que 2 équivalents de base pour former des sels neutres, on conçoit qu'un pyrophosphate puisse produire un précipité blanc dans l'azotate d'argent, tandis que ce dernier sel est précipité en jaune par un phosphate.

Dans la réaction du pyrophosphate de soude sur l'azotate d'argent, la liqueur reste neutre :

$$(NaO)^2,PhO^5 + 2(AgO,AzO^5) = (AgO)^2,PhO^5 + 2(NaO,AzO^5).$$

On voit donc, en résumé, que les modifications que la chaleur fait éprouver à l'acide phosphorique et aux phosphates sont dues à un changement réel dans l'état d'hydratation de ces corps.

(*) Les pyrophosphates se décomposent quand on les soumet à l'action de l'eau à 180° dans des tubes fermés aux deux bouts : il peut alors se présenter deux cas.

Si la base du pyrophosphate peut former un phosphate insoluble, ce phosphate se précipite, et il reste un phosphate acide en dissolution. On a aussi pour le pyrophosphate d'argent :

$$[(AgO)^2,PhO^5] = 2HO = (AgO)^3,PhO^5 + AgO,(HO)^2,PhO^5.$$

La transformation est d'ailleurs facile à observer, car le pyrophosphate d'argent est blanc, tandis que le phosphate est jaune.

Si la base du pyrophosphate forme un phosphate soluble, on obtient un phosphate neutre correspondant au phosphate de soude ordinaire :

$$[(KO)^2,PhO^5]^2 + 2HO = [(KO)^2,HO,PhO^5]^2.$$

Les métaphosphates donnent, dans les mêmes circonstances, des phosphates insolubles et de l'acide phosphorique libre qui dissout en petite quantité les phosphates précipités. Comme cet acide ne dissout que très-peu de phosphate de chaux, il est facile d'étudier la réaction sur le métaphosphate de chaux :

$$[(CaO,PhO^5)^3 + 6HO = (CaO)^3,PhO^5 + [PhO^5,3HO]^2.$$

Les métaphosphates de potasse et de soude donnent des phosphates acides :

$$NaO,PhO^5 + 2HO = NaO,(HO)^2,PhO^5.$$ (M. A. Reynoso.)

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

(*) ACIDE MÉTAPHOSPHORIQUE. PhO^5,HO.

quivalent = 1000 ou 80.

Propriétés. — L'acide métaphosphorique est vitreux, incristallisable ; il coagule l'albumine et forme dans les sels de baryte solubles un précipité blanc. Il précipite les sels de chaux et d'argent sous la forme de masses blanches et gluantes.

L'acide métaphosphorique s'hydrate peu à peu au contact de l'eau, et passe, avant de se transformer en acide phosphorique $PhO^5,3HO$, par l'état intermédiaire d'acide pyrophosphorique $PhO^5,2HO$.

Préparation. — On obtient cet acide :
1° En calcinant fortement l'acide phosphorique trihydraté ;
2° En décomposant le phosphate d'ammoniaque par la chaleur.

(*) ACIDE PYROPHOSPHORIQUE. $PhO^5,2HO$.

Équivalent = 1112,5 ou 89.

Propriétés. — Cet acide est vitreux comme l'acide métaphosphorique, et peut cristalliser avec 2 équivalents d'eau.
(M. Péligot.)

Préparation. — On obtient l'acide pyrophosphorique en transformant par la chaleur le phosphate de soude $(NaO)^2,HO,PhO^5$ en pyrophosphate $(NaO)^2,PhO^5$, puis en précipitant ce dernier sel par l'acétate de plomb : il se forme du pyrophosphate de plomb, qui, décomposé par l'acide sulfhydrique, donne de l'acide pyrophosphorique.

$$PhO^5,2PbO + 2HS = PbS + PhO^5.2HO.$$

Une dissolution d'acide métaphosphorique se transforme peu à peu en un mélange d'acide pyrophosphorique et d'acide phosphorique trihydraté. Après un temps très-court, l'acide pyrophosphorique finit par se changer lui-même en acide phosphorique trihydraté.

ACIDE PHOSPHORIQUE TRIHYDRATÉ. $PhO^5,3HO$.

(ACIDE PHOSPHORIQUE ORDINAIRE.)

Equivalent = 1225,0 ou 98.

Propriétés. — Cet acide peut cristalliser ; d'après M. Péligot, ses cristaux ont pour formule $PhO^5,3HO$. Il est inodore ; sa saveur est franchement acide. Il rougit fortement la teinture de tournesol. Lorsqu'on le chauffe, il entre en fusion et forme une masse vitreuse ; la calcination le transforme successivement en acide pyrophosphorique et en acide métaphosphorique. La chaleur ne peut le ramener à l'état d'acide phosphorique anhydre.

L'acide phosphorique trihydraté se volatilise à une température très-élevée sans se décomposer. Il attaque le verre et la porcelaine ; il est réduit par le charbon, et donne de l'oxyde de carbone, de l'acide carbonique et du phosphore.

Fondu dans un creuset de platine, en présence du charbon ou d'un gaz réducteur, il attaque le métal en formant un phosphure de platine fusible. Toutefois, une partie de l'acide échappe à la décomposition, et distille en présence du charbon.

L'acide phosphorique trihydraté se distingue des hydrates précédents par la propriété suivante :

Combiné avec les bases, il donne naissance à des phosphates précipitant en jaune l'azotate d'argent.

(*) **Composition.** — On trouve, par la méthode employée pour l'acide sulfurique, en remplaçant le soufre par le phosphore, que l'acide phosphorique est formé en centièmes de :

Phosphore	44,44
Oxygène	55,56
	100,00

En représentant l'acide phosphorique par la formule PhO^5, la composition de cet acide en équivalents est :

$$Ph = 400$$
$$O^5 = 500$$
$$PhO^5 = 900$$

Le nombre 900 représente la quantité d'acide phosphorique qui s'unit à 3 équivalents de base pour former des phosphates neutres.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN ®
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Préparation. — On prépare l'acide phosphorique hydraté en oxydant le phosphore par l'acide azotique ; on opère sur une petite quantité de phosphore, pour éviter une action trop vive qui pourrait déterminer la rupture de l'appareil et causer des accidents.

On prend, en général, 30 gr. de phosphore et 200 gr. d'acide azotique à 20° de l'aréomètre de Baumé. On introduit ce mélange dans une cornue de verre qui communique avec un ballon, et on le chauffe avec quelques charbons, en ayant soin de retirer le feu dès que les vapeurs rutilantes commencent à se dégager avec quelque abondance. La liqueur est ensuite concentrée jusqu'à consistance sirupeuse. L'évaporation s'achève dans une capsule de platine, parce que l'acide phosphorique attaque le verre.

(*) On prépare encore l'acide phosphorique hydraté en décomposant par l'eau le perchlorure de phosphore, qui a pour formule $PhCl^5$:

$$PhCl^5 + 8HO = PhO^5,3HO + 5HCl.$$

On évapore la liqueur pour chasser l'acide chlorhydrique qui s'est formé.

(*) On peut encore retirer l'acide phosphorique des os calcinés, en les traitant par les deux tiers de leur poids d'acide sulfurique, et ajoutant 10 parties d'eau dans le mélange. Il se forme du sulfate de chaux insoluble et du phosphate acide de chaux soluble. On ajoute dans la liqueur un excès d'ammoniaque, qui produit du phosphate d'ammoniaque soluble et du phosphate de chaux basique insoluble.

Le phosphate d'ammoniaque, ainsi obtenu, donne par la calcination de l'acide métaphosphorique, qui se change par l'action de l'eau en acide phosphorique ordinaire.

État naturel. — L'acide phosphorique se trouve dans la nature à l'état de phosphates de fer, de manganèse, de plomb, de chaux, d'alumine, de magnésie et de phosphate ammoniaco-magnésien. Un grand nombre de substances d'origine organique contiennent des phosphates.

(*) ACIDE PHOSPHOREUX ANHYDRE. PhO^3.

Équiv. = 687,5 ou 55.

L'acide phosphoreux anhydre est blanc, solide et volatil.

Il est soluble dans l'eau ; son affinité pour ce liquide est très-grande; il absorbe facilement l'oxygène et se transforme en

acide phosphorique. Une température peu élevée suffit pour l'enflammer.

(*) ACIDE PHOSPHOREUX HYDRATÉ. PhO^3, 3HO.

Propriétés. — L'acide phosphoreux hydraté a pour formule $PhO^3,3HO$. Deux de ces équivalents d'eau peuvent seuls être chassés par les bases; les phosphites retiennent tous un équivalent d'eau (Wurtz).

L'acide phosphoreux hydraté cristallise en parallélipipèdes transparents. Il se transforme, par la chaleur, en acide phosphoreux et en hydrogène phosphoré.

Il a une grande affinité pour l'oxygène, et peut réduire certains oxydes métalliques. Lorsqu'on le chauffe avec de l'oxyde de mercure, il réduit cet oxyde et se change en acide phosphorique. Il décompose aussi les sels d'or et d'argent.

Composition. — L'acide phosphoreux est formé de :

Phosphore	= 400
Oxygène	= 300
Acide phosphoreux	= 700

Sa composition en centièmes est la suivante :

Phosphore	=	57,14
Oxygène	=	42,86
		100,00

Préparation. — Pour obtenir l'acide phosphoreux anhydre, on chauffe légèrement du phosphore dans un tube de verre effilé, où l'on fait passer lentement un courant d'air atmosphérique, de manière que l'oxygène ne soit jamais en excès ; l'acide phosphoreux vient alors se condenser dans la partie froide du tube.

Pour obtenir l'acide phosphoreux hydraté, on décompose par l'eau le protochlorure de phosphore $PhCl^3$:

$$PhCl^3 + 6HO = PhO^3,3HO + 3HCl.$$

Lorsqu'on évapore la liqueur à sec, l'acide chlorhydrique se dégage et l'acide phosphoreux hydraté cristallise. Pour préparer l'acide phosphoreux rapidement, on fait arriver un courant de chlore dans du phosphore fondu dans de l'eau chaude ; le

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

chlorure de phosphore se décompose alors au moment même de sa formation.

ACIDE PHOSPHATIQUE OU HYPOPHOSPHORIQUE. Ph^3O^{13}.

Les fumées blanches que dégage le phosphore au contact de l'air froid ne sont autre chose que de l'acide phosphatique hydraté.

Fig. 67.

Pour préparer aisément cet acide, on abandonne à l'air humide les bâtons de phosphore placés dans des tubes effilés *c*; le phosphore disparaît peu à peu et donne naissance à un liquide sirupeux, incolore, très-acide, qui est l'acide phosphatique; cet acide tombe dans le flacon *d* qui est recouvert d'une cloche de verre *a* portant une tubulure *b*, par laquelle entre l'air atmosphérique (*fig.* 67).

L'acide phosphatique ne forme pas avec les bases de sels particuliers, mais des phosphites et des phosphates mélangés.

La composition de cet acide peut être représentée par 2 équivalents d'acide phosphorique et 1 équivalent d'acide phosphoreux :

$$Ph^3O^{13} = 2PhO^5 + PhO^3.$$

Il se comporte, en général, comme un mélange de ces deux acides.

(*) ACIDE HYPOPHOSPHOREUX. PhO.

Équiv. = 487,5 ou 39.

L'acide hypophosphoreux a été découvert par Dulong. On ne connaît pas cet acide à l'état anhydre; son hydrate est représenté par la formule PhO,3HO. Les bases ne déplacent dans cet hydrate qu'un équivalent d'eau; les hypophosphites ont pour composition générale MO,PhO,2HO (M. Wurtz).

Propriétés. — L'acide hypophosphoreux est blanc, visqueux, très-avide d'oxygène; il se décompose, par la chaleur, en acide phosphorique et en hydrogène phosphoré mêlé de vapeurs de phosphure d'hydrogène liquide qui rendent ce gaz spontanément inflammable.

Il réduit un certain nombre d'oxydes métalliques, par exemple, le peroxyde de plomb, et se transforme en acide phosphorique.

Chauffé avec de l'acide sulfurique, il le change en acide sulfureux et donne naissance à un dépôt de soufre. Cette propriété permet de le distinguer de l'acide phosphoreux, qui ne donne pas de dépôt de soufre quand on le fait chauffer avec l'acide sulfurique.

L'acide hypophosphoreux décompose par l'ébullition le sulfate de cuivre, produit un dépôt de cuivre métallique et un dégagement d'hydrogène. Si la réaction se fait à une température peu élevée, on obtient, au lieu de cuivre métallique, une combinaison de métal avec l'hydrogène (hydrure de cuivre) découverte par M. Wurtz, et dont la composition peut être représentée par la formule Cu^2H.

Préparation. — On prépare facilement l'acide hypophosphoreux en faisant bouillir du sulfure de baryum avec du phosphore; il se forme de l'hypophosphite de baryte et de l'acide sulfhydrique qui se dégage :

$$BaS^2 + Ph + 2HO = 2HS + BaO,PhO.$$

En décomposant l'hypophosphite de baryte par l'acide sulfurique, on obtient l'acide hypophosphoreux pur.

Composition. — L'acide hypophosphoreux est formé de :

Phosphore	= 400
Oxygène	= 100
Acide hypophosphoreux	= 500

Il contient, en outre, une quantité d'eau qui n'a pas été déterminée.

Sa composition en centièmes est la suivante :

Phosphore	= 80,00
Oxygène	= 20,00
	100,00

(*) OXYDE DE PHOSPHORE. Ph^2O.

On connaît l'oxyde de phosphore sous deux modifications, l'une *rouge* et l'autre *jaune*.

Propriétés de l'oxyde rouge. — Ce corps a la couleur du minium; il est inodore, plus dense que l'eau, ne luit pas dans

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN ® DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

l'obscurité, résiste à la température du mercure bouillant sans se décomposer; à la température rouge, il se transforme en acide phosphorique et en phosphore : $5Ph^2O = PhO^5 + Ph^9$.

Il s'enflamme quand on le met en contact avec l'acide azotique, et détone à froid quand on le mêle avec le chlorate de potasse. Il est insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther et les huiles essentielles. L'oxyde de phosphore est formé de 2 équivalents de phosphore et 1 équivalent d'oxygène (M. Leverrier).

Préparation. — L'oxyde rouge de phosphore se produit lorsqu'on fait brûler du phosphore dans l'air, ou mieux sous l'eau.

Pour l'obtenir par cette dernière méthode, on fait arriver lentement un courant d'air atmosphérique ou d'oxygène sur du phosphore tenu en fusion sous l'eau.

Ainsi préparé, l'oxyde de phosphore n'est jamais pur; il contient toujours un excès de phosphore; pour s'en débarrasser, on le traite par l'huile de naphte ou le sulfure de carbone, qui dissolvent le phosphore libre et laissent l'oxyde rouge.

L'oxyde ainsi préparé peut encore contenir du phosphore amorphe, lequel est insoluble dans le sulfure de carbone.

Propriétés de l'oxyde jaune de phosphore. — Ce corps, découvert par M. Leverrier, doit être considéré comme une modification isomérique de l'oxyde rouge; il se distingue de ce dernier par sa solubilité dans la potasse. Cet oxyde peut exister à l'état anhydre et à l'état d'hydrate.

Chauffé à 300°, il se transforme en oxyde rouge.

L'oxyde de phosphore hydraté est représenté par la formule $Ph^2O,2HO$: il se déshydrate très-facilement, perd son eau même dans le vide, rougit faiblement la teinture de tournesol, et se dissout sensiblement dans l'eau.

Il se combine avec la potasse, l'ammoniaque, et forme des composés colorés en brun.

Préparation. — Pour obtenir l'oxyde jaune de phosphore, on fait dissoudre du phosphore dans du protochlorure de phosphore et on abandonne la liqueur à l'air sous l'influence de la lumière.

Il se forme bientôt dans la liqueur une croûte jaune, qui est une combinaison d'acide phosphorique et d'oxyde de phosphore, représentée par la formule PhO^5,Ph^2O. Ce composé se dissout dans l'eau qu'il colore en jaune ; lorsqu'on porte cette dissolution à une température de 80° environ, il se dépose une poudre jaune, qui est de l'hydrate d'oxyde de phosphore. Cet hydrate, exposé

dans le vide, se transforme en oxyde de phosphore anhydre et cristallin.

COMBINAISONS DU PHOSPHORE AVEC L'HYDROGÈNE.

La combinaison de phosphore et d'hydrogène la plus anciennement connue est le gaz hydrogène phosphoré, spontanément inflammable. Gengembre découvrit ce gaz en 1783, en faisant bouillir du phosphore avec une dissolution de potasse.

H. Davy signala plus tard une autre combinaison gazeuse de phosphore et d'hydrogène, qui n'est pas inflammable à la température ordinaire, et qu'il avait obtenue par l'action de la chaleur sur l'acide phosphoreux hydraté.

On désigna pendant longtemps le premier de ces deux gaz sous le nom d'*hydrogène perphosphoré*, et le second sous celui d'*hydrogène protophosphoré* ou *sesquiphosphoré*, et on leur donna les formules PhH^2 et PhH^3.

Plus tard, M. H. Rose démontra que ces deux gaz avaient une composition identique, et crut pouvoir conclure de ses expériences qu'ils ne différaient que par leur état moléculaire.

Enfin M. Paul Thenard prouva qu'il n'existe qu'un seul phosphure d'hydrogène gazeux, et que la propriété que présente souvent ce gaz d'être spontanément inflammable est due à la présence d'une faible quantité d'un phosphure d'hydrogène liquide et volatil, PhH^2.

La matière solide, de couleur jaune, que laisse déposer le gaz spontanément inflammable sur les parois des éprouvettes dans lesquelles on le conserve, constitue un troisième phosphure d'hydrogène.

Il existe donc trois combinaisons de phosphure et d'hydrogène :

1° Un phosphure liquide PhH^2;
2° Un phosphure solide Ph^2H;
3° Un phosphure gazeux PhH^3.

Les recherches de M. Paul Thenard sur ces phosphures d'hydrogène permettent d'interpréter de la manière la plus nette toutes les réactions qui se rapportent à leur histoire.

(*) PHOSPHURE D'HYDROGÈNE LIQUIDE. PhH^2.

Équiv. = 412,5 ou 33.

Le phosphure d'hydrogène liquide a été découvert par M. Paul Thenard.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Propriétés. — Ce phosphure d'hydrogène est liquide, incolore ; il ne se congèle pas à — 20° ; une température de + 30° suffit pour le décomposer.

Son pouvoir réfringent est considérable ; il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther : l'essence de térébenthine le décompose immédiatement.

Le phosphure d'hydrogène liquide est un des corps les plus inflammables que l'on connaisse. Mis au contact de l'air, il brûle avec une flamme des plus éclatantes.

Exposé à l'influence de la lumière, il se transforme en phosphure gazeux et en phosphure solide :

$$5PhH^2 = Ph^2H + 3PhH^3.$$

Ce dédoublement du phosphure d'hydrogène liquide se produit dans un grand nombre de circonstances, et constitue l'une de ses propriétés les plus importantes.

La plus faible trace de vapeur de phosphure liquide, mêlée aux gaz combustibles, tels que l'hydrogène, l'oxyde de carbone, le cyanogène, le gaz oléfiant, etc., leur communique, comme au gaz hydrogène phosphoré lui-même, la propriété de s'enflammer spontanément au contact de l'air.

Préparation. — On prépare le phosphure d'hydrogène liquide en décomposant par l'eau le phosphure de calcium, et recueillant, dans un récipient convenablement refroidi, le phosphure liquide dont les vapeurs se mêlent avec le gaz qui se dégage.

$$PhCa^2 + 2HO = PhH^2 + 2CaO.$$

Le phosphure de calcium s'obtient en faisant passer des vapeurs de phosphore sur la chaux portée au rouge ; il est ainsi mélangé avec du phosphate de chaux et constitue ce que l'on appelle le *phosphure de chaux*. Le phosphate de chaux qui accompagne le phosphure de calcium ne joue aucun rôle dans l'action de l'eau sur le phosphure de calcium.

(*) PHOSPHURE D'HYDROGÈNE SOLIDE. Ph^2H.

Équiv. = 787,5 ou 63.

Propriétés. — Le phosphure d'hydrogène solide est d'un beau jaune, et répand une faible odeur de phosphore ; il devient rouge lorsqu'on l'expose à la lumière, ne luit pas dans l'obscurité, et ne s'enflamme que lorsqu'on le porte à une température

de 160° : chauffé à l'abri de l'oxygène, il peut supporter une température de 175° sans se décomposer ; mais, à une chaleur plus forte, il donne de l'hydrogène et des vapeurs de phosphore. Il est insoluble dans l'eau et l'alcool ; mais, lorsqu'on le laisse dans l'eau en l'exposant à la radiation solaire, il se dissout peu à peu en dégageant de l'hydrogène et se transforme en acide phosphorique.

Il détone lorsqu'on le chauffe avec du chlorate de potasse, de l'oxyde de cuivre ou de l'oxyde d'argent.

Préparation. — On peut préparer le phosphure d'hydrogène solide en abandonnant sur l'eau des éprouvettes qui contiennent du phosphure d'hydrogène gazeux (M. Leverrier).

On prépare encore le phosphure d'hydrogène solide en faisant arriver dans de l'acide chlorhydrique le gaz spontanément inflammable, qui prend naissance par l'action du phosphore sur les alcalis hydratés, ou par celle de l'eau sur le phosphure de chaux. Le gaz hydrogène phosphoré spontanément inflammable contient du phosphure d'hydrogène liquide, et ce corps, en présence de l'acide chlorhydrique, se décompose en phosphure gazeux et en phosphure solide. (M. Paul Thenard.)

PHOSPHURE D'HYDROGÈNE GAZEUX. PhH^3.

(HYDROGÈNE PHOSPHORÉ.)

Equivalent = 425 ou 34.

Ce phosphure d'hydrogène est un gaz incolore, d'une odeur alliacée très-fétide et caractéristique. Sa densité est 1,185.

L'eau dissout un huitième environ de son volume d'hydrogène phosphoré. Ce gaz est beaucoup plus soluble dans l'alcool, l'éther et l'essence de térébenthine.

L'hydrogène phosphoré est très-combustible ; toutefois, lorsqu'il est pur, il faut porter sa température à 100° environ pour qu'il brûle au contact de l'air : mêlé à la vapeur du phosphure liquide PhH^3, il s'enflamme spontanément à l'air, et chaque bulle qui sort de la surface du mercure ou de l'eau brûle avec une légère explosion, en produisant une couronne de fumée qui s'élève dans l'air en s'élargissant souvent avec régularité. Le produit de cette combustion consiste en eau et en acide phosphorique.

Lorsqu'on enflamme de l'hydrogène phosphoré contenu dans une éprouvette, le refroidissement causé par les parois du verre rend la combustion incomplète, et l'air ne se mêlant d'ailleurs

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

que lentement avec le gaz combustible, on remarque sur les parois de l'éprouvette un dépôt jaune de phosphore divisé ou d'oxyde de phosphore.

(*) D'après M. Graham, lorsqu'on ajoute à de l'hydrogène phosphoré de très-petites quantités de bi-oxyde d'azote, on lui communique la propriété de s'enflammer spontanément à l'air. M. Paul Thenard explique ce phénomène en admettant que le bi-oxyde d'azote, au moment où il absorbe l'oxygène de l'air, élève assez la température de l'hydrogène phosphoré pour le rendre inflammable.

Quand l'hydrogène phosphoré contient une faible quantité de vapeurs de phosphure d'hydrogène liquide, il brûle avec un éclat très-vif lorsqu'on en introduit quelques bulles dans un flacon rempli d'oxygène. Cette combustion, l'une des plus éclatantes que l'on connaisse, transforme le gaz hydrogène phosphoré en acide phosphorique et en eau.

Le chlore décompose l'hydrogène phosphoré en produisant un dégagement de chaleur et de lumière. Cette expérience doit être faite avec prudence, car, si l'on introduisait le chlore trop rapidement dans l'hydrogène phosphoré, l'éprouvette qui le renferme pourrait être brisée avec détonation. Suivant les proportions de chlore employé, il se produit, en même temps que de l'acide chlorhydrique, du phosphore libre, du chlorure liquide de phosphore $PhCl^3$ ou du perchlorure solide $PhCl^5$.

Le gaz hydrogène phosphoré, qui n'est pas décomposé par l'oxygène à la pression ordinaire, brûle avec vivacité lorsqu'on vient à diminuer la pression. (Houton-Labillardière.)

L'hydrogène phosphoré s'unit à volumes égaux avec l'acide iodhydrique et forme des cristaux cubiques décomposables par l'eau.

Plusieurs chlorures métalliques, tels que les perchlorures d'étain, d'antimoine et de titane, se combinent avec l'hydrogène phosphoré ; l'eau décompose ces combinaisons et en dégage un gaz qui ne s'enflamme pas à l'air.

Le gaz hydrogène phosphoré est absorbé par les dissolutions de cuivre, de plomb, d'argent, etc. ; lorsqu'il est mêlé d'hydrogène, ce dernier gaz laisse un résidu dont le volume indique le degré de pureté de l'hydrogène phosphoré.

(*) **Composition.** — L'hydrogène phosphoré est formé en centièmes de :

Phosphore	91,4
Hydrogène	8,6
	100,0

Un volume d'hydrogène phosphoré est formé de 1 volume et demi d'hydrogène, et d'un quart de volume de vapeur de phosphore.

En représentant l'équivalent de ce gaz par 4 volumes, on voit qu'il contient 6 volumes d'hydrogène ou 3 équivalents, et 1 volume de vapeur de phosphore correspondant à 1 équivalent Ph ; sa formule est PhH^3.

Préparation. — On obtient ce gaz à l'état de pureté en décomposant le phosphure de calcium par l'acide chlorhydrique liquide.

Cette préparation se fait à l'aide d'un flacon à deux tubulures, qui contient de l'acide chlorhydrique ; on y fait tomber les morceaux de phosphure par un large tube de verre. L'air qui reste dans le flacon pourrait occasionner des explosions en déterminant l'inflammation du phosphure d'hydrogène ; aussi doit-on commencer par faire passer de l'acide carbonique dans le flacon pour en chasser complétement l'air. Sous l'influence de l'acide chlorhydrique il se forme du chlorure de calcium et du phosphure liquide.

$$Ca^2Ph + 2HCl = 2CaCl + PhH^2.$$

Mais au contact de l'excès d'acide chlorhydrique, le phosphure liquide se dédouble en phosphure gazeux et en phosphure solide.

On prépare l'hydrogène phosphoré mêlé de vapeurs de phosphure liquide et par conséquent spontanément inflammable :

1° En chauffant dans une petite cornue de verre de l'acide phosphoreux sirupeux, ou de l'acide hypophosphoreux :

$$5PhH^2 = 3PhH^3 + Ph^2H.$$
$$4(PhO^3,3HO) = PhH^3 + 3(PhO^5,3HO).$$
$$2(PhO,3HO) = PhH^3 + (PhO^5,3HO).$$

2° En chauffant dans un ballon de verre des boulettes faites avec de petits fragments de phosphore entourés de chaux humide ; l'eau est décomposée, il se forme de l'hydrogène phosphoré, de l'hydrogène libre et de l'hypophosphite de chaux ; comme l'hydrogène phosphoré qui se produit est spontanément inflammable, on doit laisser dans l'intérieur du ballon le moins possible d'air, pour éviter qu'il ne se forme un mélange détonant. Après avoir introduit quelques boulettes de phosphore et de chaux dans le ballon, on le remplit ensuite aux deux tiers avec de la chaux éteinte (*fig.* 68) ;

3° En traitant par l'eau le phosphure de chaux ;

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

4° En faisant chauffer du phosphore avec une dissolution concentrée de potasse ou de soude.

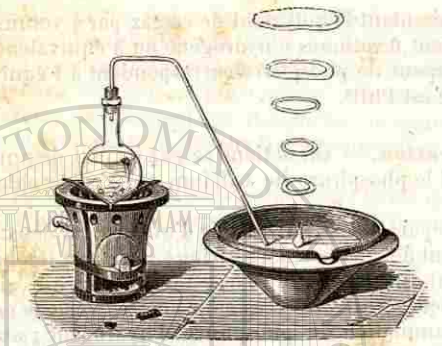

Fig. 68.

(*) COMBINAISONS DU PHOSPHORE AVEC LE CHLORE.

Le chlore s'unit au phosphore en deux proportions pour former le protochlorure de phosphore $PhCl^3$ et le perchlorure $PhCl^5$.

PROTOCHLORURE DE PHOSPHORE. $PhCl^3$.

Équivalent = 1717,0 ou 137,5.

Ce corps est liquide, incolore ; il fume à l'air et bout à 78°.

Sa densité est 1,45, et celle de sa vapeur est 4,742.

Il est formé de 1 volume de vapeur de phosphore et de 6 volumes de chlore condensés en 4 volumes.

Le protochlorure de phosphore dissout le phosphore : cette dissolution, jetée sur du papier, s'évapore rapidement et laisse un résidu de phosphore très-divisé qui brûle et détermine l'inflammation du papier.

L'action de l'eau sur les deux chlorures de phosphore constitue un des points les plus importants de leur histoire.

L'eau décompose le protochlorure de phosphore et le transforme en acide chlorhydrique et en acide phosphoreux :

$$PhCl^3 + 3HO = PhO^3 + 3HCl.$$

La préparation de l'acide phosphoreux est fondée sur cette

réaction ; il suffit d'évaporer la liqueur à sec pour obtenir l'acide phosphoreux pur.

Préparation. — On obtient le protochlorure de phosphore en faisant passer un courant de chlore sec sur du phosphore que l'on doit toujours maintenir en grand excès. On place le phosphore dans une petite cornue tubulée D. Le courant de chlore sec arrive par la tubulure, et le chlorure de phosphore se condense dans un ballon E adapté à la cornue (*fig.* 69).

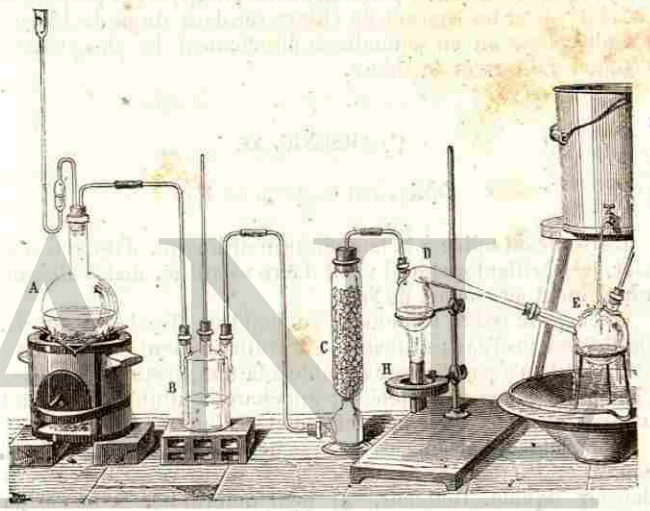

Fig. 69.

La réaction se détermine à la température ordinaire ; elle est accompagnée de chaleur et de lumière. On l'active en chauffant légèrement la cornue qui contient du phosphore. Pour débarrasser le protochlorure de phosphore du phosphore qu'il a dissous, on le distille à une douce chaleur dans une cornue de verre, en prenant la précaution d'opérer dans des vases parfaitement desséchés.

PERCHLORURE DE PHOSPHORE. $PhCl^5$.

Équivalent = 2603,50 ou 208,5.

Ce corps est blanc, solide et cristallin ; il entre en ébullition

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS BIBLIOTECA FAC. DE MED. U. A. N. L.

à 148°. Soumis à une légère pression, il fond facilement et cristallise, par le refroidissement, en prismes incolores. Sa densité de vapeur est 3,65.

Ce chlorure est décomposé par l'eau et transformé en acides phosphorique et chlorhydrique : $PhCl^5 + 5HO = PhO^5 + 5HCl$. Cette réaction se fait avec un dégagement de chaleur assez considérable pour qu'une partie de l'eau et du perchlorure de phosphore se volatilise.

Préparation. — Le perchlorure de phosphore se prépare en faisant passer un courant de chlore sec dans du protochlorure de phosphore ou en soumettant directement le phosphore à l'action d'un excès de chlore.

(*) ARSENIC. As.

Équivalent = 937,5 ou 75.

L'arsenic est solide à la température ordinaire, d'un gris d'acier, très-brillant quand il vient d'être volatilisé, mais s'altérant rapidement au contact de l'air.

Ce corps se réduit facilement en poudre ; il est sans saveur, insoluble dans l'eau ; sa texture est ordinairement cristalline.

L'arsenic n'a pas d'odeur sensible à la température ordinaire ; chauffé au rouge ou projeté sur un charbon allumé, il répand une odeur alliacée très-forte et caractéristique.

La densité de l'arsenic est 5,75 ; sa densité de vapeur est 10,39. Soumis à l'action de la chaleur, ce corps se volatilise sans devenir liquide. Toutefois, on peut déterminer la fusion de l'arsenic en le chauffant dans un tube métallique fermé aux deux extrémités.

L'arsenic se volatilise vers 300° ; ses vapeurs se condensent en cristaux tétraédriques.

Il se combine avec l'oxygène sous l'influence d'une température peu élevée, brûle dans ce gaz avec une flamme bleu pâle, et produit de l'acide arsénieux, appelé improprement dans le commerce *arsenic*.

Un grand nombre de corps simples se combinent directement avec l'arsenic. L'arsenic en poudre, jeté dans un flacon rempli de chlore, s'enflamme et produit des vapeurs blanches de chlorure d'arsenic ($AsCl^3$).

L'arsenic se trouve quelquefois dans la nature à l'état de pureté.

On le prépare en soumettant au grillage des arséniures métal-

liques qui forment de l'acide arsénieux volatil : cet acide, chauffé avec un excès de charbon, se réduit et donne de l'arsenic qui se condense dans des récipients.

L'arsenic est employé pour la destruction des insectes : on le réduit en poudre fine et on le recouvre avec de l'eau. Il se forme de petites quantités d'acide arsénieux qui reste en dissolution dans l'eau.

L'arsenic, introduit dans l'estomac d'un animal, peut n'y déterminer des symptômes d'empoisonnement qu'au bout d'un temps assez long ; on suppose que dans ce cas il devient vénéneux en se transformant en acide arsénieux.

COMBINAISONS DE L'ARSENIC AVEC L'OXYGÈNE

L'arsenic, en se combinant avec l'oxygène, forme les composés suivants :

Oxyde d'arsenic.	»
Acide arsénieux.	AsO^3,
Acide arsénique.	AsO^5.

On voit que le phosphore et l'arsenic, qui, en s'unissant à l'hydrogène, forment deux combinaisons gazeuses correspondantes PhH^3 et AsH^3, présentent la même analogie dans leurs combinaisons avec l'oxygène, puisque les acides arsénieux et arsénique AsO^3 et AsO^5 correspondent, par leur composition, aux acides phosphoreux et phosphorique PhO^3 et PhO^5.

OXYDE D'ARSENIC.

L'existence de ce corps est encore douteuse ; on donne le nom d'*oxyde d'arsenic* à la substance grise qui recouvre l'arsenic exposé à l'air, et qui, pour quelques chimistes, est un mélange d'acide arsénieux et d'arsenic divisé.

L'oxyde d'arsenic, chauffé à une température peu élevée, se transforme en acide arsénieux et en arsenic.

ACIDE ARSÉNIEUX. AsO^3.

Équivalent = 1237,5 ou 99.

Propriétés. — L'acide arsénieux est solide, blanc ; sa saveur est âcre, nauséabonde, et excite la salive ; introduit à petites doses dans l'estomac, il y produit des taches gangréneuses et donne la mort après de vives souffrances.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS
BIBLIOTECA UANL

à 148°. Soumis à une légère pression, il fond facilement et cristallise, par le refroidissement, en prismes incolores. Sa densité de vapeur est 3,65.

Ce chlorure est décomposé par l'eau et transformé en acides phosphorique et chlorhydrique : $PhCl^5 + 5HO = PhO^5 + 5HCl$. Cette réaction se fait avec un dégagement de chaleur assez considérable pour qu'une partie de l'eau et du perchlorure de phosphore se volatilise.

Préparation. — Le perchlorure de phosphore se prépare en faisant passer un courant de chlore sec dans du protochlorure de phosphore ou en soumettant directement le phosphore à l'action d'un excès de chlore.

(*) ARSENIC. As.

Équivalent = 937,5 ou 75.

L'arsenic est solide à la température ordinaire, d'un gris d'acier, très-brillant quand il vient d'être volatilisé, mais s'altérant rapidement au contact de l'air.

Ce corps se réduit facilement en poudre ; il est sans saveur, insoluble dans l'eau ; sa texture est ordinairement cristalline.

L'arsenic n'a pas d'odeur sensible à la température ordinaire ; chauffé au rouge ou projeté sur un charbon allumé, il répand une odeur alliacée très-forte et caractéristique.

La densité de l'arsenic est 5,75 ; sa densité de vapeur est 10,39. Soumis à l'action de la chaleur, ce corps se volatilise sans devenir liquide. Toutefois, on peut déterminer la fusion de l'arsenic en le chauffant dans un tube métallique fermé aux deux extrémités.

L'arsenic se volatilise vers 300° ; ses vapeurs se condensent en cristaux tétraédriques.

Il se combine avec l'oxygène sous l'influence d'une température peu élevée, brûle dans ce gaz avec une flamme bleu pâle, et produit de l'acide arsénieux, appelé improprement dans le commerce *arsenic*.

Un grand nombre de corps simples se combinent directement avec l'arsenic. L'arsenic en poudre, jeté dans un flacon rempli de chlore, s'enflamme et produit des vapeurs blanches de chlorure d'arsenic ($AsCl^3$).

L'arsenic se trouve quelquefois dans la nature à l'état de pureté.

On le prépare en soumettant au grillage des arséniures métal-

liques qui forment de l'acide arsénieux volatil : cet acide, chauffé avec un excès de charbon, se réduit et donne de l'arsenic qui se condense dans des récipients.

L'arsenic est employé pour la destruction des insectes : on le réduit en poudre fine et on le recouvre avec de l'eau. Il se forme de petites quantités d'acide arsénieux qui reste en dissolution dans l'eau.

L'arsenic, introduit dans l'estomac d'un animal, peut n'y déterminer des symptômes d'empoisonnement qu'au bout d'un temps assez long ; on suppose que dans ce cas il devient vénéneux en se transformant en acide arsénieux.

COMBINAISONS DE L'ARSENIC AVEC L'OXYGÈNE

L'arsenic, en se combinant avec l'oxygène, forme les composés suivants :

Oxyde d'arsenic.	»
Acide arsénieux.	AsO^3,
Acide arsénique.	AsO^5.

On voit que le phosphore et l'arsenic, qui, en s'unissant à l'hydrogène, forment deux combinaisons gazeuses correspondantes PhH^3 et AsH^3, présentent la même analogie dans leurs combinaisons avec l'oxygène, puisque les acides arsénieux et arsénique AsO^3 et AsO^5 correspondent, par leur composition, aux acides phosphoreux et phosphorique PhO^3 et PhO^5.

OXYDE D'ARSENIC.

L'existence de ce corps est encore douteuse ; on donne le nom d'*oxyde d'arsenic* à la substance grise qui recouvre l'arsenic exposé à l'air, et qui, pour quelques chimistes, est un mélange d'acide arsénieux et d'arsenic divisé.

L'oxyde d'arsenic, chauffé à une température peu élevée, se transforme en acide arsénieux et en arsenic.

ACIDE ARSÉNIEUX. AsO^3.

Équivalent = 1237,5 ou 99.

Propriétés. — L'acide arsénieux est solide, blanc ; sa saveur est âcre, nauséabonde, et excite la salive ; introduit à petites doses dans l'estomac, il y produit des taches gangréneuses et donne la mort après de vives souffrances.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS
BIBLIOTECA UANL

Les contre-poisons de l'acide arsénieux sont l'hydrate de peroxyde de fer et la magnésie. Ces deux oxydes saturent l'acide arsénieux, et forment avec lui des composés insolubles qui n'ont plus d'action sur l'économie animale.

L'acide arsénieux est volatil au-dessous du rouge ; ses vapeurs sont inodores ; on s'en assure facilement en volatilisant l'acide arsénieux sur une brique chauffée au rouge. L'acide arsénieux, projeté sur des charbons ardents, développe une odeur alliacée qui est celle des vapeurs d'arsenic métallique. Dans cette circonstance, l'acide arsénieux est réduit par le charbon. Sa densité de vapeur = 13,850.

Si, dans la distillation de l'acide arsénieux, les parois du vase de condensation se trouvent portées à une température élevée, les vapeurs d'acide arsénieux forment, en se condensant, une couche vitreuse et transparente. Mais si la distillation se fait dans un récipient où l'air circule, l'acide se condense en cristaux octaédriques isolés.

L'acide arsénieux se liquéfie lorsqu'on le chauffe dans un tube fermé, et produit un liquide incolore. Sous la pression ordinaire, la chaleur le volatilise sans le fondre.

L'acide arsénieux est peu soluble dans l'eau froide, et se dissout en plus grande quantité dans l'eau bouillante : un litre d'eau saturée d'acide arsénieux à la température de 100° contient 110 grammes de cet acide.

L'acide arsénieux peut se dissoudre dans l'ammoniaque sans former de sel ammoniacal, et se dépose de cette dissolution sous la forme de cristaux octaédriques réguliers.

L'acide chlorhydrique dissout l'acide arsénieux avec beaucoup plus de facilité que l'eau pure, sans se combiner avec lui ; mais si l'acide chlorhydrique est concentré et bouillant, il produit, avec l'acide arsénieux, du chlorure d'arsenic $AsCl^3$ qui se volatilise.

L'acide azotique et l'eau régale transforment l'acide arsénieux en acide arsénique.

Les corps avides d'oxygène, tels que l'hydrogène, le charbon, réduisent facilement l'acide arsénieux.

L'hydrogène naissant le change en hydrogène arsénié ; il suffit, pour obtenir ce résultat, d'introduire de l'acide arsénieux dans un appareil à hydrogène.

L'acide arsénieux est un corps dimorphe ; M. Wœhler a trouvé, en effet, dans les produits du grillage des minerais de nickel et de cobalt, des cristaux d'acide arsénieux sous la forme de prismes minces, transparents, flexibles, ayant les axes parallèles aux deux faces prédominantes. On n'a pu, jusqu'à présent, reproduire cette cristallisation prismatique de l'acide arsénieux. Du reste, ces cristaux se transforment, par la sublimation, en octaèdres réguliers.

L'acide arsénieux peut se présenter sous deux états isomériques ; ce fait important a été établi par M. Guibourt.

L'acide arsénieux qui vient d'être volatilisé se présente en plaques incolores qui ont souvent la transparence du cristal ; si l'on conserve pendant quelque temps l'acide arsénieux vitreux, même à l'abri de l'air et de l'humidité, on le voit peu à peu perdre sa transparence et se transformer en un corps complétement opaque.

L'acide arsénieux, examiné à l'état vitreux et à l'état opaque, a présenté, dans les deux cas, des propriétés différentes.

La densité de l'acide arsénieux vitreux est 3,7385, tandis que celle de l'acide arsénieux opaque est 3,669.

A la température de 12° l'acide arsénieux vitreux est environ trois fois plus soluble dans l'eau que l'acide opaque. L'acide vitreux perd une partie de sa solubilité par la pulvérisation.

(M. Bussy.)

La chaleur tend à transformer l'acide opaque en acide vitreux, et le froid fait revenir l'acide vitreux à l'état d'acide opaque. Cette tendance se manifeste encore en présence de l'eau ; ainsi l'acide opaque se change en acide vitreux par une ébullition prolongée, et l'acide vitreux se transforme en acide opaque dans des liqueurs refroidies. On comprend donc que les deux modifications de l'acide arsénieux doivent se trouver souvent mêlées dans les mêmes dissolutions. Aussi la solubilité de l'un ou de l'autre acide ne paraît-elle pas constante : une dissolution d'acide vitreux finit par s'abaisser au point de saturation qui appartient à la dissolution d'acide opaque pour la même température.

L'acide arsénieux vitreux, dissous dans l'acide chlorhydrique étendu et bouillant, cristallise par le refroidissement, sous la forme d'octaèdres réguliers. Chaque cristal, en se déposant, produit une émission de lumière. Si l'on agite le flacon où se fait la cristallisation, le nombre des cristaux augmente, ainsi que l'intensité de la lumière produite. Lorsque la dissolution se refroidit lentement, les jets lumineux peuvent continuer pendant quarante-huit heures (M. H. Rose).

L'acide arsénieux opaque, dissous dans l'acide chlorhydrique, n'émet aucune lumière en cristallisant ; il en est de même des cristaux provenant du refroidissement d'une dissolution chlorhydrique d'acide vitreux, lorsqu'on les redissout dans l'acide chlorhydrique.

Ces observations démontrent donc que l'acide arsénieux vitreux se dissout dans l'acide chlorhydrique à l'état vitreux, et ne passe à l'état d'acide opaque qu'au moment même de la

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS
BIBLIOTECA UANL

cristallisation, et ce changement d'état est annoncé par un dégagement de lumière, comme on l'a observé lorsque d'autres corps subissent des modifications isomériques.

Composition. — M. Thenard a déterminé la composition de l'acide arsénieux en brûlant un poids connu d'arsenic dans un excès d'oxygène, et mesurant l'absorption; il a trouvé que l'acide arsénieux est formé en centièmes de :

Oxygène	24,24
Arsenic	75,76
Acide arsénieux	100,00

Et en équivalents :

O^3	=	300,00
As	=	937,50
AsO^3	=	1237,50

MM. Pelouze et Dumas ont été conduits au nombre 75 pour représenter l'équivalent de l'arsenic. Pour cela, ils ont décomposé le chlorure d'arsenic par l'eau.

$$AsCl^3 + 3HO = AsO^3 + 3HCl.$$

On opère exactement comme pour le chlorure de phosphore, c'est-à-dire on dose le chlore, à l'état de chlorure d'argent, dans un poids déterminé de chlorure d'arsenic, et l'on obtient l'arsenic par différence.

Préparation. — On obtient en grand l'acide arsénieux comme produit accessoire dans le grillage des minerais d'étain et de cobalt, et comme produit principal par le grillage du fer arsenical. Ces opérations s'exécutent dans des fours à réverbère qui communiquent avec des chambres où l'acide arsénieux vient se condenser.

Pour purifier l'acide arsénieux, on le sublime de nouveau dans des vases de fonte. Dans les laboratoires, cette sublimation se fait dans des cornues de grès ou de verre.

On obtient ainsi de l'acide blanc vitreux que l'on connaît vulgairement sous le nom d'*arsenic*, de *mort-aux-rats*.

Usages. — L'acide arsénieux est employé principalement dans les fabriques de toiles peintes et dans les verreries ; il sert à transformer le protoxyde de fer en sesqui-oxyde de fer, qui donne des verres moins colorés que le protoxyde.

On l'emploie aussi pour le chaulage du blé ; cette opération a surtout pour but de préserver le blé de la piqûre des insectes.

ACIDE ARSÉNIQUE. AsO^5.

Équivalent = 1437,5 ou 115.

Cet acide est solide, blanc, très-soluble dans l'eau et même déliquescent; il est plus vénéneux encore que l'acide arsénieux; sa réaction est très-acide. Sa dissolution évaporée en consistance sirupeuse donne, au bout d'un certain temps, des cristaux volumineux. Soumis à l'action d'une chaleur rouge, il se décompose en acide arsénieux et en oxygène.

Le charbon et l'hydrogène le réduisent à une température peu élevée.

L'acide sulfureux décompose l'acide arsénique et le transforme en acide arsénieux. L'acide sulfhydrique précipite *au bout de quelque temps* sa dissolution en jaune; ce précipité est le pentasulfure d'arsenic AsS^5.

L'acide arsénique, après avoir été saturé par un alcali, est précipité en rouge-brique par l'azotate d'argent.

Composition. — L'acide arsénique est formé de :

Arsenic	937,5	ou	65,24
Oxygène	500,0	ou	34,78
Acide arsénique	1437,5		100,00

Préparation. — On prépare l'acide arsénique en faisant chauffer de l'arsenic ou de l'acide arsénieux avec de l'acide azotique mêlé à une faible proportion d'acide chlorhydrique.

On opère, en général, sur 8 parties d'acide arsénieux, 2 parties d'acide chlorhydrique, et 24 parties d'acide azotique; on évapore la liqueur dans une cornue jusqu'à consistance sirupeuse, et l'on dessèche le résidu afin de chasser l'excès d'acide azotique.

L'acide arsénique est un poison plus violent encore que l'acide arsénieux ; son simple contact avec la peau produit des ulcères qui guérissent d'ailleurs assez facilement.

HYDROGÈNE ARSÉNIÉ OU ARSÉNIQUÉ. AsH^3.

Equivalent = 975,0 ou 78.

Propriétés. — L'hydrogène arsénié est gazeux; il se liquéfie

à — 30°, mais il n'a pas encore été solidifié; sa densité est égale à 2,695. Son odeur est désagréable et fortement alliacée. Il n'exerce aucune action sur la teinture de tournesol. L'eau en dissout à peu près le cinquième de son volume.

Exposé à l'influence de l'air humide, il donne naissance à de l'eau et à un dépôt noir arsenical.

La chaleur le décompose en hydrogène et en arsenic métallique. C'est sur cette propriété qu'est fondé l'emploi de l'appareil de Marsh.

L'électricité lui fait éprouver une décomposition semblable.

Il est combustible et brûle avec une flamme blanchâtre. Cette combustion produit de l'eau, de l'acide arsénieux et un dépôt d'arsenic.

Le chlore, le brôme, l'iode, décomposent l'hydrogène arsénié en s'emparant de son hydrogène. L'action du chlore a lieu avec un dégagement de chaleur et une vive lumière. L'expérience doit être faite sur de très-petites quantités de gaz et avec beaucoup de prudence, pour éviter une explosion.

L'hydrogène arsénié est très-vénéneux : Gehlen mourut pour en avoir respiré une petite quantité.

Le soufre, le phosphore, l'étain, le potassium, le sodium, décomposent l'hydrogène arsénié sous l'influence de la chaleur, se combinent avec l'arsenic et dégagent l'hydrogène.

L'hydrogène arsénié n'est pas absorbé par les alcalis; il réduit plusieurs sels métalliques, et principalement les sels d'argent. Dans ce cas l'arsenic et l'hydrogène s'oxydent en passant à l'état d'eau et d'acide arsénique, tandis que le métal se précipite. Cette réaction a été employée pour reconnaître l'hydrogène arsénié dans les recherches de médecine légale (M. Lassaigne).

Analyse. — On analyse l'hydrogène arsénié en chauffant ce gaz avec des métaux, tels que le potassium, le sodium, l'étain, qui se combinent avec l'arsenic et mettent l'hydrogène en liberté.

On reconnaît, par l'expérience, qu'un volume d'hydrogène arsénié contient un volume et demi d'hydrogène. En retranchant de la densité de l'hydrogène arsénié 2,6930, une fois et demie la densité de l'hydrogène 0,1038, le reste 2,5912 donne la quantité de vapeur d'arsenic contenue dans un volume d'hydrogène arsénié. Ce dernier nombre est sensiblement le quart de la densité de la vapeur d'arsenic, représentée par 10,6 (M. Mitscherlich).

Un volume d'hydrogène arsénié contient donc un volume et demi d'hydrogène et un quart de volume de vapeur d'arsenic.

La formule AsH^3 représente un volume de vapeur d'arsenic et 6 volumes d'hydrogène, ou 4 volumes d'hydrogène arsénié.

Préparation. — On prépare l'hydrogène arsénié par les procédés suivants :

1° En traitant un alliage d'arsenic et d'étain par l'acide chlorhydrique :

$$AsSn^3 + 3HCl = 3SnCl + AsH^3.$$

2° En attaquant un alliage d'arsenic et de zinc par l'acide sulfurique hydraté :

$$AsZn^3 + 3(SO^3,HO) = AsH^3 + 3(ZnO,SO^3).$$

L'alliage de zinc et d'arsenic qui sert à cette préparation peut être obtenu facilement, en fondant dans une cornue de grès des quantités égales de zinc granulé et d'arsenic en poudre. Pour produire l'hydrogène arsénié, on attaque l'alliage par de l'acide sulfurique étendu de trois fois son poids d'eau (M. Soubeiran).

3° En mettant une dissolution arsénieuse en présence de l'hydrogène à l'état naissant.

Le gaz préparé par ces différentes méthodes n'est pas pur; il renferme toujours une certaine quantité d'hydrogène libre.

L'hydrogène arsénié étant un des gaz les plus délétères que l'on connaisse, on ne saurait prendre trop de précautions en le préparant; la plus légère fuite dans l'appareil deviendrait dangereuse pour l'opérateur.

CHLORURE D'ARSENIC. $AsCl^3$.

Équivalent = 2267,1 ou 181,5.

Ce composé est liquide, plus lourd que l'eau; il bout à 132°; il est très-vénéneux; l'eau le décompose en acide arsénieux et en acide chlorhydrique : $AsCl^3 + 3HO = AsO^3 + 3HCl$.

Sa densité de vapeur est 6,3.

On obtient le chlorure d'arsenic en faisant passer un courant de chlore sec sur de l'arsenic.

L'affinité du chlore pour l'arsenic est telle, que ce dernier corps s'enflamme lorsqu'on le jette dans un flacon rempli de chlore sec.

On ne connaît pas jusqu'à présent de chlorure d'arsenic correspondant à l'acide arsénique.

La formule $AsCl^3$ correspond à 4 volumes; car un volume de chlorure d'arsenic contient :

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN ® DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

$\frac{1}{4}$ vol. vapeur d'arsenic.....	2,60
1 $\frac{1}{2}$ vol. de chlore.....	3,66
Total.....	6,26
La densité théorique est.....	6,30

(*) COMBINAISONS DE L'ARSENIC AVEC LE SOUFRE.

L'arsenic peut, comme le phosphore, se combiner avec le soufre en un grand nombre de proportions. On connaît cinq sulfures d'arsenic qui sont représentés par les formules suivantes :

As^6S; AsS^2; AsS^3; AsS^5; AsS^{18}.

Nous ne parlerons que du bisulfure et du trisulfure d'arsenic, qui sont les plus importants.

BISULFURE D'ARSENIC (RÉALGAR). AsS^2.

Le réalgar existe dans la nature ; on le trouve en Transylvanie, cristallisé en prismes rhomboïdaux obliques Il est solide, d'un beau rouge brun, insoluble dans l'eau.

Ce sulfure doit être considéré comme un sulfacide ; il s'unit facilement aux sulfures alcalins pour former des sulfosels. Il est en partie décomposé par la potasse ; il se forme dans ce cas de l'arsénite de potasse, du sous-sulfure d'arsenic As^6S qui se précipite, et une combinaison soluble de bisulfure d'arsenic et de sulfure de potassium.

Le réalgar peut être préparé artificiellement en chauffant un mélange de 1 équivalent d'arsenic et de 2 équivalents de soufre, ou bien un mélange de 2 équivalents d'acide arsénieux et de 5 équivalents de soufre. On le purifie ensuite par distillation.

Il est employé comme couleur et pour la coloration des flammes dans les feux d'artifice.

TRISULFURE D'ARSENIC (ORPIMENT). AsS^3.

Ce sulfure correspond par sa composition à l'acide arsénieux AsO^3. Il se rencontre dans la nature, cristallisé en larmes jaunes et brillantes ; sa forme est celle d'un prisme oblique. Il est presque toujours mêlé d'acide arsénieux.

L'orpiment est solide, d'une belle couleur jaune. Chauffé en vase clos, il commence par fondre, et se sublime ensuite.

Chauffé au contact de l'air, il brûle avec une flamme pâle, et se transforme en acide sulfureux et en acide arsénieux. L'acide azotique et l'eau régale le décomposent.

Le trisulfure d'arsenic est un sulfacide très-puissant ; il se combine avec tous les sulfures alcalins, se dissout dans les alcalis fixes, dans l'ammoniaque, et chasse par l'ébullition l'acide carbonique des carbonates alcalins, en produisant des sulfosels et des arsénites.

L'orpiment préparé par voie sèche est insoluble dans l'eau ; il s'y dissout en petite quantité lorsqu'il a été préparé par voie humide ; il est beaucoup moins vénéneux que l'acide arsénieux : aussi a-t-on proposé d'employer les dissolutions d'acide sulfhydrique pour combattre les empoisonnements produits par l'acide arsénieux.

Préparation. — On obtient le trisulfure d'arsenic : 1° en distillant un mélange d'arsenic ou d'acide arsénieux et de soufre ; 2° en faisant passer un courant d'acide sulfhydrique dans une dissolution d'acide arsénieux.

Usages. — L'orpiment et le réalgar sont employés comme substances colorantes dans l'impression sur toiles ; on les fait dissoudre dans l'ammoniaque, qui, en s'évaporant, les laisse déposer avec leur couleur première. Ces sulfures sont aussi employés pour désoxygéner l'indigo et le rendre soluble dans l'eau.

(*) RECHERCHE DE L'ACIDE ARSÉNIEUX

DANS LES CAS D'EMPOISONNEMENT.

La recherche de l'acide arsénieux dans les cas d'empoisonnement est une des questions les plus graves de la médecine légale ; le nombre des empoisonnements dus à l'acide arsénieux est à lui seul plus élevé que celui de tous les autres réunis ensemble. Les développements que nous donnons ici indiqueront la marche à suivre dans les expertises chimiques relatives à des empoisonnements de ce genre.

On retrouve l'acide arsénieux soit à l'état de liberté, soit dans les matières mêmes dont l'ingestion a produit l'empoisonnement, soit dans les matières vomies, dans les selles, dans les replis de l'estomac ou dans le canal intestinal.

Souvent il faut chercher l'acide arsénieux dans les divers or-

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS
BIBLIOTECA UNIVERSITARIA

$\frac{1}{4}$ vol. vapeur d'arsenic.....	2,60
1 $\frac{1}{2}$ vol. de chlore.....	3,66
Total.....	6,26
La densité théorique est.....	6,30

(*) COMBINAISONS DE L'ARSENIC AVEC LE SOUFRE.

L'arsenic peut, comme le phosphore, se combiner avec le soufre en un grand nombre de proportions. On connaît cinq sulfures d'arsenic qui sont représentés par les formules suivantes :

As^6S; AsS^2; AsS^3; AsS^5; AsS^{18}.

Nous ne parlerons que du bisulfure et du trisulfure d'arsenic, qui sont les plus importants.

BISULFURE D'ARSENIC (RÉALGAR). AsS^2.

Le réalgar existe dans la nature ; on le trouve en Transylvanie, cristallisé en prismes rhomboïdaux obliques Il est solide, d'un beau rouge brun, insoluble dans l'eau.

Ce sulfure doit être considéré comme un sulfacide ; il s'unit facilement aux sulfures alcalins pour former des sulfosels. Il est en partie décomposé par la potasse ; il se forme dans ce cas de l'arsénite de potasse, du sous-sulfure d'arsenic As^6S qui se précipite, et une combinaison soluble de bisulfure d'arsenic et de sulfure de potassium.

Le réalgar peut être préparé artificiellement en chauffant un mélange de 1 équivalent d'arsenic et de 2 équivalents de soufre, ou bien un mélange de 2 équivalents d'acide arsénieux et de 5 équivalents de soufre. On le purifie ensuite par distillation.

Il est employé comme couleur et pour la coloration des flammes dans les feux d'artifice.

TRISULFURE D'ARSENIC (ORPIMENT). AsS^3.

Ce sulfure correspond par sa composition à l'acide arsénieux AsO^3. Il se rencontre dans la nature, cristallisé en larmes jaunes et brillantes ; sa forme est celle d'un prisme oblique. Il est presque toujours mêlé d'acide arsénieux.

L'orpiment est solide, d'une belle couleur jaune. Chauffé en vase clos, il commence par fondre, et se sublime ensuite.

Chauffé au contact de l'air, il brûle avec une flamme pâle, et se transforme en acide sulfureux et en acide arsénieux. L'acide azotique et l'eau régale le décomposent.

Le trisulfure d'arsenic est un sulfacide très-puissant ; il se combine avec tous les sulfures alcalins, se dissout dans les alcalis fixes, dans l'ammoniaque, et chasse par l'ébullition l'acide carbonique des carbonates alcalins, en produisant des sulfosels et des arsénites.

L'orpiment préparé par voie sèche est insoluble dans l'eau ; il s'y dissout en petite quantité lorsqu'il a été préparé par voie humide ; il est beaucoup moins vénéneux que l'acide arsénieux : aussi a-t-on proposé d'employer les dissolutions d'acide sulfhydrique pour combattre les empoisonnements produits par l'acide arsénieux.

Préparation. — On obtient le trisulfure d'arsenic : 1° en distillant un mélange d'arsenic ou d'acide arsénieux et de soufre ; 2° en faisant passer un courant d'acide sulfhydrique dans une dissolution d'acide arsénieux.

Usages. — L'orpiment et le réalgar sont employés comme substances colorantes dans l'impression sur toiles ; on les fait dissoudre dans l'ammoniaque, qui, en s'évaporant, les laisse déposer avec leur couleur première. Ces sulfures sont aussi employés pour désoxygéner l'indigo et le rendre soluble dans l'eau.

(*) RECHERCHE DE L'ACIDE ARSÉNIEUX

DANS LES CAS D'EMPOISONNEMENT.

La recherche de l'acide arsénieux dans les cas d'empoisonnement est une des questions les plus graves de la médecine légale ; le nombre des empoisonnements dus à l'acide arsénieux est à lui seul plus élevé que celui de tous les autres réunis ensemble. Les développements que nous donnons ici indiqueront la marche à suivre dans les expertises chimiques relatives à des empoisonnements de ce genre.

On retrouve l'acide arsénieux soit à l'état de liberté, soit dans les matières mêmes dont l'ingestion a produit l'empoisonnement, soit dans les matières vomies, dans les selles, dans les replis de l'estomac ou dans le canal intestinal.

Souvent il faut chercher l'acide arsénieux dans les divers or-

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS
BIBLIOTECA UNIVERSITARIA

ganes de l'économie animale où il a été porté par l'absorption ; ce dernier cas se présente quand la mort a suivi l'empoisonnement, lorsque le cadavre a été inhumé et a séjourné dans la terre.

Lorsque l'acide arsénieux est simplement mêlé à des matières solides ou liquides, on peut en général l'en séparer par des moyens mécaniques, par des lavages ou par l'emploi de réactifs très-simples.

Le corps que l'on extrait ainsi est considéré comme de l'acide arsénieux, lorsqu'il présente les propriétés suivantes :

Fig. 70.

1° Mêlé avec du charbon dans un petit tube étroit en M (*fig.* 70), et chauffé à la lampe à alcool, il produit aussitôt de l'arsenic qui se sublime en N, sous la forme d'un anneau miroitant, d'un aspect métallique.

2° Le sublimé arsenical, projeté sur les charbons ardents, répand une odeur alliacée tellement caractéristique, qu'elle permet de reconnaître les plus faibles quantités d'arsenic.

3° L'anneau sublimé se dissout sans coloration dans l'acide azotique mêlé d'une trace d'acide chlorhydrique, et, en évaporant la liqueur, on reconnaît que le produit de l'évaporation est solide, blanc, déliquescent, et que sa dissolution aqueuse forme avec l'azotate d'argent légèrement ammoniacal un précipité rouge-brique d'arséniate d'argent.

4° L'acide sulfhydrique forme, au bout de quelque temps, dans la dissolution précédente, un précipité jaune, floconneux, de pentasulfure d'arsenic (AsS^5) soluble sans coloration dans l'ammoniaque.

Les acides, et particulièrement l'acide chlorhydrique en excès, séparent de cette dissolution ammoniacale le sulfure d'arsenic sous la forme d'un précipité jaune.

5° On peut décomposer ce sulfure et en retirer l'arsenic métallique, soit en le mêlant avec de la soude et le chauffant au rouge dans un courant d'hydrogène, soit en le calcinant avec un peu de chaux vive dans un petit tube fermé par un bout. La chaux s'empare du soufre, et l'arsenic se volatilise de nouveau en formant un anneau d'un aspect métallique.

6° L'anneau arsenical, chauffé dans un tube ouvert aux deux bouts et légèrement incliné, se déplace par la chaleur, et le courant d'air qui traverse le tube le transforme en une poudre blanche cristalline, dans laquelle on distingue à la loupe de petits tétraèdres d'acide arsénieux. Cette poudre dissoute dans

quelques gouttes d'acide chlorhydrique donne avec l'hydrogène sulfuré un précipité jaune de sulfure d'arsenic (AsS^5), dont on peut retirer de nouveau l'arsenic métallique par les méthodes que nous venons d'indiquer.

7° Le sulfate de cuivre légèrement ammoniacal forme dans la dissolution chlorhydrique d'acide arsénieux un précipité vert (vert de Scheele).

Lorsque le composé d'arsenic a été absorbé par les organes et ne peut être séparé mécaniquement des matières organiques, il est indispensable de détruire complétement ces matières, parce qu'elles masqueraient les réactions propres à faire reconnaître l'arsenic ; elles pourraient même, dans quelques cas, présenter des caractères qu'on serait exposé à confondre avec ceux de l'arsenic.

On a proposé différentes méthodes pour décomposer les matières organiques auxquelles peuvent se trouver mêlées des substances toxiques, et en particulier l'arsenic.

Récemment, MM. Flandin et Danger ont fait connaître un procédé qu'ils ont appliqué à la recherche de tous les métaux toxiques. Ce procédé consiste à faire chauffer les matières organiques avec le quart environ de leur poids d'acide sulfurique pur et concentré. Il est bon de faire cette opération dans une cornue de verre dont les parois sont mouillées et qui est munie d'un récipient ; il peut arriver, en effet, que de petites quantités de composés arséniés se volatilisent à la température nécessaire pour chasser l'excès d'acide sulfurique, surtout si le mélange renferme une certaine quantité de chlorures qui pourraient former du chlorure d'arsenic. On recherche ensuite l'arsenic dans le liquide du récipient. Les matières sont ainsi réduites en un charbon noir, sec et friable, qu'on traite, après l'avoir pulvérisé, par de l'acide azotique mêlé d'une très-petite quantité d'acide chlorhydrique, afin de transformer l'arsenic, à quelque état qu'il se trouve dans le charbon, en acide arsénique. On évapore le mélange à sec, et l'on reprend le résidu par l'eau.

Le procédé de MM. Flandin et Danger est celui que l'on emploie le plus souvent. Cependant, lorsqu'on doit rechercher l'arsenic dans une masse considérable de matières animales, et surtout lorsque ces matières renferment beaucoup de graisse, il est préférable de les traiter par l'eau régale dans une grande cornue de verre ; l'arsenic passe ainsi à l'état de chlorure d'arsenic, que l'on recueille dans l'eau (MM. Malaguti et Sarzeaud).

Après avoir brûlé ou carbonisé les matières organiques, il faut soumettre la dissolution qui contient l'acide arsénique aux réactions les plus propres à caractériser la matière toxique. On pour-

rait arriver à ce résultat en soumettant directement la dissolution arsenicale à l'action des réactifs; mais il est préférable de l'essayer au moyen de l'appareil imaginé par Marsh, chimiste anglais.

APPAREIL DE MARSH.

Le principe de l'appareil de Marsh, qui sert à reconnaître dans une liqueur les plus faibles quantités d'un composé arsenical (jusqu'aux millionièmes), repose sur la propriété que possède l'hydrogène naissant de réduire l'acide arsénieux ou l'acide arsénique, et de transformer ces acides en eau et en hydrogène arsénié.

Lorsqu'on enflamme le gaz qui se dégage par l'orifice d'un tube effilé, et qu'on interpose dans la flamme un corps froid, tel qu'une soucoupe de porcelaine, l'hydrogène brûle seul, et l'arsenic, devenu libre, se dépose sur la porcelaine sous forme de taches noires ou brunes, d'un aspect métallique.

En chauffant au rouge, sur une certaine étendue, le tube à travers lequel passe le gaz, on le décompose et l'on obtient aussi de l'arsenic, qui se dépose sous forme d'anneau à une faible distance de la partie chauffée.

Lorsqu'on brûle le gaz au contact de l'air dans un appareil qui permet de recueillir les produits de la combustion, on obtient, d'une part, de l'acide arsénieux solide et sec, et de l'autre de l'acide arsénieux dissous dans l'eau qui provient de la combustion de l'hydrogène arsénié.

Les diverses modifications qu'on a fait subir à l'appareil proposé par Marsh ont eu pour objet de recueillir l'arsenic sous forme d'anneau, ou à l'état d'acide arsénieux solide, ou en dissolution.

Nous décrirons d'abord l'appareil dans lequel on recueille l'arsenic sous forme d'anneau, en suivant les indications données par une commission de l'Académie des sciences, composée de MM. Thenard, Dumas, Boussingault et Regnault, rapporteur (*fig.* 71).

Cet appareil se compose d'un flacon à col droit *a* qui porte un bouchon percé de deux trous; dans le premier s'engage un tube droit *b* de 1 centimètre de diamètre, et dans l'autre se trouve un tube *c*, courbé à angle droit, qui communique avec un tube plus large contenant de l'amiante ou du coton. A l'extrémité de ce dernier tube, se trouve un tube de verre peu fusible, de 2 à 3 millimètres de diamètre intérieur; ce tube est enveloppé d'une feuille de clinquant sur une longueur d'environ 1 décimètre.

Le flacon *a* doit être assez grand pour contenir toute la liqueur à essayer, et laisser encore un vide du cinquième environ de la capacité totale. Le tube qui contient l'amiante est destiné à retenir le sulfate de zinc qui pourrait être entraîné par le

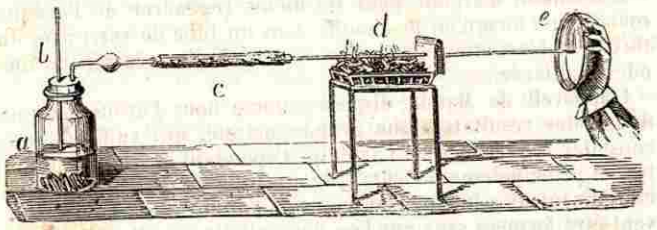

Fig. 71.

dégagement d'hydrogène, et réduit ensuite dans le tube *de* en formant des taches métalliques semblables à celles de l'arsenic.

Lorsque l'appareil est ainsi disposé, on introduit dans le flacon quelques lames de zinc pur, on recouvre d'eau le métal, et l'on verse dans le flacon une petite quantité d'acide sulfurique pur au moyen du tube *b*. Quand l'air contenu dans l'appareil a été chassé par l'hydrogène, on peut chauffer au rouge la partie du tube *d* qui a été recouverte de clinquant.

Cette opération préliminaire, qu'il faut prolonger pendant une demi-heure au moins, et qui a pour but de démontrer la pureté du zinc et de l'acide sulfurique employés, ne doit laisser aucune tache dans le tube, si les réactifs sont purs. Alors on introduit dans le flacon le liquide à essayer, en ayant soin de le verser assez lentement par le tube *b* pour ne pas entraîner d'air qui formerait avec l'hydrogène un mélange détonant.

Lorsque le liquide est arsenical, on voit presque immédiatement de l'arsenic se déposer dans le tube *d*.

On a eu soin de placer un petit écran métallique, pour empêcher le tube de s'échauffer à une distance trop grande de la partie entourée de charbon.

Lorsque l'on a obtenu, au moyen de l'appareil de Marsh, un anneau métallique, il faut soumettre cet anneau à une série d'épreuves, afin de constater qu'il possède bien les caractères de l'arsenic.

On doit d'abord s'assurer, comme nous l'avons déjà dit, que cet anneau est volatil, qu'il se déplace facilement par une faible chaleur, et que, chauffé dans un tube ouvert aux deux bouts, il blanchit en se transformant en acide arsénieux qui lui-même est volatil.

On doit, en outre, traiter cet acide arsénieux par l'acide azotique pour le transformer en acide arsénique, et former au moyen de l'azotate d'argent un précipité rouge-brique d'arséniate d'argent, dont la couleur est caractéristique.

L'arséniate d'argent peut lui-même régénérer de l'arsenic métallique, lorsqu'on le chauffe dans un tube de verre avec du flux noir. L'arsenic jeté sur des charbons allumés répand une odeur alliacée.

L'appareil de Marsh, disposé comme nous l'avons indiqué, donne des résultats d'une grande netteté, qui suffisent pour constater la présence de l'arsenic. Cependant quelques chimistes, et principalement Orfila, jugent utile de produire des taches arsenicales indépendamment de l'anneau. Ces taches peuvent être formées sans que l'on démonte l'appareil. Il suffit de laisser refroidir le tube à calcination et d'enflammer ensuite le gaz à l'extrémité effilée du tube. En plaçant dans le jet enflammé une assiette ou une soucoupe de porcelaine, on refroidit la flamme ; l'hydrogène seul brûle, tandis que l'arsenic se dépose sur la porcelaine et y forme des taches miroitantes dont on augmente à volonté le nombre et l'étendue.

Dans le principe, l'appareil de Marsh se composait d'un simple flacon à hydrogène A, portant à une de ses tubulures un

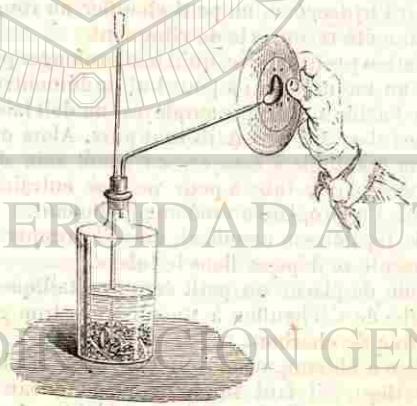

Fig. 72.

tube effilé C (*fig.* 72). Cet appareil a été complétement abandonné, parce qu'il ne présentait aucune certitude dans les recherches de médecine légale.

On remarquera que les corps autres que l'arsenic, et notamment l'antimoine, peuvent se combiner avec l'hydrogène et se séparer de cette combinaison dans les mêmes conditions que l'arsenic ; il est donc essentiel d'examiner avec soin l'anneau et d'observer si les taches supposées arsenicales ne seraient pas des taches antimoniales. On reconnaît celles-ci d'après les caractères suivants :

L'antimoine sous la forme d'anneau ou de tache ne se déplace pas par la chaleur aussi facilement que l'arsenic.

L'antimoine, chauffé au contact de l'air, se transforme en une matière blanche presque insoluble, qui est beaucoup moins volatile que l'acide arsénieux.

L'anneau antimonial, traité par l'acide azotique, donne de l'antimoniate d'antimoine (acide antimonieux), qui est insoluble dans l'eau, et ne produit pas de précipité rouge-brique avec l'azotate d'argent.

Enfin les hypochlorites alcalins très-étendus d'eau font disparaître les taches arsenicales, et n'agissent que très-lentement sur les taches d'antimoine.

Les taches antimoniales se présentent souvent dans les recherches relatives aux empoisonnements par l'acide arsénieux, parce qu'on emploie d'ordinaire l'émétique (tartrate double de potasse et d'antimoine) pour provoquer les vomissements.

Nous terminerons ce qui concerne la recherche de l'acide arsénieux par le résumé des expériences qu'un expert doit exécuter, et des précautions qu'il doit prendre pour caractériser l'arsenic dans les recherches de médecine légale :

1° Il doit s'assurer d'abord de la pureté des réactifs qu'il emploie ; les essayer à plusieurs reprises dans les appareils mêmes qui servent à l'analyse, et employer dans cet essai préliminaire une quantité de réactif double ou triple de celle qui est nécessaire pour caractériser l'arsenic.

2° L'arsenic doit être recherché d'abord dans les matières des vomissements et des selles, et ensuite dans les urines, dans l'estomac, dans le tube intestinal, et particulièrement dans le foie. C'est surtout dans cet organe qu'on trouve l'acide arsénieux, ainsi que l'ont prouvé les importantes recherches de MM. Flandin et Danger.

3° L'expert devra apporter un grand soin à la combustion ou à la carbonisation des matières organiques dont la présence nuit toujours à la netteté des réactions propres à déceler l'arsenic.

4° L'anneau métallique, les taches arsenicales, l'acide arsénieux, sec ou en dissolution, doivent être soumis à toutes les réactions que nous avons indiquées précédemment : *l'expert ne doit en oublier aucune.*

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Il doit craindre surtout de prendre pour une tache d'arsenic une tache qui serait produite par l'antimoine.

Ce que nous disons pour l'antimoine s'applique aussi au zinc, aux composés sulfurés ou à un produit organique incomplétement brûlé, dont les taches pourraient être confondues avec celles de l'arsenic, et induire l'expert en erreur.

CARBONE. C.

Équivalent = 75 ou 6.

Propriétés du carbone. — Le carbone est solide, inodore, insipide, infusible et fixe aux plus hautes températures qu'on puisse atteindre dans les fourneaux. D'après les expériences de M. Despretz, le charbon, soumis à l'action d'une pile très-énergique, peut être fondu et volatilisé ; le carbone fondu est une matière d'un gris noirâtre analogue au graphite, et ses vapeurs se condensent sous la forme d'une poussière noire.

Plusieurs des propriétés physiques du carbone sont éminemment variables, telles que la couleur, l'éclat, la dureté, la densité, la sonorité, la faculté de conduire la chaleur et l'électricité ; aussi pourrait-on être porté à considérer comme des corps appartenant à des espèces différentes le diamant, le graphite, le noir de fumée, l'anthracite, le coke, le charbon de bois, qui ne sont cependant que des variétés du carbone.

Le carbone se combine directement avec l'oxygène sous l'influence de la chaleur, et produit deux composés distincts : l'oxyde de carbone (CO) et l'acide carbonique (CO^2).

L'examen chimique de ces diverses substances ne laisse aucun doute sur l'identité de la matière qui les constitue. En effet, 6 grammes de chacune de ces matières donnent 22 grammes d'acide carbonique, en brûlant dans un excès d'oxygène, sans aucun autre produit. C'est le caractère essentiel du carbone pur.

Le carbone brûle d'autant mieux dans l'oxygène et dans l'air qu'il est plus léger ; toutefois, dans un courant d'oxygène pur et sous l'influence d'une température élevée, le charbon le plus dense et le plus dur, qui est le diamant, brûle avec facilité.

L'hydrogène, bien qu'il forme de nombreuses combinaisons avec le carbone, est sans action directe sur ce corps.

Le phosphore, l'arsenic, l'azote, le bore, le silicium, le chlore, le brôme et l'iode ne se combinent pas non plus directement avec le carbone.

Le soufre, chauffé avec le carbone, distille sans se combiner ; mais lorsqu'on fait passer la vapeur de soufre sur du charbon incandescent, ces deux corps s'unissent pour produire un liquide connu sous le nom de *sulfure de carbone*.

Les propriétés que nous venons de faire connaître peuvent être considérées comme étant les propriétés caractéristiques du carbone, et se retrouvent dans ses différentes variétés. Nous examinerons maintenant chacune de ces variétés en particulier, en commençant par le diamant, qui est du carbone pur et cristallisé.

DIAMANT.

La véritable nature du diamant est restée longtemps inconnue.

En 1694, les académiciens *del Cimento* de Florence constatèrent que le diamant brûle au foyer d'un miroir ardent : ce fait fut confirmé par François-Étienne de Lorraine, qui exposa le diamant à l'action d'un violent feu de forge.

De 1766 à 1776, plusieurs chimistes français, et notamment Macquer, reconnurent que le diamant garanti du contact de l'air résiste à l'action de la chaleur.

A la même époque, Lavoisier et Guyton de Morveau remarquèrent que le diamant, en brûlant dans l'oxygène, produit constamment de l'acide carbonique ; d'où ils conclurent que le diamant devait contenir du carbone.

La nature du diamant fut établie par Humphry Davy, qui démontra que ce corps donne en brûlant la même quantité d'acide carbonique que le carbone pur ; que cette combustion ne produit que de l'acide carbonique, et qu'enfin le diamant, en brûlant dans l'oxygène, ne fait que varier le volume de ce gaz. Davy conclut de ses expériences que le diamant est du carbone pur.

Le diamant est le corps le plus dur que l'on connaisse.

Il ne peut être entamé que par sa propre poussière, et raye au contraire tous les autres corps, même le corindon et l'acier trempé.

Le diamant est fixe et infusible, mauvais conducteur de l'électricité. Sa densité varie de 3,50 à 3,55 ; soumis à l'insolation, il devient très-phosphorescent. Il acquiert par le frottement l'électricité positive.

Les diamants sont généralement incolores, transparents et vitreux ; mais ils présentent aussi quelquefois des teintes bleues, vertes, jaunes, rosées ou noirâtres.

Le diamant se trouve ordinairement cristallisé ; ses principales formes cristallines sont l'octaèdre, le cube, le dodécaèdre rhomboïdal ; elles appartiennent au système cristallin régulier :

les faces des cristaux sont souvent curvilignes. La cassure du diamant est généralement lamelleuse, à cause de la facilité et de la netteté de ses clivages. Les lapidaires mettent cette propriété à profit pour le tailler. Le diamant jouit à un haut degré de la réfraction simple.

Newton, remarquant que tous les corps combustibles ont un indice de réfraction considérable, fut amené à soupçonner le premier la combustibilité du diamant. Le pouvoir réfringent et dispersif du diamant donne au diamant taillé ses beaux effets de lumière.

Les nombreuses tentatives faites pour obtenir artificiellement le diamant ont toutes échoué jusqu'à présent. Les procédés ordinaires de cristallisation par fusion et par volatilisation ne peuvent être appliqués au carbone. La fonte de fer en fusion est le seul corps qui puisse dissoudre le carbone, et le laisser déposer par le refroidissement; mais le carbone qui s'en sépare est du graphite, corps noir et opaque.

Les inductions géologiques n'apprennent rien sur le mode de formation du diamant: ce corps se trouve toujours disséminé dans des sables ferrugineux qui constituent des alluvions anciennes.

La taille du diamant, inconnue des anciens peuples, a été découverte en 1476 par Louis de Berquem. Elle ajoute à son éclat naturel en multipliant le nombre de ses facettes.

La taille du diamant s'exécute en imprimant un mouvement de rotation à une plate-forme horizontale en acier, recouverte de poudre de diamant (égrisée) délayée dans de l'huile. On appuie fortement contre cette plaque le diamant, qu'on débarrasse ainsi des parties rugueuses qui le recouvrent. Le diamant peut être taillé en rose ou en brillant. Le diamant taillé en rose a le dessous plat et le dessus élevé en dôme, présentant des facettes au nombre de vingt-quatre. Le diamant taillé en *brillant* ne diffère de la forme des *roses* qu'en ce que le dessous, appelé *culasse*, est taillé comme le dessus et se compose de facettes symétriques qui correspondent à celles de la partie supérieure. Les diamants qui présentent une croûte verdâtre sont ceux qui possèdent la plus *belle eau* après la taille.

Le diamant, soumis à l'action d'une forte chaleur produite par la pile de Bunsen, se ramollit, se partage en plusieurs fragments, perd sa transparence, augmente de volume, devient noir, et se change en un charbon entièrement comparable au coke. La densité du diamant, qui, avant l'expérience, était 3,336, devient 2,677 après sa conversion en coke. Ainsi modifié, le diamant raye encore le verre, mais il est devenu assez friable pour

pouvoir être brisé entre les doigts. Certains diamants noirs, appelés *diamants savoyards*, ont pu se produire dans des circonstances analogues aux précédentes. (M. Jacquelain.)

Plus récemment, M. Despretz a vu tous les charbons et même le diamant, se réduire en une substance analogue au graphite, lorsqu'on les soumet à l'énorme température produite par une pile composée de 5 à 600 éléments de Bunsen.

M. Despretz soumit ensuite pendant plusieurs mois à l'action de deux éléments de pile, une solution de chlorure de carbone liquide dans l'alcool. Le fil négatif se recouvrit peu à peu d'un enduit assez dur pour polir le rubis, mais ayant la teinte noire du charbon.

Les diamants se trouvent principalement dans l'Inde, dans l'île de Bornéo et au Brésil. On les extrait en soumettant la terre à diamants à l'action d'un courant d'eau sur un plan incliné, consistant en une table divisée en compartiments sur lesquels s'arrêtent seulement le gravier et les diamants, qu'on sépare ensuite à la main.

Il existe des diamants, appelés *diamants de nature*, qui se trouvent à l'état brut sous forme sphéroïdale, et ne possèdent aucun clivage. Il est impossible de les tailler : on en fait de l'égrisée en les pulvérisant dans un mortier d'acier.

Le plus gros des diamants connus est celui du raja de Matan à Bornéo; il pèse 300 karats ou plus de 65 grammes (le karat = $0^{gr},212$).

Le Régent, diamant de la couronne de France, pèse 136 karats. Il fut acheté deux millions et demi à un Anglais nommé Pitt par le duc d'Orléans, alors régent. On estime que ce diamant vaut plusieurs fois le prix d'achat, à cause de la beauté de sa forme et de sa parfaite limpidité.

Parmi les diamants célèbres, nous citerons encore le Koh-i-Noor (103 karats) originaire des Indes, et l'Étoile du Sud (122 karats), provenant des mines du Brésil.

GRAPHITE OU PLOMBAGINE. — MINE DE PLOMB.

Le graphite est quelquefois appelé *plombagine* ou *mine de plomb*.

Il contient en général 95 ou 96 pour 100 de carbone pur; il est cristallin, doux et onctueux au toucher, tachant les doigts; il laisse sur le papier des taches d'un gris de plomb, ce qui le fait employer pour fabriquer des crayons; il brûle avec autant de difficulté que le diamant; sa densité est 2,5. Le graphite est ordinairement cristallisé en petites tables, ou en paillettes

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN ® DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

hexagonales assez nettement déterminées. On trouve ce corps dans les terrains de transition les plus anciens.

Le graphite a été considéré pendant longtemps comme un carbure de fer; mais les analyses ayant démontré que le graphite pur ne contient qu'une très-petite quantité de fer, qui souvent ne dépasse pas un demi-centième, et dont la proportion varie avec les différentes espèces de graphite, on s'accorde maintenant à considérer le graphite comme une variété de carbone cristallisé.

On peut obtenir du graphite artificiel en laissant refroidir lentement certaines fontes de fer sursaturées de carbone, et en les dissolvant dans un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide azotique; il reste en suspension dans la liqueur un corps cristallin, d'un gris métallique, identique au graphite naturel.

On obtient plus facilement le graphite, en faisant passer un courant de chlorure de carbone sur de la fonte chauffée au rouge dans une petite nacelle de charbon de cornue. Le fer est entraîné à l'état de chlorure volatil, et le graphite reste isolé dans la nacelle (H. Sainte-Claire-Deville).

ANTHRACITE.

L'anthracite est une variété de charbon presque pur, plus brillante que le charbon de terre ordinaire, plus noire que le graphite. Sa densité varie de 1,6 à 2,1. Par ses propriétés et sa composition, l'anthracite semble être intermédiaire entre le graphite et la houille.

L'anthracite brûle difficilement à cause de sa compacité, et ne s'embrase que lorsqu'elle est en grandes masses et qu'elle est soumise à une température très-élevée; les morceaux isolés s'éteignent presque immédiatement, et ne s'agglutinent pas entre eux comme les fragments de houille. L'anthracite décrépite lorsqu'on la chauffe : cette circonstance a empêché jusqu'à présent de l'employer seule dans le travail des hauts fourneaux, parce que les petits fragments qu'elle produit en se dilatant encombrent les fourneaux.

On distingue deux variétés d'anthracite : l'*anthracite vitreuse* et l'*anthracite commune*. La première est plus pure que la seconde.

Quoique la combustion de l'anthracite présente quelques difficultés, on doit considérer ce corps comme un combustible précieux qui peut rendre de grands services à l'industrie.

On le trouve abondamment aux États-Unis, dans le Massachusetts et dans le Connecticut; il en existe plusieurs gisements en Angleterre, et en France dans les environs d'Angers.

NOIR DE FUMÉE.

Le noir de fumée est produit par la combustion incomplète de certaines substances organiques riches en carbone. Lorsqu'on introduit dans la flamme d'une bougie un morceau de porcelaine ou bien une lame métallique, on détermine aussitôt un dépôt de noir de fumée sur le corps qui refroidit la flamme.

Le noir de fumée est loin d'être du carbone pur; il ne contient environ que 80 pour 100 de carbone, et se trouve mélangé à des matières résineuses ou huileuses, à des sels de différentes espèces.

Néanmoins, il suffit de calciner fortement le noir de fumée à l'abri du contact de l'air pour avoir du carbone parfaitement pur.

Le noir de fumée se prépare généralement par la combustion incomplète des matières résineuses communes. Il est employé pour les peintures et pour la fabrication de l'encre d'imprimerie.

CHARBON ARTIFICIELS *ou métalliques*.

On donne le nom de *charbon métallique* à un résidu charbonneux que déposent certaines substances volatiles en passant à travers des tubes de porcelaine ou de fonte chauffés au rouge.

Ce charbon se produit aussi dans les hauts fourneaux et dans la fabrication du gaz de l'éclairage. Dans ce dernier cas, les carbures d'hydrogène qui résultent de la distillation de la houille, traversant les cylindres fortement chauffés, éprouvent une décomposition partielle et produisent du charbon de cornue.

Ce charbon a souvent le brillant et la sonorité d'un métal; il est très-dur, bon conducteur de la chaleur et de l'électricité, et brûle avec difficulté. On s'en sert pour la construction des piles de Bunsen.

On utilise encore le charbon des cornues pour faire des tubes, des creusets, des nacelles infusibles.

Ce charbon brûle difficilement; mais, à une température élevée, il devient un combustible excellent, puisqu'il ne contient que très-peu de cendres.

COKE.

Le coke est le charbon qui provient de la distillation de la houille.

La houille, soumise à l'action de la chaleur, donne naissance

à des produits volatils formés principalement d'eau, de goudron, de gaz, et laisse pour résidu le coke, qui offre l'aspect poreux de la pierre ponce.

Sa couleur est d'un gris de fer, son éclat demi-métallique; on peut le toucher sans qu'il laisse sensiblement de trace noire sur les mains.

Le coke attire l'humidité de l'air comme le charbon de bois. Dans les temps secs, il abandonne une partie de cette humidité et n'en retient que 0,01 à 0,05 de son poids.

Le coke ne brûle facilement qu'en grandes masses et sous l'influence d'un courant d'air rapide : les fragments incandescents que l'on retire du foyer s'éteignent aussitôt.

C'est le combustible qui produit en brûlant le plus de chaleur; il donne dans les hauts fourneaux des résultats que l'on ne peut obtenir avec le charbon de bois.

On se sert du coke pour le chauffage domestique ; mais on l'emploie surtout pour le chauffage des locomotives et la fonte des métaux. Dans la fabrication du fer, il remplace la houille, qui ne peut être employée dans le travail des hauts fourneaux à cause de sa fusion facile et de la grande quantité de soufre qu'elle contient.

Le coke étant bien moins combustible que le charbon de bois, la carbonisation de la houille s'exécute avec beaucoup plus de facilité que celle du bois.

On peut distiller la houille dans des appareils spéciaux, comme dans la fabrication du gaz de l'éclairage; mais dans ce cas la fabrication du coke n'est qu'accessoire.

Souvent on carbonise la houille par une méthode analogue à celle que l'on suit dans les forêts pour la préparation du charbon de bois.

Dans quelques localités, et principalement dans les environs de Saint-Etienne, on forme, avec la houille qu'on veut carboniser, des tas de forme prismatique, qui ont 15 à 20 mètres de longueur, 1 mètre de hauteur, $2^{m},50$ à leur base inférieure, et $1^{m},65$ à leur partie supérieure.

Enfin le coke peut être fabriqué dans des fours de formes variables ; ce qui permet de recueillir le noir de fumée qui se forme pendant la combustion incomplète de la houille. On dirige la fumée dans une série de chambres voûtées en briques, où vient se déposer le noir de fumée.

En moyenne, 100 parties de houille fournissent 50 à 60 parties de coke.

CHARBON DE BOIS.

Le charbon de bois est le résidu fixe qui provient de la distillation du bois ou de sa combustion incomplète.

Le bois séché à l'air présente à peu près la composition suivante :

Carbone	38,5
Eau combinée	35,5
Cendres	1,0
Eau libre	25,0
	100,0

On voit donc que si, par la distillation, le bois pouvait se décomposer en eau et en carbone, on devrait obtenir 38,5 pour 100 de carbone. Mais on ne saurait éviter, pendant la distillation du bois, la production de gaz hydrogène carboné, d'oxyde de carbone, de goudron, d'acide acétique, tous corps qui contiennent du carbone; aussi les méthodes les plus parfaites ne donnent-elles que 27 ou 28 pour 100 de charbon. Les procédés ordinaires de carbonisation employés dans les forêts n'en donnent que 17 à 18 pour 100.

On fabrique le charbon de bois par deux procédés différents. Le premier, qui est le plus usité, s'exécute en plein air et porte le nom de *procédé des forêts* ; dans le second procédé, on emploie des appareils distillatoires qui permettent, non-seulement de recueillir le charbon de bois, mais encore de condenser les produits volatils, riches en acide acétique et en esprit de bois, qui se sont formés pendant la distillation du bois.

Nous décrirons ici seulement le procédé des forêts, nous réservant de traiter de la distillation du bois à l'article *Acide acétique*.

Carbonisation en meules. — Le charbon se fabrique ordinairement dans les forêts par un procédé qui porte le nom de *carbonisation en meules* ou de *procédé de carbonisation des forêts* (*fig.* 73 et 74).

La méthode la plus suivie consiste à établir, au centre d'une aire plane circulaire, trois ou quatre montants verticaux qui forment une cheminée de $0^{m},30$ environ de diamètre, autour de laquelle on range le bois circulairement sur trois étages, de façon que l'axe de chaque bûche se trouve dans un plan vertical passant par l'axe de la meule. Les gros morceaux sont au centre, les petits à l'extérieur. On couvre la meule, dont le volume varie de 30 à 150 stères, avec des feuilles, du fraisil (menu char-

bon provenant des opérations précédentes, de la terre, etc. On l'allume en découvrant la cheminée et jetant au centre de la meule du charbon embrasé que l'on recouvre de menu bois. A la base et à l'extérieur de la meule, on perce des trous ou

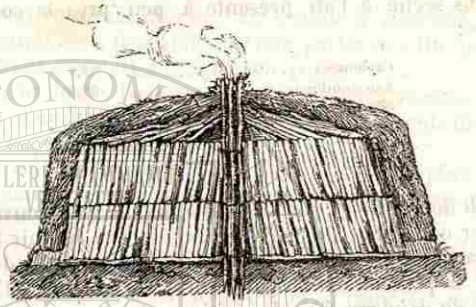

Fig. 73.

évents qui restent ouverts pendant toute la durée de la carbonisation, et qui servent à introduire l'air nécessaire à l'opération. On laisse la cheminée ouverte pendant quelques heures pour que la combustion s'établisse au centre de la meule, et on la remplit de temps en temps avec du menu bois, afin de former au centre de la meule un amas de charbon. Quand la combustion est suffisamment active, ce qui arrive au bout d'un temps qui varie avec la dimension des meules, on bouche la cheminée,

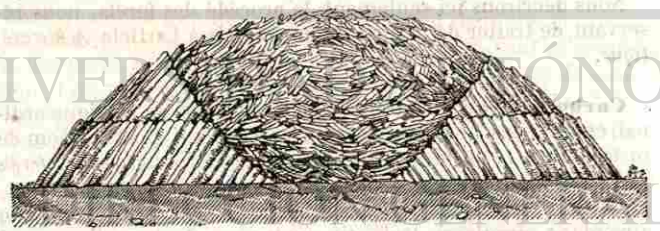

Fig. 74.

puis on laisse la meule en repos pendant quelques heures. De petites fumées blanches se dégagent alors de sa surface, surtout de la partie supérieure, qui commence à s'affaisser. On perce des évents dans la couverture de la meule, vers sa partie supérieure. Une fumée blanche et abondante s'en dégage pendant quelques heures; puis cette fumée devient bleuâtre et presque transparente, ce qui indique que la carbonisation est achevée dans cette partie de la meule. On perce de nouveau des évents de dégagement à $0^m,30$ ou $0^m,40$ au-dessous des premiers, et l'on continue ainsi jusqu'à ce que les évents de dégagement arrivent près des trous de la base de la meule. Pendant cette opération, la meule s'est beaucoup affaissée, car le bois ne donne que 0,30 à 0,40 de son volume de charbon.

Propriétés générales du charbon de bois. — Le charbon de bois est dense lorsqu'il provient de la calcination de bois durs, et très-léger lorsqu'il a été produit avec du bois blanc.

La combustibilité du charbon de bois varie avec sa densité; le charbon de chêne, qui est très-dense, s'enflamme plus difficilement que le charbon de fusain, qui est très-léger : aussi les charbons légers sont-ils préférés pour la préparation de la poudre à tirer.

La méthode que l'on a employée pour carboniser le bois exerce aussi de l'influence sur la combustibilité du charbon, et l'on peut dire que le charbon préparé par distillation est toujours plus léger et plus combustible que celui qui a été obtenu par la carbonisation en plein air.

Le charbon ne commence à brûler qu'à la température de 240°; au moment où on le sort des meules, il est souvent très-pyrophorique. Introduit dans les magasins lorsqu'il est encore chaud, il s'embrase quelquefois spontanément : cette inflammabilité est due à la propriété que possède le charbon d'absorber l'air atmosphérique.

Le charbon décompose la vapeur d'eau à une température rouge. L'hydrogène de l'eau devient libre, et son oxygène s'unit au carbone pour former de l'oxyde de carbone et de l'acide carbonique.

Cette décomposition se fait ordinairement dans un tube de porcelaine rempli de braise que l'on a préalablement calcinée, afin de la débarrasser des gaz qu'elle contient encore. Ce tube communique d'une part avec une petite cornue remplie d'eau, et de l'autre avec un tube de verre propre à recueillir les gaz. Lorsque le charbon est incandescent, on porte à l'ébullition l'eau de la cornue, et la vapeur, en passant lentement sur le charbon, donne naissance à des gaz qu'on reçoit dans les éprouvettes.

Ces gaz ne présentent pas toujours la même composition, car l'acide carbonique, étant lui-même décomposé par le charbon, produit des quantités variables d'oxyde de carbone : ils ne contiennent que des traces d'hydrogène carboné; cela se conçoit,

bon provenant des opérations précédentes, de la terre, etc. On l'allume en découvrant la cheminée et jetant au centre de la meule du charbon embrasé que l'on recouvre de menu bois. A la base et à l'extérieur de la meule, on perce des trous ou

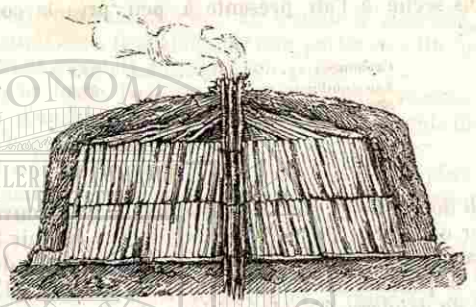

Fig. 73.

évents qui restent ouverts pendant toute la durée de la carbonisation, et qui servent à introduire l'air nécessaire à l'opération. On laisse la cheminée ouverte pendant quelques heures pour que la combustion s'établisse au centre de la meule, et on la remplit de temps en temps avec du menu bois, afin de former au centre de la meule un amas de charbon. Quand la combustion est suffisamment active, ce qui arrive au bout d'un temps qui varie avec la dimension des meules, on bouche la cheminée,

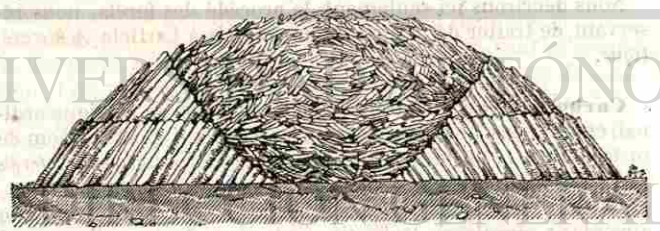

Fig. 74.

puis on laisse la meule en repos pendant quelques heures. De petites fumées blanches se dégagent alors de sa surface, surtout de la partie supérieure, qui commence à s'affaisser. On perce des évents dans la couverture de la meule, vers sa partie supérieure. Une fumée blanche et abondante s'en dégage pendant quelques heures; puis cette fumée devient bleuâtre et presque transparente, ce qui indique que la carbonisation est achevée dans cette partie de la meule. On perce de nouveau des évents de dégagement à $0^m,30$ ou $0^m,40$ au-dessous des premiers, et l'on continue ainsi jusqu'à ce que les évents de dégagement arrivent près des trous de la base de la meule. Pendant cette opération, la meule s'est beaucoup affaissée, car le bois ne donne que 0,30 à 0,40 de son volume de charbon.

Propriétés générales du charbon de bois. — Le charbon de bois est dense lorsqu'il provient de la calcination de bois durs, et très-léger lorsqu'il a été produit avec du bois blanc.

La combustibilité du charbon de bois varie avec sa densité; le charbon de chêne, qui est très-dense, s'enflamme plus difficilement que le charbon de fusain, qui est très-léger : aussi les charbons légers sont-ils préférés pour la préparation de la poudre à tirer.

La méthode que l'on a employée pour carboniser le bois exerce aussi de l'influence sur la combustibilité du charbon, et l'on peut dire que le charbon préparé par distillation est toujours plus léger et plus combustible que celui qui a été obtenu par la carbonisation en plein air.

Le charbon ne commence à brûler qu'à la température de 240°; au moment où on le sort des meules, il est souvent très-pyrophorique. Introduit dans les magasins lorsqu'il est encore chaud, il s'embrase quelquefois spontanément : cette inflammabilité est due à la propriété que possède le charbon d'absorber l'air atmosphérique.

Le charbon décompose la vapeur d'eau à une température rouge. L'hydrogène de l'eau devient libre, et son oxygène s'unit au carbone pour former de l'oxyde de carbone et de l'acide carbonique.

Cette décomposition se fait ordinairement dans un tube de porcelaine rempli de braise que l'on a préalablement calcinée, afin de la débarrasser des gaz qu'elle contient encore. Ce tube communique d'une part avec une petite cornue remplie d'eau, et de l'autre avec un tube de verre propre à recueillir les gaz. Lorsque le charbon est incandescent, on porte à l'ébullition l'eau de la cornue, et la vapeur, en passant lentement sur le charbon, donne naissance à des gaz qu'on reçoit dans les éprouvettes.

Ces gaz ne présentent pas toujours la même composition, car l'acide carbonique, étant lui-même décomposé par le charbon, produit des quantités variables d'oxyde de carbone : ils ne contiennent que des traces d'hydrogène carboné; cela se conçoit,

puisque tous les carbures d'hydrogène se décomposent en charbon et en hydrogène à la température même à laquelle a lieu la décomposition de l'eau par le charbon.

La proportion de cendre que laisse un charbon en brûlant varie avec les espèces de bois que l'on produit.

Le charbon de bois est très-poreux : il absorbe en se refroidissant une grande quantité de gaz et de vapeur d'eau ; le charbon ordinaire, exposé à l'air, contient 10 à 12 pour 100 d'eau : il est mauvais conducteur de la chaleur et de l'électricité.

En le calcinant, on lui fait perdre les gaz qu'il a absorbés ; ainsi transformé en *braise*, il conduit la chaleur et l'électricité : dans cet état, il peut servir à envelopper le pied des paratonnerres, et faciliter l'écoulement du fluide électrique dans le sol.

Lorsqu'on fait communiquer deux morceaux de charbon calcinés et taillés en pointe avec les deux pôles d'une forte pile, et que l'on rapproche graduellement leurs extrémités, on voit apparaître une clarté des plus vives qui ne peut être comparée qu'à celle du soleil ; cette lumière n'est pas plus intense dans l'air que dans le vide : aussi l'expérience se fait-elle ordinairement dans un vase où le vide a été fait préalablement. Le charbon placé au pôle positif de la pile se creuse, tandis que le charbon placé au pôle négatif augmente de volume ; ce qui semble indiquer qu'il s'est fait un transport de charbon d'un pôle à l'autre, dans le sens du courant.

Le charbon de bois a la propriété d'absorber les matières colorantes, il peut même déterminer la précipitation d'un grand nombre de corps inorganiques, comme l'a reconnu M. Payen, et plus récemment M. Graham. Le charbon précipite l'iode de sa dissolution dans l'iodure de potassium, la chaux, l'azotate de plomb et la plupart des sous-sels métalliques de leur dissolution dans l'eau. M. Chevalier et plusieurs autres chimistes ont étendu les expériences de M. Graham à un grand nombre de sels. Il est probable que les corps absorbés par le charbon contractent avec lui une sorte d'adhérence, et se fixent à sa surface comme les mordants et les matières colorantes sur les tissus. Les matières organiques qui ont été absorbées par le charbon peuvent être retirées sans avoir subi aucune modification.

Le charbon de bois jouit aussi de la propriété d'absorber les gaz, sans cependant se combiner avec eux.

On constate facilement ce fait en éteignant dans le mercure des morceaux de charbon incandescent, et les faisant ensuite monter dans des éprouvettes où se trouvent différents gaz. Les gaz sont condensés avec une grande rapidité.

Théodore de Saussure a reconnu que l'absorption est variable avec la nature des gaz. On peut dire, d'une manière générale,

que les gaz qui sont absorbés en plus grande quantité par le charbon sont les plus solubles dans l'eau.

Les gaz absorbés se dégagent lorsque le charbon est soumis à l'action du vide, ce qui prouve qu'ils n'étaient pas retenus en combinaison.

La condensation des gaz par le charbon favorise leur action sur d'autres corps : ainsi le charbon de bois saturé de gaz acide sulfhydrique détone au contact de l'oxygène, en produisant de l'eau et de l'acide sulfureux ; si l'oxygène est mêlé à de l'azote, l'action est plus lente ; l'hydrogène seul est brûlé, et il se forme un dépôt de soufre (M. Thenard).

Les propriétés absorbantes du charbon ont été utilisées dans l'industrie ; cette propriété fait employer le charbon comme désinfectant et comme préservant de la putréfaction les matières animales.

CHARBON ANIMAL.

On donne le nom de *charbon animal* à un mélange de charbon très-divisé et de sels terreux, qui provient de la calcination des os en vase clos.

Ce corps possède à un haut degré la propriété décolorante, qu'il doit à la grande division du charbon qu'il contient ; un charbon compacte et non poreux n'exerce aucune action sur les matières colorantes.

Le charbon animal est principalement employé dans la fabrication du sucre : il se trouve dans le commerce en poudre ou en grains.

Lorsqu'il a été appliqué, pendant un certain temps, à la décoloration des sirops de sucre, il perd ses propriétés décolorantes. On le révivifie en le faisant bouillir avec de l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique, puis avec de l'eau ordinaire, et en le calcinant ensuite, seul ou avec des os, dans les fours qui servent à la fabrication du noir neuf. L'acide chlorhydrique que l'on emploie dans la révivification du noir animal sert à dissoudre la chaux qu'on emploie dans la fabrication, et qui est en partie absorbée par le charbon.

Quelques fabricants, avant de révivifier le charbon animal, commencent par l'abandonner à lui-même pendant quelques semaines. Il se développe dans sa masse une fermentation que l'on attribue à la présence du sucre et des matières organiques. Le charbon est ensuite soumis à la calcination.

Le noir animal peut être révivifié plusieurs fois ; mais comme il se forme toujours un peu de poussière dans chaque opération, on passe le charbon révivifié à travers un crible qui retient le

noir en grains et laisse passer le *noir fin* qui sert dans les raffineries.

Quelquefois on révivifie le noir animal en le soumettant simplement à l'action de la vapeur d'eau qu'on fait circuler dans des cylindres de fer incandescents où l'on place le noir à révivifier.

Fabrication du noir animal. — On prépare ordinairement le noir animal dans des fours de vaste dimension, où l'on introduit des marmites de fonte remplies d'os. Ces marmites, placées les unes sur les autres, se ferment mutuellement; la dernière seule porte un couvercle.

Une faible quantité de combustible suffit pour commencer la calcination; en effet, dès que les gaz qui se dégagent des os sont embrasés, la chaleur devient assez forte pour continuer la calcination.

COMBINAISONS DU CARBONE AVEC L'OXYGÈNE

Le carbone se combine avec l'oxygène dans les proportions suivantes :

Oxyde de carbone..... = CO ;
Acide carbonique..... = CO^2;
— oxalique..... = C^2O^3,HO ;
— mésoxalique..... = C^3O^4;
— rhodizonique..... = C^7O^7,3HO;
— croconique..... = C^5O^4,HO;
— mellitique..... = C^4O^3,HO.

Nous ne parlerons ici que de l'oxyde de carbone et de l'acide carbonique.

OXYDE DE CARBONE. CO.

Équivalent = 175 ou 14.

Ce gaz a été découvert par Priestley ; sa véritable nature fut établie par Clément Désormes.

Propriétés. — L'oxyde de carbone est un gaz incolore, insipide, inodore, d'une densité de 0,967, complétement neutre, et à peine soluble dans l'eau.

Il est combustible et brûle avec une flamme bleue caractéristique, en produisant de l'acide carbonique : $CO + O = CO^2$.

On a cru pendant longtemps que l'oxyde de carbone n'exerçait que peu d'action sur l'économie animale ; mais les recherches de M. Leblanc démontrent, au contraire, que ce gaz est très-délétère et qu'une atmosphère devient mortelle pour un oiseau lorsqu'elle contient $\frac{1}{100}$ d'oxyde de carbone.

Ce fait est important pour l'hygiène ; en effet, l'oxyde de carbone prend naissance dans les foyers toutes les fois que le charbon s'y trouve en grand excès, et si les produits de la combustion viennent à s'introduire dans une pièce, soit par des conduits de calorifères qui se trouvent en mauvais état, soit parce que la clef d'un poêle aurait été fermée, l'oxyde de carbone produit des maux de tête, des vertiges et un commencement d'asphyxie que l'on attribuait jusqu'à présent, à tort, à l'acide carbonique.

L'oxygène peut, sous l'influence de la chaleur, transformer facilement l'oxyde de carbone en acide carbonique. Plusieurs oxydes sont réduits par l'oxyde de carbone, l'oxyde de fer, par exemple : c'est principalement sur cette propriété que repose la métallurgie du fer. L'oxyde de carbone décompose également un grand nombre d'oxysels, par suite de sa tendance à s'unir à l'oxygène. C'est ainsi qu'il forme, à une température rouge, avec le sulfate de chaux, de l'acide carbonique et du sulfure de calcium : $4CO + CaO,SO^3 = 4CO^2 + CaS$.

L'oxyde de carbone est facilement absorbé par une dissolution ammoniacale de sous-chlorure de cuivre. Il forme avec ce chlorure une combinaison que la chaleur détruit facilement en en dégageant l'oxyde de carbone.

(*) Lorsqu'on expose à l'action de la radiation solaire des volumes égaux de chlore et d'oxyde de carbone, le mélange diminue de moitié, et il se forme un gaz particulier qui a reçu le nom d'*acide chloroxycarbonique*.

Ce corps est gazeux, d'une densité de 3,407 ; sa formule est COCl ; elle correspond à 2 volumes.

On a comparé ce corps à l'acide carbonique dans lequel un équivalent d'oxygène serait remplacé par un équivalent de chlore.

L'acide chloroxycarbonique est décomposé par l'eau et transformé en acides carbonique et chlorhydrique $COCl + HO = CO^2 + HCl$.

L'antimoine et l'arsenic décomposent l'acide chloroxycarbonique, s'emparent du chlore qu'il contient et régénèrent l'oxyde de carbone.

Avec les oxydes, l'acide chloroxycarbonique produit des chlorures et des carbonates : $2MO + COCl = MCl + MO,CO^2$; avec les métaux, il forme de l'oxyde de carbone et des chlorures métalliques.

(*) **Analyse.** — Cette analyse est fondée sur la propriété que

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

possède l'oxyde de carbone d'être transformé par l'oxygène, sous l'influence d'une étincelle électrique, en acide carbonique, dont la composition est connue.

Un volume d'oxyde de carbone exige, pour être transformé en acide carbonique, un demi-volume d'oxygène, et donne naissance à un volume d'acide carbonique.

On sait que l'acide carbonique contient son propre volume d'oxygène. Un volume d'oxyde de carbone ne contient donc qu'un demi-volume d'oxygène.

Si l'on retranche de la densité de l'oxyde de carbone la demi-densité de l'oxygène, le reste représente la quantité de carbone unie à ce dernier gaz :

0,96700 densité de l'oxyde de carbone;
0,55285 demi-densité de l'oxygène;

0,41415 quantité de carbone contenue dans un volume d'oxyde de carbone.

Ce nombre 0,41415 représente, par hypothèse, 1 volume de vapeur de carbone : donc 1 volume d'oxyde de carbone est formé de 1 volume de vapeur de carbone et d'un demi-volume d'oxygène.

La formule CO correspond à 2 volumes de ce gaz.

La composition de l'oxyde de carbone, en centièmes, est :

Carbone	42,83
Oxygène	57,17
	100,00

Préparation. — Les oxydes difficiles à réduire donnent de l'oxyde de carbone lorsqu'on les chauffe avec du charbon, tandis que les oxydes qui sont d'une réduction facile produisent de l'acide carbonique. En se fondant sur cette observation, on peut obtenir l'oxyde de carbone en chauffant au rouge, dans une cornue de grès, du charbon avec de l'oxyde de zinc : $ZnO + C = CO + Zn$.

C'est même ainsi que Priestley a fait la découverte de ce gaz.

L'oxyde de carbone se forme dans les foyers lorsque l'air ne s'y trouve pas en excès ; la flamme bleue que l'on observe souvent à la partie supérieure d'un fourneau recouvert de son dôme, provient en grande partie de la combustion de l'oxyde de carbone.

On peut préparer facilement l'oxyde de carbone en faisant passer un courant d'acide carbonique sur des charbons chauffés au rouge dans un tube de porcelaine. La réaction est exprimée par la formule suivante : $CO^2 + C = 2CO$ (*fig.* 75).

Il est à remarquer que, dans cette réaction, l'acide carbonique double de volume en se changeant en oxyde de carbone. En effet, CO^2 = 2 volumes, 2 CO = 4 volumes. Cette transformation de l'acide carbonique, qui est un gaz non inflammable, en oxyde de carbone, gaz combustible, est utilisée dans les arts métallurgiques. On sait que 1 gramme d'oxyde de carbone dégage en brûlant 2400 calories, c'est-à-dire la quantité de chaleur nécessaire pour élever de 0 à 100° un poids de 24 gr. d'eau.

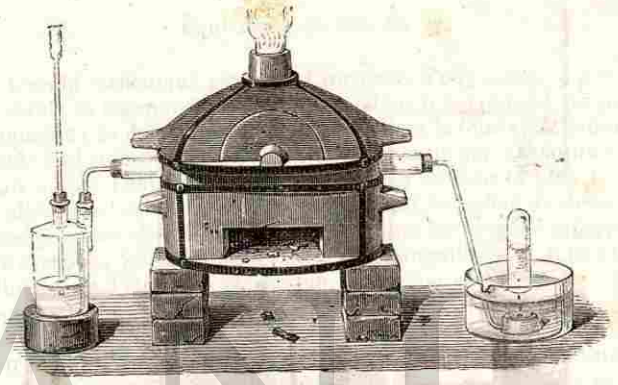

Fig. 75.

On forme encore de l'oxyde de carbone en chauffant du carbonate de chaux ou de baryte avec un excès de charbon ou de fer : $CaO,CO^2 + C = CaO + 2CO$. On opère, en général, sur un mélange de 9 parties de craie et 1 partie de charbon.

Le procédé que l'on emploie ordinairement dans les laboratoires pour préparer l'oxyde de carbone consiste à décomposer dans un petit ballon A l'acide oxalique ou le bioxalate de potasse (sel d'oseille) par un excès d'acide sulfurique monohydraté (*fig.* 76). On prend 1 partie de sel d'oseille ou d'acide oxalique et 5 parties d'acide sulfurique concentré : $C^2O^3,3HO + SO^3,HO = SO^3,4HO + CO + CO^2$. L'acide oxalique ne peut exister à l'état anhydre dans les conditions de l'expérience ; quand on le chauffe avec de l'acide sulfurique concentré qui tend à le déshydrater, il se décompose en $CO + CO^2$, c'est-à-dire en volumes égaux d'oxyde de carbone et d'acide carbonique.

On absorbe l'acide carbonique avec de la potasse placée dans un flacon intermédiaire B, et l'oxyde de carbone arrive très-pur dans l'éprouvette C. Un semblable lavage est nécessaire dans la

plupart des cas où l'on prépare l'oxyde de carbone, parce qu'il est rare que ce dernier gaz se forme sans être mêlé d'acide carbonique.

Usages. — L'oxyde de carbone est un agent calorifique puissant : M. Siemens vient d'inventer des appareils très-ingénieux

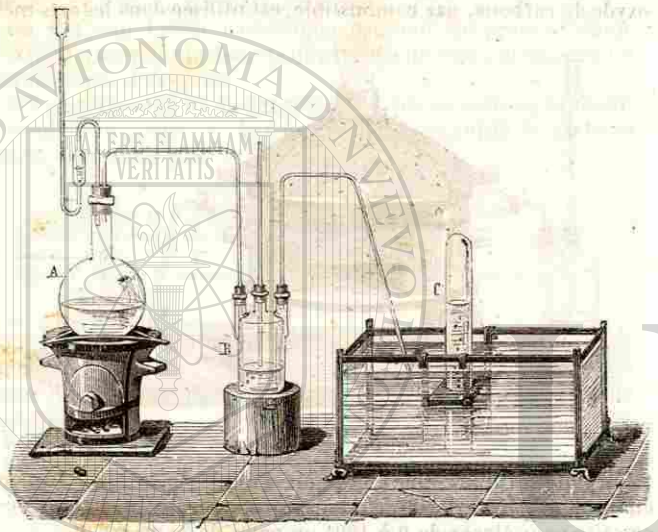

Fig. 76.

dans lesquels l'oxyde de carbone est utilisé comme combustible, et où la chaleur est parfaitement réglée et économisée.

ACIDE CARBONIQUE. CO^2.

État naturel. — L'acide carbonique existe dans l'air, dans toutes les eaux en contact avec l'atmosphère, dans les puits et les galeries des mines de houille, et dans un grand nombre de grottes, carrières, caves, etc.

La fermentation, la combustion, la décomposition spontanée des matières organiques ou celle qui résulte de l'action de la chaleur, la respiration de tous les animaux, jettent dans l'atmosphère des quantités considérables d'acide carbonique, que les végétaux décomposent incessamment sous l'influence de la lumière, en s'appropriant le carbone et en restituant l'oxygène à l'air.

La nature présente l'acide carbonique à l'état de combinaison avec la plupart des oxydes métalliques, constituant les marbres, la craie, les marnes, les carbonates de baryte, de strontiane, de fer, de cuivre, etc.

Nous avons à examiner l'acide carbonique sous les trois états *gazeux*, *liquide* et *solide*.

ACIDE CARBONIQUE GAZEUX. CO^2.

Équivalent = 275 ou 22.

L'acide carbonique gazeux est incolore, d'une saveur à peine sensible et légèrement aigre, d'une odeur très-faible et un peu piquante ; sa densité est 1,5290. Il donne à la teinture bleue de tournesol une nuance vineuse, qui disparaît par l'exposition à l'air ou par l'ébullition de la liqueur. La chaleur la plus forte n'altère pas l'acide carbonique gazeux, qui, toutefois, est décomposé par une série d'étincelles électriques en oxygène et oxyde de carbone ; phénomène d'autant plus singulier que, sous l'influence de l'étincelle électrique, l'oxygène et l'oxyde de carbone s'unissent et produisent de l'acide carbonique.

Le soufre, l'azote, le chlore et l'iode sont sans action sur l'acide carbonique liquide ; mais l'hydrogène et le carbone le décomposent à une température élevée. L'hydrogène lui enlève la moitié de son oxygène pour former de l'eau, et le convertit en oxyde de carbone. Le charbon le transforme en oxyde de carbone.

Le phosphore, le bore, le silicium ramènent facilement l'acide carbonique à l'état d'oxyde de carbone. Ils peuvent même le décomposer plus complétement si on les fait réagir sur un carbonate.

Plusieurs métaux décomposent l'acide carbonique. Les uns, tels que le fer, le zinc, le manganèse, n'enlèvent à cet acide que la moitié de son oxygène ; les autres, comme le potassium et le sodium, le décomposent entièrement, en séparent le carbone et se convertissent en oxydes.

La densité de l'acide carbonique étant très-considérable, on peut transvaser ce gaz d'une éprouvette dans une autre aussi facilement qu'un liquide (*fig.* 78). Elle permet, du reste, d'expliquer plusieurs phénomènes curieux : ainsi, à Pouzzoles, près de Naples, dans la grotte du Chien, on voit périr en peu d'instants les animaux de petite taille, tandis que les hommes peuvent y rester sans danger : les couches d'acide carbonique contenues dans l'intérieur de la grotte ne s'élevant pas au-dessus de 1 mètre, les animaux sont asphyxiés, sans que la respiration de l'homme se trouve gênée.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN © DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

On reproduit le phénomène de la grotte de Pouzzoles, en plongeant, dans une éprouvette remplie d'acide carbonique, un cylindre plein ou une éprouvette plus petite. De cette manière on fait sortir de l'éprouvette un certain volume d'acide carbonique, que remplace un égal volume d'air lorsqu'on retire le cylindre. Il se forme ainsi deux atmosphères différentes, l'une d'air, l'autre d'acide carbonique, qui ne se mêlent qu'au bout d'un certain temps : une bougie brûle dans la première et s'éteint dans la seconde.

L'acide carbonique peut déterminer des asphyxies dans des cas qui ne sont malheureusement pas assez connus : ainsi, une cuve remplie de jus de raisin en fermentation, placée à l'entrée d'une cave, peut dégager un volume d'acide carbonique assez considérable pour asphyxier les personnes qui se trouveraient dans l'intérieur de la cave.

Fig. 77.

En pareil cas, si l'on avait à retirer d'un endroit souterrain une personne atteinte d'asphyxie, on devrait, avant d'y pénétrer y injecter de l'eau ammoniacale, qui, en s'emparant de l'acide carbonique, en neutraliserait l'action sur l'économie. Les caves des environs de Paris, certains puits et autres excavations, se remplissent souvent d'acide carbonique provenant de matières organiques en décomposition.

L'eau dissout environ son volume d'acide carbonique sous la pression ordinaire; mais cette solubilité augmente considérablement avec la pression : en comprimant un mélange d'eau et d'acide carbonique, on obtient facilement un liquide contenant cinq ou six fois son volume d'acide carbonique, supposé à la pression ordinaire. Cette dissolution d'acide carbonique sous pression a été appliquée à la préparation des eaux dites gazeuses, et en particulier de l'eau de Seltz artificielle.

Les eaux gazeuses se font par deux procédés différents : le premier est un système de fabrication continue, dans lequel une pompe aspirante et foulante vient puiser, dans des réservoirs séparés, l'eau et l'acide carbonique pour les refouler ensuite dans un appareil fermé.

Le second procédé est un système de fabrication intermittent

dans lequel l'acide carbonique est produit dans l'appareil même où doit se faire la saturation, et se dissout dans l'eau en raison de la pression qu'il exerce sur ce liquide.

Dans les deux cas l'acide carbonique se produit par l'action de l'acide sulfurique étendu sur la craie.

On prépare l'eau gazeuse sur les tables, dans l'appareil Briet que chacun connaît.

L'acide carbonique y est produit par un mélange de bicarbonate de soude et d'acide tartrique; la réaction est la suivante :

$$C^8H^4O^{10}2HO + 2(NaOHO,2CO^2) = 2NaO,C^8H^4O^{10} + 4CO^2 + 4HO.$$

Récemment, M. Ozouf a imaginé de produire directement l'acide carbonique par la combustion du coke, de l'engager ensuite dans une combinaison alcaline, d'où il peut, sous la seule influence d'une certaine élévation de température, s'échapper parfaitement pur. Il se forme dans ce cas du bicarbonate alcalin qui se décompose par la chaleur en carbonate neutre et en acide carbonique.

Le prix de revient de ce gaz est de beaucoup inférieur à celui de l'acide carbonique obtenu par la décomposition de la craie ; ainsi 1^{mc} de gaz obtenu par le procédé de M. Ozouf coûte 40 centimes, tandis que par le procédé des acides il coûterait 1 franc.

L'eau chargée d'acide carbonique perd tout le gaz qu'elle contient quand on la chauffe ou qu'on l'expose à la température ordinaire dans le vide. Elle le perd également, mais avec lenteur, lorsqu'on l'abandonne à elle-même au contact de l'air.

L'acide sulfurique peut dissoudre presque son volume d'acide carbonique, quand on l'agite pendant longtemps au contact de ce gaz.

La propriété que possède l'acide carbonique de précipiter l'eau de chaux sert souvent à constater la présence de cet acide dans l'eau ou dans les gaz. L'acide carbonique, mis en contact avec un excès d'eau de chaux, y forme un précipité blanc, floconneux, insoluble dans l'eau, très-soluble au contraire dans les acides chlorhydrique, azotique et acétique. Ce précipité étant soluble dans l'acide carbonique lui-même, on doit employer, pour le former, un excès d'eau de chaux, ce que l'on constate avec un papier rouge de tournesol qui doit être ramené au bleu : sans cette précaution, l'acide carbonique pourrait échapper à l'observation avec d'autant plus de facilité, qu'il serait en quantité plus considérable.

Le carbonate de chaux, dissous dans l'eau à l'aide d'un excès d'acide carbonique, s'en sépare lorsque ce gaz se dégage sous

l'influence de la chaleur, par le contact des corps divisés ou par la seule action de l'air. C'est ainsi que se produisent les dépôts calcaires dans les chaudières à vapeur et dans les tuyaux de conduite des eaux.

Préparation de l'acide carbonique gazeux. — On obtient l'acide carbonique gazeux :

1° En faisant brûler du charbon dans un excès d'air ou d'oxygène ;

2° En soumettant à la calcination le carbonate de chaux, qui perd son acide carbonique, et donne de la chaux caustique ;

3° En décomposant le carbonate de chaux par un acide.

Ce dernier procédé est généralement employé dans les laboratoires.

On peut se servir d'acide sulfurique et de craie pour préparer l'acide carbonique : $SO^3, HO + CaO, CO^2 = CaO, SO^3 + CO^2 + HO$. Il faut étendre l'acide sulfurique de 10 à 12 fois son volume d'eau, et agiter sans cesse le mélange, parce que le sulfate de chaux, qui est peu soluble, recouvrirait le carbonate de chaux et l'empêcherait d'être attaqué par l'acide encore libre.

On emploie ordinairement l'acide chlorhydrique et le marbre blanc; il se forme ainsi du chlorure de calcium soluble dans l'eau :

$$CaO,CO^2 + HCl = CaCl + Co^2 + HO.$$

L'acide carbonique gazeux peut être recueilli sur l'eau ou sur le mercure.

ACIDE CARBONIQUE LIQUIDE.

L'acide carbonique a été liquéfié pour la première fois par M. Faraday, en décomposant, dans un tube de verre fermé aux deux bouts, un carbonate par l'acide sulfurique. Ce chimiste reconnut qu'à la température de 0°, l'acide carbonique se liquéfie sous une pression d'environ 36 atmosphères.

Ce mode de liquéfaction avait le double inconvénient de présenter des dangers pour l'opérateur et de ne donner que de petites quantités d'acide carbonique liquide ; cette opération s'effectue facilement aujourd'hui et sur de grandes quantités de matière à l'aide de l'appareil de M. Thilorier, perfectionné par M. Donny.

Le principe de cet appareil est le même que celui de M. Faraday; seulement le carbonate est décomposé dans un cylindre métallique qui peut supporter une pression énorme. On produit l'acide carbonique liquide en décomposant par l'acide sulfurique monohydraté bicarbonate de soude :

$$SO^3.HO + NaO,(CO^2)^2,HO = 2HO + 2CO^2 + NaO,SO^3.$$

Propriétés de l'acide carbonique liquide. — L'acide carbonique liquide est incolore et très-soluble dans l'alcool, l'éther et les huiles essentielles ; il ne se mêle pas à l'eau, sa densité à 0° est 0,838.

L'acide carbonique présente, d'après M. Thilorier, le phénomène extraordinaire d'un liquide plus dilatable que les gaz.

Cette singulière propriété n'est point particulière à l'acide carbonique ; elle appartient à tous les corps qui ne sont maintenus à l'état liquide que sous l'influence d'une pression considérable : tous finissent par acquérir un coefficient de dilatation supérieur à celui des gaz, quand on les porte à une température suffisamment élevée au-dessus de leur point d'ébullition, sous la pression ordinaire.

L'acide carbonique, en passant subitement de l'état liquide à l'état gazeux, produit un froid intense évalué à 100° au-dessous de zéro. En faisant arriver un jet d'acide carbonique liquide dans un flacon ou dans une boîte métallique, on voit le vase se remplir presque entièrement d'une matière floconneuse, blanche comme de la neige, qui est de l'acide carbonique solide ; il s'est produit en effet un refroidissement considérable, une grande quantité de chaleur latente ayant été absorbée par le liquide qui a repris l'état gazeux.

Lorsque cette expérience est faite à la température de 8 à 10°, le tiers environ de l'acide liquide est congelé ; à 30°, on en obtient dix fois moins qu'à 0°.

Il est donc important, pour préparer l'acide carbonique solide, d'opérer, autant que possible, à une basse température.

ACIDE CARBONIQUE SOLIDE.

L'acide carbonique solidifié par le procédé que nous venons d'indiquer se maintient longtemps à l'air libre sans qu'il soit nécessaire de le soumettre à aucune pression.

L'acide carbonique solide se trouve à la température de 90° au-dessous de zéro, et pourtant il ne produit pas sur les organes un effet frigorifique aussi considérable qu'on pourrait le penser, ce qui tient sans doute à sa porosité, et surtout à l'atmosphère gazeuse qui l'environne. On augmente l'intensité du froid en mêlant l'acide carbonique solide avec de l'éther. Ce mélange peut congeler en quelques secondes quatre fois son poids de mercure. Le mercure solidifié a l'apparence du plomb : M. Thilorier a pu en faire des pièces de monnaie, des médailles, etc., et conserver ces objets pendant un temps assez long

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

en les entourant d'un mélange d'éther et d'acide carbonique liquide.

L'effet produit sur les organes par l'acide carbonique solide, et surtout par un mélange de cet acide et d'éther, est comparable à celui d'une brûlure. Les fluides de l'économie sont solidifiés, le sang se coagule et se durcit complétement : une vive inflammation ne tarde pas à se manifester dans l'organe soumis à l'influence de ce froid excessif.

Le mélange d'acide carbonique solide et d'éther peut être employé pour liquéfier le chlore, le protoxyde d'azote, l'hydrogène sulfuré, l'acide sulfureux, etc. Le cyanogène peut se liquéfier dans ce mélange, et même se solidifier.

M. Faraday a encore augmenté le froid que l'on peut produire avec un mélange d'acide carbonique solide et d'éther, en plaçant ce mélange sous le récipient d'une machine pneumatique ; si l'on y maintient constamment le vide, la température s'abaisse à un point tel, que l'acide carbonique n'est pas plus volatil que l'eau à la température de 30°.

En plaçant dans un pareil bain des tubes de verre ou de cuivre dans lesquels des gaz peuvent être comprimés jusqu'à 40 atmosphères au moyen de pompes foulantes, M. Faraday a obtenu des liquéfactions et des solidifications de gaz qu'on n'aurait pu réaliser par d'autres méthodes. Ce procédé donne l'acide carbonique solidifié en une masse transparente et non plus sous forme de neige.

Composition de l'acide carbonique. — Le charbon pur, en brûlant dans l'air ou dans l'oxygène, se transforme en acide carbonique sans changer le volume du gaz.

Si donc on retranche de la densité de l'acide carbonique, 1,5290, la densité de l'oxygène 1,1057, le reste 0,4233 représentera le poids du carbone uni à 1,1057 d'oxygène dans 1,5290 d'acide carbonique.

A l'aide de ces nombres, on peut, par une proportion, trouver la composition en centièmes de l'acide carbonique.

$$\frac{1,5290}{0,4233} = \frac{100}{x}$$

$$x = 27,68.$$

On a ainsi :

Carbone	27,68
Oxygène	72,32
	100,00

Toutefois, ce mode de détermination ne présente pas le même degré d'exactitude que la méthode employée par MM. Dumas et Stas.

Ces chimistes ont fixé d'une manière précise la composition de l'acide carbonique, en brûlant du carbone parfaitement pur dans l'oxygène, et en pesant l'acide carbonique produit dans cette combustion.

Il résulte des analyses faites par MM. Dumas et Stas, que dans l'acide carbonique l'oxygène s'unit au carbone très-exactement dans le rapport de 8 à 3, et par suite que l'acide carbonique contient :

Carbone	27,27
Oxygène	72,73
	100,00

L'acide carbonique est formé de 2 équivalents d'oxygène = 200 et d'un équivalent de carbone = 75. La formule CO^2 représente 2 volumes de cet acide ou 1 équivalent.

Usages. — L'acide carbonique, qui se dégage de certaines eaux naturelles, est utilisé en médecine : administré en bains, il produit une surexcitation avantageuse dans quelques maladies.

Dans l'industrie, on utilise, pour la préparation de la céruse, l'acide carbonique résultant de la combustion du coke.

COMBINAISONS DU CARBONE AVEC L'HYDROGÈNE

Les combinaisons du carbone avec l'hydrogène sont fort nombreuses. Beaucoup d'huiles essentielles, telles que les essences de rose, de citron, de térébenthine, de naphte, le caoutchouc, la naphtaline, etc., sont formées exclusivement de carbone et d'hydrogène.

La plupart des essences oxygénées, chauffées avec l'acide phosphorique anhydre, perdent tout leur oxygène à l'état d'eau, et produisent ainsi des composés de carbone et d'hydrogène.

Plusieurs de ces carbures d'hydrogène offrent des exemples remarquables d'isomérie. Leur étude se présentera naturellement lorsque nous traiterons des matières organiques : nous ne parlerons ici que de deux carbures d'hydrogène, qui sont l'hydrogène protocarboné C^2H^4 et l'hydrogène bicarboné C^4H^4.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

en les entourant d'un mélange d'éther et d'acide carbonique liquide.

L'effet produit sur les organes par l'acide carbonique solide, et surtout par un mélange de cet acide et d'éther, est comparable à celui d'une brûlure. Les fluides de l'économie sont solidifiés, le sang se coagule et se durcit complétement : une vive inflammation ne tarde pas à se manifester dans l'organe soumis à l'influence de ce froid excessif.

Le mélange d'acide carbonique solide et d'éther peut être employé pour liquéfier le chlore, le protoxyde d'azote, l'hydrogène sulfuré, l'acide sulfureux, etc. Le cyanogène peut se liquéfier dans ce mélange, et même se solidifier.

M. Faraday a encore augmenté le froid que l'on peut produire avec un mélange d'acide carbonique solide et d'éther, en plaçant ce mélange sous le récipient d'une machine pneumatique ; si l'on y maintient constamment le vide, la température s'abaisse à un point tel, que l'acide carbonique n'est pas plus volatil que l'eau à la température de 30°.

En plaçant dans un pareil bain des tubes de verre ou de cuivre dans lesquels des gaz peuvent être comprimés jusqu'à 40 atmosphères au moyen de pompes foulantes, M. Faraday a obtenu des liquéfactions et des solidifications de gaz qu'on n'aurait pu réaliser par d'autres méthodes. Ce procédé donne l'acide carbonique solidifié en une masse transparente et non plus sous forme de neige.

Composition de l'acide carbonique. — Le charbon pur, en brûlant dans l'air ou dans l'oxygène, se transforme en acide carbonique sans changer le volume du gaz.

Si donc on retranche de la densité de l'acide carbonique, 1,5290, la densité de l'oxygène 1,1057, le reste 0,4233 représentera le poids du carbone uni à 1,1057 d'oxygène dans 1,5290 d'acide carbonique.

A l'aide de ces nombres, on peut, par une proportion, trouver la composition en centièmes de l'acide carbonique.

$$\frac{1,5290}{0,4233} = \frac{100}{x}$$

$$x = 27,68.$$

On a ainsi :

Carbone	27,68
Oxygène	72,32
	100,00

Toutefois, ce mode de détermination ne présente pas le même degré d'exactitude que la méthode employée par MM. Dumas et Stas.

Ces chimistes ont fixé d'une manière précise la composition de l'acide carbonique, en brûlant du carbone parfaitement pur dans l'oxygène, et en pesant l'acide carbonique produit dans cette combustion.

Il résulte des analyses faites par MM. Dumas et Stas, que dans l'acide carbonique l'oxygène s'unit au carbone très-exactement dans le rapport de 8 à 3, et par suite que l'acide carbonique contient :

Carbone	27,27
Oxygène	72,73
	100,00

L'acide carbonique est formé de 2 équivalents d'oxygène = 200 et d'un équivalent de carbone = 75. La formule CO^2 représente 2 volumes de cet acide ou 1 équivalent.

Usages. — L'acide carbonique, qui se dégage de certaines eaux naturelles, est utilisé en médecine : administré en bains, il produit une surexcitation avantageuse dans quelques maladies.

Dans l'industrie, on utilise, pour la préparation de la céruse, l'acide carbonique résultant de la combustion du coke.

COMBINAISONS DU CARBONE AVEC L'HYDROGÈNE

Les combinaisons du carbone avec l'hydrogène sont fort nombreuses. Beaucoup d'huiles essentielles, telles que les essences de rose, de citron, de térébenthine, de naphte, le caoutchouc, la naphtaline, etc., sont formées exclusivement de carbone et d'hydrogène.

La plupart des essences oxygénées, chauffées avec l'acide phosphorique anhydre, perdent tout leur oxygène à l'état d'eau, et produisent ainsi des composés de carbone et d'hydrogène.

Plusieurs de ces carbures d'hydrogène offrent des exemples remarquables d'isomérie. Leur étude se présentera naturellement lorsque nous traiterons des matières organiques : nous ne parlerons ici que de deux carbures d'hydrogène, qui sont l'hydrogène protocarboné C^2H^4 et l'hydrogène bicarboné C^4H^4.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

HYDROGÈNE PROTOCARBONÉ. C^2H^4.

(GAZ DES MARAIS.)

Équivalent = 200,0 ou 16.

Propriétés. — L'hydrogène protocarboné est gazeux, incolore, sans odeur, insoluble dans l'eau. Sa densité est 0,559. Il brûle avec une flamme bleuâtre, beaucoup moins éclairante que celle du gaz oléfiant. Il détone fortement quand on l'enflamme après l'avoir mélangé avec de l'air ou de l'oxygène.

Un mélange de 1 volume de ce gaz et de 8 volumes d'air produit, quand on l'enflamme, une vive détonation. Avec 1 volume de C^2H^4 et 2 volumes d'hydrogène, la détonation est beaucoup plus violente.

$$C^2H^4 + 8O = 4HO + 2CO^2.$$

L'hydrogène protocarboné, mêlé avec trois fois son volume de chlore, détone violemment, même à la lumière diffuse. Il se forme de l'acide chlorhydrique et un dépôt de charbon.

$$C^2H^4 + 4Cl = 4HCl + 2C.$$

Quand on modère l'action du chlore en le mêlant avec son volume d'acide carbonique, ou qu'on fait arriver lentement par des tubes étroits le chlore dans des vases remplis de gaz des marais, on obtient un liquide huileux qui est le chlorure de carbone C^2Cl^4. Ce chlorure correspond par sa composition au gaz des marais C^2H^4. Avant d'arriver à ce dernier terme de décomposition, le gaz des marais, dont nous représenterons l'équivalent par 4 volumes ou par la formule C^2H^4, peut perdre successivement chacun de ses équivalents d'hydrogène à l'état d'acide chlorhydrique, et les remplacer par du chlore, équivalent pour équivalent. On obtient ainsi les composés :

$$C^2H^3Cl;\ C^2H^2Cl^2;\ C^2HCl^3;\ C^2Cl^4.$$

(*) **Composition.** — Pour déterminer la composition de l'hydrogène protocarboné, on brûle ce gaz dans l'eudiomètre avec un excès d'oxygène ; on le transforme ainsi en eau et en acide carbonique.

L'expérience prouve qu'un volume de gaz des marais pur a besoin, pour brûler complétement, de 2 volumes d'oxygène, et qu'il donne son propre volume d'acide carbonique. On déduit facilement de ces données et de la composition bien connue de l'eau et de l'acide carbonique, la composition même du gaz soumis à l'analyse. Si l'on prend 2 volumes de gaz des marais, il faudra, pour les convertir en eau et en acide carbonique, 4 volumes d'oxygène. Dans les 2 volumes d'acide carbonique obtenu, il existe 2 volumes d'oxygène et un certain nombre de volumes de vapeur de carbone, que nous fixerons arbitrairement à 2 volumes, et qui correspondent à un équivalent. Les 2 autres volumes d'oxygène employés à la combustion du gaz ont dû nécessairement servir à brûler 4 volumes ou 2 équivalents d'hydrogène : d'où l'on conclut que, dans 2 volumes de gaz des marais, il existe 4 volumes d'hydrogène ou 2 équivalents, et 1 équivalent de carbone ou 2 volumes de vapeur de carbone. Chaque volume de gaz des marais contient donc 2 volumes d'hydrogène et 1 volume de vapeur de carbone.

On peut vérifier cette composition par le calcul. En effet :

0,1211 = densité de la vapeur de carbone ;
0,1384 = 2 fois la densité de l'hydrogène ;

donnent 0,5595 pour la densité calculée de l'hydrogène protocarboné.

Cette densité théorique se confond presque exactement avec la densité trouvée par l'expérience.

La formule C^2H^4 représente 4 volumes ou 1 équivalent d'hydrogène protocarboné.

État naturel. — Préparation. — L'hydrogène protocarboné ou *gaz des marais* prend naissance dans la décomposition spontanée d'un grand nombre de matières organiques ou dans leur décomposition par la chaleur.

Les eaux boueuses et stagnantes laissent dégager, quand on les agite, des gaz composés en grande partie d'hydrogène protocarboné, mêlé d'azote, d'oxygène et d'acide carbonique.

On trouve l'hydrogène protocarboné dans les galeries des mines de houille, où il est mêlé d'air et d'hydrogène bicarboné ; c'est surtout à sa présence qu'il faut attribuer les *feux grisous* qui occasionnent souvent des accidents graves dans les mines.

L'hydrogène protocarboné se trouve dans un état de compression plus ou moins grande dans certains échantillons de sel gemme, d'où il se sépare par l'action de l'eau, en faisant entendre une *décrépitation*.

Le gaz des marais se dégage spontanément du sol dans plusieurs localités où il est quelquefois employé comme combustible ; il sort aussi en quantité considérable des cratères de plusieurs volcans.

Les matières organiques dont la calcination fournit le plus de

gaz hydrogène carboné, sont les houilles, les corps gras et les résines ; toutes ces substances sont très-riches en hydrogène et en carbone.

Les sources naturelles ou artificielles de production de l'hydrogène protocarboné sont assez nombreuses pour que plusieurs chimistes, et particulièrement M. Boussingault, soient portés à croire que ce gaz existe constamment, bien qu'en proportions très faibles, dans l'air atmosphérique.

Le gaz des marais n'était pas connu à l'état de pureté avant les recherches de M. Persoz. Ce chimiste démontra le premier que l'acétate de potasse, chauffé avec l'hydrate de potasse, donne naissance à de l'acide carbonique qui est retenu par l'alcali, et à de l'hydrogène protocarboné parfaitement pur. M. Persoz obtint encore le même gaz en faisant passer de la vapeur d'acétone sur de l'hydrate de potasse en fusion.

On prépare facilement le gaz des marais pur, en chauffant dans une cornue de verre un mélange de 10 grammes d'acétate de soude cristallisé, et de 30 à 40 grammes de baryte caustique.

Pour obtenir l'hydrogène protocarboné en grande quantité, on peut, d'après M. Dumas, substituer au mélange précédent 4 parties d'acétate de soude cristallisé, 40 parties de potasse en morceaux, et 60 parties de chaux vive, que l'on chauffe dans une cornue de verre. La chaux vive a pour objet d'empêcher la potasse de couler et d'attaquer le verre de la cornue.

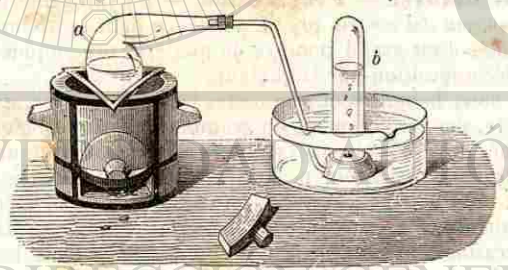

Fig. 78.

L'opération doit d'ailleurs être conduite avec ménagement. Le mélange est introduit dans une cornue *a* ; le gaz est recueilli dans l'éprouvette *b* (*fig.* 78).

La théorie de la formation du gaz des marais par l'action des alcalis hydratés sur l'acide acétique peut être représentée par l'équation suivante :

$$\underbrace{NaO,C^4H^3O^3,HO}_{\text{Acétate de soude.}} + BaO = NaO,CO^2 + BaO,CO^2 + C^2H^4.$$

En résumé, on peut dire que, sous l'influence des alcalis hydratés, l'acide acétique hydraté se dédouble en acide carbonique et en gaz des marais :

$$\underbrace{C^4H^3O^3,HO}_{\text{Acide acétique hydraté.}} = \underbrace{2CO^2}_{\text{Acide carbonique.}} + \underbrace{C^2H^4.}_{\text{Gaz des marais.}}$$

HYDROGÈNE BICARBONÉ. C^4H^4.

(GAZ OLÉFIANT.)

Équiv. = 350 ou 28.

Propriétés. — L'hydrogène bicarboné est gazeux, incolore, d'une odeur empyreumatique et éthérée ; il peut être liquéfié par une pression de quelques atmosphères, ou par le froid que produit un mélange d'acide carbonique solide et d'éther ; on l'obtient ainsi sous forme d'un liquide incolore, qui dissout les résines, les huiles et les corps bitumineux (M. Faraday). Il n'a pu jusqu'à présent être solidifié. Sa densité est 0,9852 ; il est à peine soluble dans l'eau, et se dissout au contraire assez facilement dans l'alcool, l'éther et l'acide sulfurique monohydraté ; cette propriété permet de le distinguer du gaz des marais.

L'hydrogène bicarboné est combustible, et brûle avec une flamme très-éclairante, qui rappelle la flamme des corps gras.

Il est décomposé par la chaleur, donne un dépôt de charbon, et produit le double de son volume d'hydrogène. L'électricité exerce sur ce corps la même action que la chaleur.

L'action du chlore sur l'hydrogène bicarboné donne naissance à des phénomènes différents, selon qu'on fait agir ces deux gaz l'un sur l'autre à la température ordinaire ou sous l'influence de la chaleur. Si l'on mêle 1 volume d'hydrogène bicarboné et 2 volumes de chlore, et qu'on porte dans ce mélange une allumette enflammée, le gaz brûle, il se fait un abondant dépôt de charbon, et il se produit en même temps de l'acide chlorhydrique : $C^4H^4 + 4Cl = 4HCl + 4C$.

Lorsqu'on introduit dans une éprouvette des volumes égaux de chlore et d'hydrogène bicarboné, et qu'on abandonne ce mélange à lui-même et à la température ordinaire, soit à la lumière, soit dans l'obscurité, on voit presque immédiatement les deux

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

gaz se combiner, et donner naissance à une matière huileuse qui a reçu le nom d'*huile des Hollandais*.

Cette production d'une substance huileuse a fait donner à l'hydrogène bicarboné le nom de *gaz oléfiant*.

La *liqueur des Hollandais* est formée de volumes égaux d'hydrogène bicarboné et de chlore : elle est représentée par la formule C^4H^4,Cl^2.

L'hydrogène bicarboné, mêlé à 3 volumes d'oxygène, détone violemment à l'approche d'une bougie allumée ; les flacons qui contiennent ce mélange sont ordinairement brisés par la détonation : aussi, quand on l'enflamme, faut-il avoir le soin d'entourer toujours le flacon d'un linge en plusieurs doubles.

(*) **Analyse.** — On détermine la composition de l'hydrogène bicarboné, en se fondant sur l'analyse de l'eau et sur celle de l'acide carbonique, et recherchant la quantité d'oxygène qu'il faut employer pour transformer un volume connu d'hydrogène bicarboné en eau et en acide carbonique.

Un volume de gaz oléfiant exige pour brûler complétement 3 volumes d'oxygène, et donne 2 volumes d'acide carbonique qui représentent 1 équivalent de carbone, et contiennent 2 volumes d'oxygène ; le troisième volume d'oxygène a dû être employé à produire de l'eau avec 2 volumes ou 1 équivalent d'hydrogène. 1 volume d'hydrogène bicarboné contient donc 1 équivalent de carbone et 1 équivalent ou 2 volumes d'hydrogène ; sa composition peut être représentée par la formule suivante :

$$\underbrace{CH}_{1\text{ vol.}} + \underbrace{O^3}_{3\text{ vol.}} = \underbrace{CO^2}_{2\text{ vol.}} + HO.$$

L'analyse de l'hydrogène bicarboné doit être faite, comme celle du gaz des marais, dans un eudiomètre, avec un excès d'oxygène. La détonation est très-violente, et pourrait briser l'eudiomètre, malgré la grande épaisseur de ses parois ; il est donc important de ne pas opérer la combustion en une seule fois. Le gaz oléfiant étant introduit dans l'eudiomètre, on y fait passer le tiers ou la moitié de l'oxygène nécessaire à la réaction, et l'on excite une étincelle à travers le mélange. On ajoute ensuite le reste de l'oxygène, on achève la combustion à l'aide d'une nouvelle étincelle, et le résidu est introduit dans un tube gradué où il est mesuré.

Pour rendre la détonation moins violente, on peut aussi introduire dans l'eudiomètre un grand excès d'oxygène ; on prend alors 5 volumes d'oxygène pour 1 volume de gaz oléfiant.

L'analyse du gaz oléfiant peut être vérifiée par le calcul : en ajoutant au double de la densité de la vapeur de carbone le double de la densité de l'hydrogène, on a le nombre 0,9850, qui s'accorde sensiblement avec le nombre 0,9852, densité de l'hydrogène bicarboné donnée par l'expérience :

0,8466 poids de 2 vol. de vapeur de carbone ;
0,1384 — de 2 vol. d'hydrogène ;
0,9850 — 1 vol. d'hydrogène bicarboné.

L'équivalent de l'hydrogène bicarboné est représenté par la formule C^4H^4, qui exprime 4 volumes de ce gaz.

Préparation. — L'hydrogène bicarboné se produit, comme l'hydrogène protocarboné, dans la distillation de la plupart des matières organiques.

On l'obtient à l'état de pureté, en portant à l'ébullition un mélange de 1 partie d'alcool et de 4 parties d'acide sulfurique monohydraté, que l'on introduit dans un ballon ou dans une cornue de verre *a*. Le gaz doit être recueilli sur l'eau, et vient

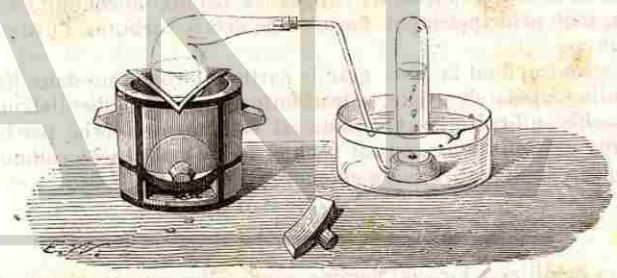

Fig. 79.

se rendre dans l'éprouvette *b*. L'expérience est arrêtée lorsque le mélange commence à se carboniser et à dégager de l'acide sulfureux (*fig.* 79). L'alcool se décompose sous l'influence de l'acide sulfurique en hydrogène bicarboné et en eau :

$$\underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{Alcool.}} + SO^3,HO = SO^3,3HO + C^4H^4.$$

GAZ DE L'ÉCLAIRAGE.

C'est à Lebon, ingénieur français, que sont dues les premières expériences sur l'éclairage au gaz.

Lebon imagina, en 1785, de distiller le bois en vase clos pour en retirer d'une part du charbon et de l'acide acétique, et de l'autre des gaz qu'il fit servir à l'éclairage.

Il démontra que la houille est plus propre que le bois à la fabrication du gaz d'éclairage ; malgré cette observation il se passa vingt-cinq ans avant que le gaz de la houille reçût une application industrielle.

Les premières usines de gaz de houille ont été établies en Angleterre par Murdoch.

La distillation de la houille fournit des gaz dont la composition varie avec la température à laquelle la houille a été exposée.

Au commencement de la distillation, le gaz est très-riche en hydrogène bicarboné, et par conséquent très-éclairant ; la proportion de ce gaz diminue à mesure que l'opération s'avance, et à la fin les gaz contiennent une quantité considérable d'hydrogène et d'oxyde de carbone, qui sont peu éclairants. Le gaz contient toujours des vapeurs combustibles qui augmentent son pouvoir éclairant ; ces vapeurs, qui ne se condensent pas entièrement dans les épurateurs et dans les tuyaux de conduite du gaz, sont principalement formées de divers carbures d'hydrogène.

Le soufre, dont la plus grande partie est contenue dans les houilles à l'état de pyrite, se transforme, pendant la distillation, en acide sulfhydrique. Cet acide est facilement absorbé par la chaux des épurateurs, ou par le chlorure de manganèse, comme l'a proposé M. Mallet ; on a en effet :

$$AzH^4S + MnCl = AzH^4Cl + MnS.$$

Les houilles à longue flamme sont celles qui conviennent le mieux pour la préparation du gaz ; 100 kilogrammes de houille de Mons en donnent environ 23 mètres cubes ; les houilles anglaises, les plus riches en hydrogène, en peuvent donner jusqu'à 27 mètres.

Fabrication du gaz. — La fabrication du gaz comprend trois parties distinctes : 1° la distillation de la houille ; 2° l'épuration physique du gaz ; 3° l'épuration chimique.

1° **Distillation de la houille.** — Cette distillation s'effectue dans des cornues en terre ou en fonte qu'il faut seulement porter au *rouge cerise*, si l'on veut avoir un gaz éclairant. La houille est introduite par la partie antérieure de la cornue, qui est fermée d'une plaque mobile fixée solidement par une vis de pression, pendant l'opération.

Le gaz produit dans les cornues est aspiré dans un vase cylindrique, placé en haut et en avant des cornues, ce vase est rempli d'eau à moitié et muni d'un trop-plein par lequel se déversent sans cesse le goudron et l'eau qui s'y condensent. Ce cylindre porte le nom de *barillet*.

En sortant du barillet, les gaz traversent une série de tubes verticaux en fonte, ayant la forme d'U renversés, plongeant dans le fond d'une caisse ; ils se débarrassent dans cet appareil du goudron ayant échappé au barillet, de la vapeur d'eau et des sels ammoniacaux, puis ils circulent à travers une colonne remplie de coke concassé.

Épuration chimique. — En sortant de la colonne remplie de coke, les gaz passent dans des caisses contenant des claies superposées, recouvertes d'un mélange de chaux, de sciure de bois et de sulfure de fer.

L'ammoniaque passe à l'état de sulfate d'ammoniaque ; l'acide sulfhydrique, au contact du sesqui-oxyde de fer, donne de l'eau et du sulfure de fer, tandis que l'acide carbonique donne du carbonate de chaux.

Quand les matières épurantes cessent d'agir, on les lessive avec de l'eau, qui dissout le sulfate d'ammoniaque, et on abandonne à l'air le résidu de fer métallique et de sulfure ; il s'oxyde et se transforme en peroxyde de fer, qu'on fait servir ainsi plusieurs fois.

Les gaz pénètrent ensuite dans le gazomètre où ils s'accumulent, ils sont envoyés de là dans les conduits de distribution.

La composition moyenne du gaz est assez variable. Voici, pour exemple, la composition d'un gaz provenant d'une usine anglaise, et analysé par M. Bunsen :

Hydrogène sulfuré	0,29
Azote	2,40
Acide carbonique	3,67
Oxyde de carbone	6,64
Hydrogène	45,58
Gaz des marais (C^2H^4)	34,96
Carbures divers	6,46
	100,00

Machine à gaz. — M. Ericson en Amérique, et M. Lenoir en France ont construit dans ces temps derniers des machines motrices où la force expansive de la vapeur est remplacée par celle d'un mélange d'air et de gaz d'éclairage. Dans ces machines, il n'existe ni foyer ni chaudière, la combinaison des gaz s'opère par le moyen d'étincelles d'induction, fournies par la machine Ruhmkorff, jaillissant tantôt d'un côté du piston, tantôt de l'autre. La vapeur d'eau et l'acide carbonique produits,

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN ® DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

l'azote de l'air et l'air qui n'a pas été brûlé chassent le piston ; ce sont donc, en partie au moins, des machines à gaz dilaté.

(*) COMBINAISONS DU CARBONE AVEC LE CHLORE

Le chlore et le carbone ne peuvent s'unir directement, mais on est parvenu à obtenir plusieurs chlorures de carbone par des moyens indirects, et particulièrement en décomposant par le chlore certains carbures d'hydrogène.

Les chlorures de carbone sont remarquables par leur grande stabilité ; l'eau ne les décompose pas ; ils résistent même à l'action des alcalis caustiques.

La composition des chlorures de carbone peut être représentée par les formules suivantes :

Sous-chlorure de carbone.....	C^4Cl^2 ;
Protochlorure de carbone.....	C^4Cl^4 ;
Sesquichlorure de carbone.....	C^4Cl^6 ;
Perchlorure de carbone.....	C^2Cl^4 ;
Chlorure dérivé de la naphtaline.....	$C^{20}Cl^8$.

L'étude de ces corps appartient essentiellement à la chimie organique.

SULFURE DE CARBONE. CS^2.

Équiv. = 473,0 ou 38.

La seule combinaison de soufre et de carbone connue jusqu'à présent correspond par sa composition à l'acide carbonique.

Le sulfure de carbone est liquide, incolore, d'une densité de 1,263 ; sa fluidité est comparable à celle de l'éther ; on l'a nommé pendant longtemps *alcool de soufre*.

Son odeur fétide et caractéristique rappelle celle de l'acide sulfhydrique ; l'eau ne le dissout pas d'une manière sensible, mais l'alcool et l'éther le dissolvent en toutes proportions.

Le sulfure de carbone, soumis à un froid très-vif, ne se solidifie pas : aussi l'emploie-t-on quelquefois comme liqueur thermométrique pour mesurer les basses températures. Il bout à 45°. La densité de sa vapeur est 2,67.

En s'évaporant dans le vide, le sulfure de carbone peut produire un froid de — 60°.

C'est un des corps les plus réfringents que l'on connaisse.

Le sulfure de carbone est très-inflammable, et forme en brûlant de l'acide carbonique et de l'acide sulfureux.

$$CS^2 + 6O = CO^2 + 2SO^2.$$

Sa tension est considérable ; si l'on en introduit une petite quantité dans un flacon rempli d'air ou d'oxygène, il s'y réduit en vapeur, et le mélange détone fortement à l'approche d'un corps enflammé.

La flamme bleue et l'odeur d'acide sulfureux que produit le sulfure de carbone en brûlant servent à le distinguer des autres corps liquides inflammables.

On conçoit que la chaleur la plus intense ne doive pas altérer le sulfure de carbone, puisque son mode de préparation consiste à mettre en présence, à une très-haute température, le soufre et le carbone.

Plusieurs métaux chauffés au rouge décomposent le sulfure de carbone, s'emparent du soufre pour former des sulfures, et mettent le carbone en liberté.

Le soufre est soluble dans le sulfure de carbone et s'en dépose par une évaporation lente sous la forme de cristaux transparents semblables à ceux du soufre natif qu'on trouve dans les solfatares.

Le phosphore se dissout facilement dans le sulfure de carbone ; il suffit d'une partie de ce liquide pour en dissoudre 20 de phosphore : lorsque cette dissolution s'évapore sur une feuille de papier, elle laisse le phosphore dans un grand état de division ; ce corps s'enflamme alors spontanément, et détermine ensuite l'inflammation du papier : cette dissolution ne doit donc être maniée qu'avec beaucoup de précaution.

Le sulfure de carbone peut être comparé à l'acide carbonique dans lequel les 2 équivalents d'oxygène sont remplacés par 2 équivalents de soufre. Il se combine, en effet, avec les sulfures métalliques, et forme ainsi des *sulfosels* ayant pour formule générale MS,CS^2 et correspondant aux carbonates MO,CO^2. Aussi le sulfure de carbone est-il quelquefois appelé *acide sulfocarbonique*.

(*) **Analyse.** — On détermine la composition du sulfure de carbone en brûlant, avec du chromate de plomb, un poids connu de ce corps dans un tube à analyse organique auquel est adapté un appareil à potasse de Liebig.

Le soufre est retenu par l'oxyde du chromate à l'état de sulfate de plomb, tandis que le carbone se transforme en acide carbonique qui vient se condenser dans le tube à boules de Liebig ; en pesant ce tube avant et après la combustion, la différence du poids donne la quantité d'acide carbonique produit, et par suite la quantité de carbone contenue dans le sulfure de carbone.

Le soufre est dosé dans une seconde expérience.

On soumet un poids connu de sulfure de carbone à l'action d'un mélange alcalin oxydant : on transforme ainsi le soufre en un sulfate soluble qu'on précipite à l'état de sulfate de baryte ; le poids de ce sel, dont la composition est connue, donne la proportion du soufre.

On trouve ainsi que 100 parties de sulfure de carbone contiennent :

Carbone	15,78
Soufre	84,22
	100,00

Ces nombres sont exactement entre eux dans le rapport de 1 équivalent de carbone à 2 équivalents de soufre.

La quantité de sulfure de carbone qui se combine avec 1 équivalent de monosulfure de potassium est 475.

Ce nombre se compose de 400 = 2 équivalents de soufre, et de 75 = 1 équivalent de carbone : la formule du sulfure de carbone est donc CS^2 ; elle représente 1 équivalent de ce corps.

Un équivalent de carbone correspond à 2 volumes de vapeur de carbone, dont le poids est 0,8466; 2 équivalents de soufre sont représentés par les $\frac{3}{2}$ d'un volume de vapeur de soufre; si au nombre précédent on ajoute les $\frac{3}{2}$ de la densité de la vapeur de soufre, c'est-à-dire 4,364, la somme 5,2830 est sensiblement le double du nombre 2,67, que l'expérience donne pour la densité de vapeur du sulfure de carbone.

La formule CS^2 représente donc 2 volumes de vapeur de sulfure de carbone.

Préparation. — On obtient le sulfure de carbone :

1° En distillant dans une cornue de grès un mélange de pyrite (bisulfure de fer) et de charbon ;

2° En faisant passer de la vapeur de soufre sur du charbon porté au rouge et placé dans un tube de grès ou de porcelaine (*fig.* 80).

Dans ce dernier procédé, le tube de porcelaine AB communique d'un côté avec une allonge C qui se rend dans un récipient refroidi E, et de l'autre porte un bouchon A que l'on doit pouvoir enlever facilement. C'est par cette extrémité que l'on introduit dans le tube, à certains intervalles, de petits fragments de soufre, qui entrent en fusion et se volatilisent ensuite. On incline légèrement le tube de porcelaine du côté des appareils condensateurs, pour faciliter l'écoulement du soufre.

Dans *l'industrie*, le charbon remplit un cylindre vertical en

fonte ; une tubulure inférieure permet d'introduire peu à peu le soufre. La tubulure supérieure communique avec un récipient, où le soufre en excès vient se déposer. Le sulfure de carbone se rend dans le réfrigérant, formé de trois vases cylindri-

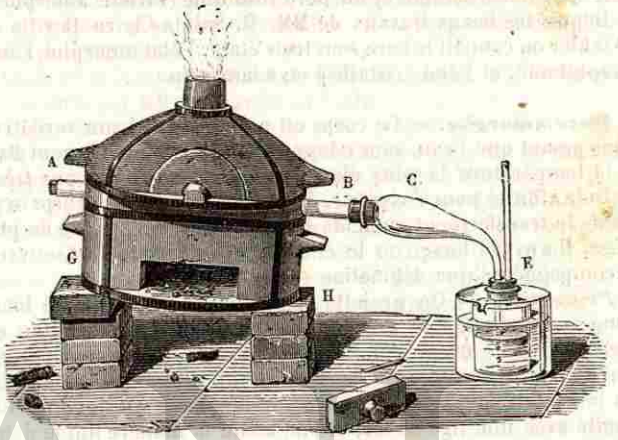

Fig. 80.

ques superposés et entourés d'eau froide. Le liquide condensé s'écoule par un tube placé au bas de l'appareil.

Le sulfure de carbone ainsi préparé n'est pas pur ; il est coloré en jaune par du soufre qu'il tient en dissolution. Pour l'avoir pur, on le sépare de l'eau sous laquelle il s'est réuni, on achève de le dessécher en le mettant en contact avec du chlorure de calcium, puis on le distille au bain-marie.

Usages. — On l'emploie principalement dans la *vulcanisation* du caoutchouc ; il sert à dissoudre le soufre que l'on incorpore au caoutchouc pour lui communiquer l'élasticité permanente qu'il possède quand il a subi cette préparation.

On l'emploie aussi pour débarrasser le phosphore rouge du phosphore ordinaire, car le phosphore ordinaire est soluble dans le sulfure de carbone, tandis que le phosphore rouge y est insoluble.

Bore. BO.

Équivalent = 136, 12 ou 10, 89

De même que le carbone, le bore se présente sous plusieurs états moléculaires différents.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN ® DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Gay-Lussac et Thenard ont isolé le bore en décomposant par du potassium l'acide borique, qui est une combinaison d'oxygène et de bore. Le produit de cette réaction est un mélange de bore et de borate de potasse, qui, traité par l'eau, donne du borate de potasse soluble et du bore insoluble (variété amorphe).

Depuis les beaux travaux de MM. H. Sainte-Claire Deville et Wœhler on connaît le bore sous trois états : l'état amorphe, l'état graphitoïde, et l'état cristallisé ou adamantin.

Bore amorphe. — Ce corps est pulvérulent, brun verdâtre, plus pesant que l'eau, sans odeur ni saveur, complétement fixe à la température la plus élevée des fourneaux. Il a une très-grande affinité pour l'oxygène. L'oxygène libre ou les corps oxydants le transforment en acide borique. Mêlé à l'azotate de potasse, il s'oxyde lorsqu'on le chauffe, et la réaction est souvent accompagnée d'une détonation violente.

Préparation. — On projette dans un creuset de fonte bien rouge un mélange de 100 grammes d'acide borique fondu et pulvérisé et de 60 grammes de sodium coupé en morceaux. On recouvre le tout avec 50 grammes de sel marin fondu, et on laisse la réaction s'opérer. Quand la masse est fondue, on l'agite avec une tige de fer, et l'on coule la matière fluide dans de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique. Le borate de soude formé et le sel marin se dissolvent et laissent le bore sous forme d'une poudre verdâtre qu'on recueille sur un filtre ; on le lave et on le sèche à une très-douce chaleur d'abord, puis à froid quand la majeure partie de l'eau a disparu, afin d'éviter l'inflammation de ce corps.

Bore adamantin. — Cette variété de bore correspond au diamant. Elle se présente en octaèdres transparents, dont la couleur varie du brun au jaune pâle, et qui possèdent l'éclat et la dureté du diamant. La densité du bore octaédrique est égale à 2,68.

Le bore cristallisé ne brûle dans l'oxygène qu'avec une extrême difficulté. Il brûle au rouge dans le gaz chlore. Il n'est attaqué que par la potasse, la soude, le bisulfate de potasse, et encore faut-il chauffer au rouge.

Ce corps se prépare en décomposant l'acide borique par l'aluminium à la température du rouge blanc le plus intense.

Le creuset une fois refroidi est cassé : on trouve, au-dessous d'une couche vitreuse de borate d'alumine, une masse caverneuse formée d'aluminium dans laquelle sont implantés des cristaux de bore. On la traite successivement par des solutions de soude, d'acide chlorhydrique, d'acide azotique et d'acide

fluorhydrique, qui enlèvent l'aluminium, l'acide borique, l'alumine, le fer et le silicium. Le bore reste inaltérable.

Bore graphitoïde. — C'est un corps opaque, grisâtre, présentant un faible éclat métallique, et un reflet rouge cuivré. Par ses propriétés et sa forme cristalline, il se rapproche complétement du graphite.

Le bore octaédrique et le bore graphitoïde ont été récemment découverts par MM. H. Deville et Vœhler.

Préparation. — On obtient le bore graphitoïde en chauffant dans une cornue de porcelaine portée au rouge vif et maintenue pendant une demi-heure à la température de fusion de l'argent : 8 parties de fluoborate de potasse ; 7 parties de chlorure de sodium, 9 parties de chlorure de potassium ; 5 parties d'aluminium. On traite la masse refroidie par les acides fluorhydrique et chlorhydrique ; le résidu est du bore graphitoïde.

Le bore en se dissolvant dans l'aluminium à la manière du carbone dans la fonte a pris cette forme lamelleuse sous laquelle il se sépare au moyen du traitement par l'acide. L'aluminium est le *seul* dissolvant du bore.

ACIDE BORIQUE. BO^3.

Équivalent = 436,12 ou 34,89

L'acide borique existe dans la nature, combiné avec la soude (borax) ou avec la magnésie (boracite).

Propriétés. — Ce corps se présente en cristaux lamelleux, incolores, inodores, d'une saveur faible ; il colore en rouge vineux la teinture bleue de tournesol. 100 parties d'eau à + 20° dissolvent 4 parties d'acide borique et 34 parties à + 100°.

La dissolution d'acide borique dans l'alcool brûle avec une flamme verte qui sert souvent à caractériser cet acide.

L'eau qui tient en dissolution ou en suspension de l'acide borique, et que l'on soumet à une distillation rapide dans une cornue de verre, entraîne une certaine quantité de cet acide, qui se condense dans le dôme de la cornue ou dans le récipient sous forme de paillettes incolores et micacées.

Lorsqu'on chauffe au rouge sombre de l'acide borique cristallisé, une partie de l'acide borique se trouve entraînée, et cependant l'acide borique anhydre ne se volatilise qu'à une température très-élevée.

L'acide borique est un acide très-faible, et peut être éliminé, à la température ordinaire, de ses combinaisons salines par la

plupart des autres acides. Mais si l'on opère comme l'a montré M. Malaguti, avec une dissolution concentrée et bouillante d'acide borique, la teinture prend la teinte pelure d'oignon qui caractérise les acides énergiques. Toutefois, en raison sans doute de sa fixité, il décompose à une température élevée des sels qui contiennent des acides plus énergiques, mais moins fixes que lui. Si, par exemple, on calcine l'acide borique avec du sulfate de soude, il se produit du borate de soude et de l'acide sulfurique qui se dégage et se décompose en acide sulfureux et en oxygène.

L'acide borique dissout par voie de fusion les oxydes métalliques, avec lesquels il forme des masses vitreuses différemment colorées, et qui servent à caractériser ces oxydes.

On doit à Ebelmen un nouveau mode de cristallisation fort ingénieux, qui est fondé sur la propriété que possède l'acide borique de dissoudre par voie sèche la plupart des oxydes métalliques, et sur la grande volatilité de cet acide à une haute température. En dissolvant, par exemple, dans l'acide borique fondu de l'alumine et de la magnésie dans les proportions qui constituent le *spinelle*, et exposant ce borate à la haute température d'un four à porcelaine, l'acide borique se volatilise peu à peu, et il se forme un aluminate de magnésie cristallisé en octaèdres réguliers (MgO,Al^2O^3), identique par toutes ses propriétés physiques et chimiques au spinelle naturel.

Ebelmen a obtenu par la même méthode des cristaux d'aluminate de manganèse MnO,Al^2O^3, d'aluminates de cobalt et de glucine. Ce dernier composé (Gl^2O^3,Al^2O^3) est identique à la *cymophane cristallisée* naturelle.

Plusieurs silicates, infusibles à la température de nos fourneaux, ont aussi été obtenus en cristaux, et il est probable qu'un grand nombre de substances minérales cristallisées pourront désormais être reproduites par la méthode d'Ebelmen.

L'hydrogène et le charbon sont sans action sur l'acide borique ; toutefois, lorsqu'on fait passer à une haute température un courant de chlore sec sur un mélange intime de charbon et d'acide borique, le charbon s'empare de l'oxygène de cet acide, et le chlore forme avec le bore du chlorure de bore, liquide très-volatil, qu'on peut recueillir dans des récipients entourés de glace et de sel marin.

$$BoO^3 + 3C + 3Cl = 3Co + BoCl^3.$$

Le charbon agit de la même manière sur l'alumine, et peut, en présence du chlore, déterminer la formation du chlorure d'aluminium anhydre.

L'affinité du charbon pour l'oxygène, jointe à celle du chlore pour le bore ou l'aluminium, détermine donc une décomposition que le chlore ou le charbon seuls ne pourraient pas produire.

Si l'on fait passer sur un mélange de charbon et d'acide borique chauffé au rouge, de la vapeur de soufre, ou mieux du sulfure de carbone, il se produit de l'oxyde de carbone et du sulfure de bore cristallisé BoS^3 (Fremy).

L'acide borique, chauffé avec le potassium, cède son oxygène à ce métal, et se décompose en bore et en oxygène qui s'unit au potassium ; il se forme de la potasse qui se combine avec l'acide borique non décomposé pour produire du borate de potasse.

Nous rappellerons que c'est au moyen de cette réaction que Gay-Lussac et Thenard ont isolé le bore.

L'acide borique cristallisé contient 43,6 pour 100 d'eau ; il a pour formule $BO^3,3HO$; à 160°, il se change en un corps vitreux, homogène, qui retient la sixième partie de l'eau contenue dans l'acide cristallisé. Il reste donc un hydrate $2BO^3,HO$, qui correspond par sa composition au borax anhydre $2BO^3,NaO$.

(MM. Ebelmen et Bouquet.)

Chauffé à une température plus élevée, l'acide borique se transforme en acide anhydre ; le dégagement du dernier équivalent d'eau entraîne une certaine quantité d'acide borique.

L'acide déshydraté ne perd plus sensiblement de son poids par une fusion prolongée au rouge : on peut le couler alors en un verre transparent qui s'étire en fils très-déliés.

Les plaques d'acide borique fondu qu'on laisse refroidir éclatent, se fendillent, et chaque fissure devient lumineuse dans l'obscurité.

Cet acide, d'une transparence parfaite quand il vient d'être coulé, devient opaque au bout d'un certain temps.

Composition. — L'acide borique est formé de :

Bore	31,22
Oxygène	68,78
	100,00

On représente généralement l'acide borique par la formule BO^3, d'où l'on déduit pour l'équivalent du bore le nombre 136,21. L'équivalent de l'acide borique devient alors :

B	= 136,21
O^3	= 300,00
BO^3	= 436,21

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN ® DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

plupart des autres acides. Mais si l'on opère comme l'a montré M. Malaguti, avec une dissolution concentrée et bouillante d'acide borique, la teinture prend la teinte pelure d'oignon qui caractérise les acides énergiques. Toutefois, en raison sans doute de sa fixité, il décompose à une température élevée des sels qui contiennent des acides plus énergiques, mais moins fixes que lui. Si, par exemple, on calcine l'acide borique avec du sulfate de soude, il se produit du borate de soude et de l'acide sulfurique qui se dégage et se décompose en acide sulfureux et en oxygène.

L'acide borique dissout par voie de fusion les oxydes métalliques, avec lesquels il forme des masses vitreuses différemment colorées, et qui servent à caractériser ces oxydes.

On doit à Ebelmen un nouveau mode de cristallisation fort ingénieux, qui est fondé sur la propriété que possède l'acide borique de dissoudre par voie sèche la plupart des oxydes métalliques, et sur la grande volatilité de cet acide à une haute température. En dissolvant, par exemple, dans l'acide borique fondu de l'alumine et de la magnésie dans les proportions qui constituent le *spinelle*, et exposant ce borate à la haute température d'un four à porcelaine, l'acide borique se volatilise peu à peu, et il se forme un aluminate de magnésie cristallisé en octaèdres réguliers (MgO,Al^2O^3), identique par toutes ses propriétés physiques et chimiques au spinelle naturel.

Ebelmen a obtenu par la même méthode des cristaux d'aluminate de manganèse MnO,Al^2O^3, d'aluminates de cobalt et de glucine. Ce dernier composé (Gl^2O^3,Al^2O^3) est identique à la *cymophane cristallisée* naturelle.

Plusieurs silicates, infusibles à la température de nos fourneaux, ont aussi été obtenus en cristaux, et il est probable qu'un grand nombre de substances minérales cristallisées pourront désormais être reproduites par la méthode d'Ebelmen.

L'hydrogène et le charbon sont sans action sur l'acide borique ; toutefois, lorsqu'on fait passer à une haute température un courant de chlore sec sur un mélange intime de charbon et d'acide borique, le charbon s'empare de l'oxygène de cet acide, et le chlore forme avec le bore du chlorure de bore, liquide très-volatil, qu'on peut recueillir dans des récipients entourés de glace et de sel marin.

$$BoO^3 + 3C + 3Cl = 3Co + BoCl^3.$$

Le charbon agit de la même manière sur l'alumine, et peut, en présence du chlore, déterminer la formation du chlorure d'aluminium anhydre.

L'affinité du charbon pour l'oxygène, jointe à celle du chlore pour le bore ou l'aluminium, détermine donc une décomposition que le chlore ou le charbon seuls ne pourraient pas produire.

Si l'on fait passer sur un mélange de charbon et d'acide borique chauffé au rouge, de la vapeur de soufre, ou mieux du sulfure de carbone, il se produit de l'oxyde de carbone et du sulfure de bore cristallisé BoS^3 (Fremy).

L'acide borique, chauffé avec le potassium, cède son oxygène à ce métal, et se décompose en bore et en oxygène qui s'unit au potassium ; il se forme de la potasse qui se combine avec l'acide borique non décomposé pour produire du borate de potasse.

Nous rappellerons que c'est au moyen de cette réaction que Gay-Lussac et Thenard ont isolé le bore.

L'acide borique cristallisé contient 43,6 pour 100 d'eau ; il a pour formule $BO^3,3HO$; à 160°, il se change en un corps vitreux, homogène, qui retient la sixième partie de l'eau contenue dans l'acide cristallisé. Il reste donc un hydrate $2BO^3,HO$, qui correspond par sa composition au borax anhydre $2BO^3,NaO$.

(MM. Ebelmen et Bouquet.)

Chauffé à une température plus élevée, l'acide borique se transforme en acide anhydre ; le dégagement du dernier équivalent d'eau entraîne une certaine quantité d'acide borique.

L'acide déshydraté ne perd plus sensiblement de son poids par une fusion prolongée au rouge : on peut le couler alors en un verre transparent qui s'étire en fils très-déliés.

Les plaques d'acide borique fondu qu'on laisse refroidir éclatent, se fendillent, et chaque fissure devient lumineuse dans l'obscurité.

Cet acide, d'une transparence parfaite quand il vient d'être coulé, devient opaque au bout d'un certain temps.

Composition. — L'acide borique est formé de :

Bore	31,22
Oxygène	68,78
	100,00

On représente généralement l'acide borique par la formule BO^3, d'où l'on déduit pour l'équivalent du bore le nombre 136,21. L'équivalent de l'acide borique devient alors :

B	= 136,21
O^3	= 300,00
BO^3	= 436,21

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN ® DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Cette quantité d'acide borique se combine avec 2 équivalents de soude pour former le borax ($2BO^3,NaO$).

État naturel. — Préparation. — L'acide borique existe en Toscane dans de petits lacs qui portent le nom de *lagoni*. Au fond des lagoni viennent déboucher de petits cratères appelés *soffioni*, qui dégagent continuellement de la vapeur d'eau entraînant de l'acide borique. Cet acide borique vient se dissoudre dans l'eau des lagoni ; lorsque les liqueurs sont arrivées à une concentration convenable, il suffit de les laisser refroidir pour obtenir de l'acide borique cristallisé.

On évapore les dissolutions d'acide borique en profitant de la chaleur résultant de la condensation de la vapeur des soffioni ; cette vapeur est conduite par des galeries de maçonnerie, sous les chaudières d'évaporation.

L'acide borique cristallisé et encore humide est placé d'abord dans des paniers d'osier où il s'égoutte, et porté ensuite dans des séchoirs de briques, chauffés également par la vapeur des soffioni.

Il est difficile d'admettre, en raison de la faible volatilité de l'acide borique, que ce corps arrive tout formé de l'intérieur du sol. M. Dumas a émis l'opinion que cet acide pourrait bien provenir de la présence du sulfure de bore dans le sol et de sa décomposition par l'eau :

$$BoS^3 + 3HO = BoO^3 + 3HS.$$

On extrait encore l'acide borique du borate de soude ; ce sel est décomposé par un léger excès d'acide sulfurique, et l'acide borique est ensuite purifié par cristallisation. L'acide borique, retiré du borate de soude par l'acide sulfurique, retient ordinairement une petite quantité de ce dernier acide : pour le purifier on le lave à l'eau froide jusqu'à ce que les eaux de lavage ne forment plus de précipité dans un sel de baryte mêlé à de l'acide azotique faible.

Usages. — L'acide borique est employé en médecine sous le nom de *sel sédatif de Homberg* ; il sert à préparer le borax (borate de soude). Il entre dans la composition de certains verres, du strass et de l'émail des poteries communes.

CHLORURE DE BORE. BCl^3.

Équiv. = 1467,50 ou 117,4.

Liquide incolore, très-mobile, transparent, dont la densité est 1,35 : il bout à + 17° ; l'eau le décompose : $BCl^3 + 3HO = BO^3 + 3HCl$.

Préparation. — On peut l'obtenir par deux procédés :

1° En soumettant le bore à l'action directe du chlore : la combinaison se fait avec incandescence ;

2° En faisant passer un courant de chlore sur un mélange de charbon et d'acide borique chauffé au rouge : il se forme alors de l'oxyde de carbone et du chlorure du bore.

FLUORURE DE BORE. BFl^3.

Équiv. = 848,70 ou 67,89.

Le fluorure de bore a été découvert en 1810 par Gay-Lussac et Thenard : ce composé est gazeux, incolore, d'une odeur suffocante. Il n'exerce aucune action sur le verre ; sa densité est 2,3124 (M. Dumas).

Le fluorure de bore est un des gaz les plus avides d'humidité que l'on connaisse ; l'eau en dissout 800 fois son volume, et une éprouvette remplie de fluorure de bore se brise lorsqu'on la porte sur la cuve à eau, à cause de l'ascension instantanée de la colonne liquide.

Le fluorure de bore forme, au contact de l'air, des fumées blanches d'une grande intensité. Un gaz contenant des traces d'humidité produit avec le fluorure de bore des fumées blanches très-visibles : aussi l'emploie-t-on souvent pour reconnaître si un gaz est complétement desséché.

L'affinité de ce corps pour l'eau est telle, qu'il peut en déterminer la formation aux dépens des éléments d'un corps organique ; un papier se charbonne immédiatement lorsqu'on l'introduit dans une éprouvette qui est remplie de fluorure de bore : cette réaction est caractéristique.

La plupart des métaux ne décomposent pas le fluorure de bore, même à une température rouge ; le potassium cependant, chauffé dans ce gaz, donne naissance à du fluorure de potassium et à du bore.

L'acide sulfurique peut dissoudre cinquante fois son volume de fluorure de bore.

Préparation. — On obtient le fluorure de bore :

1° En calcinant dans un canon de fusil un mélange d'acide borique et de fluorure de calcium :

$$BO^3 + 3CaFl = BFl^3 + 3CaO.$$

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

2° En chauffant dans un petit ballon de verre un mélange d'acide borique, de fluorure de calcium et d'acide sulfurique monohydraté en grand excès :

$$BO^3 + 3CaFl + 3(SO^3,HO) = 3(CaO,SO^3) + 3HO + BFl^3.$$

Pour préparer le fluorure de bore, on doit mêler 1 partie d'acide borique fondu, 2 parties de fluorure de calcium et 12 parties d'acide sulfurique monohydraté.

SULFURE DE BORE. BS^3.

Équiv. = 736,12 ou 58,89.

Le bore se combine directement avec le soufre quand on le chauffe dans la vapeur de ce corps. On obtient ainsi un composé amorphe, grisâtre, d'une odeur piquante, dont la propriété caractéristique est d'être décomposé par l'eau à la température ordinaire : il se dégage de l'hydrogène sulfuré et il se forme de l'acide borique : $BS^3 + 3HO = BO^3 + 3HS$.

Les sulfures de silicium, d'aluminium, de magnésium, dont nous parlerons dans la suite de cet ouvrage, sont aussi décomposés par l'eau, et viennent se placer par conséquent à côté du sulfure de bore; toutefois le sulfure de magnésium n'est attaqué que par l'eau bouillante.

On prépare aisément le sulfure de bore en faisant passer du sulfure de carbone en vapeurs sur un mélange d'acide borique et de charbon. Ce mode de préparation s'applique aux autres sulfures précédemment cités (Fremy).

(*) SILICIUM. Si.

Équiv. = 262,5 ou 21.

Ce corps se présente sous différents états moléculaires et se rapproche complétement, sous ce rapport, du carbone et du bore.

Le silicium amorphe entrevu par Gay-Lussac et Thenard a été découvert par Berzelius, en 1808.

Silicium amorphe. — L'acide silicique (silice), qui est une combinaison de silicium et d'oxygène, est décomposé par le potassium; mais cette décomposition est toujours incomplète, elle exige une température très-élevée, et ne pourrait pas servir à préparer le silicium.

On obtient le silicium amorphe par une méthode due à Berzelius, qui consiste à calciner dans un tube de verre un mélange de potassium et de fluorure double de silicium et de potassium : le résidu est traité par l'eau, qui dissout le fluorure de potassium et laisse le silicium à l'état insoluble.

Ce corps est pulvérulent, d'un brun jaune, sans éclat métallique. Il est infusible et fixe au feu de forge, plus dense que l'eau, mauvais conducteur de la chaleur et de l'électricité.

On peut fondre le silicium en le soumettant à l'action d'une pile très-énergique ; le silicium fondu est très-dur, il raye facilement le verre; il est cependant moins dur que le bore fondu. (M. Despretz.)

Le silicium chauffé dans l'oxygène s'unit à ce gaz, mais avec beaucoup de lenteur, parce qu'il se forme une certaine quantité d'acide silicique qui recouvre le silicium et l'empêche de s'oxyder.

Le silicium chauffé avec de l'hydrate de potasse est oxydé rapidement; l'eau de l'hydrate se décompose; son oxygène se combine avec le silicium pour former de la silice qui s'unit à la potasse, et l'hydrogène se dégage.

Chauffé avec du sel marin, à une température assez élevée pour volatiliser celui-ci, le silicium amorphe se transforme en silicium graphitoïde.

Silicium graphitoïde. — Ce corps, obtenu d'abord par Berzelius, a été préparé par M. H. Deville. On l'obtient en fondant de l'aluminium avec 30 fois son poids de fluosilicate de potasse. Il se forme du fluorure double d'aluminium et de potassium fusible, et le silicium mis en liberté se dissout dans une autre partie de l'aluminium. On trouve dans le creuset un culot métallique qu'on traite par l'acide chlorhydrique pour enlever l'aluminium. Le silicium reste sous la forme de paillettes hexagonales inattaquables par le plus grand nombre des agents chimiques.

Silicium cristallisé. — Cette variété s'obtient en longues aiguilles d'un gris bleuâtre et d'un éclat métallique, rayant facilement le verre et fusibles au rouge blanc (1). Ces aiguilles sont formées de prismes à base hexagonale ou de rhomboèdres.

On projette dans un creuset de terre bien rougi un mélange de 3 parties d'hydrofluosilicate de potasse bien sec, de 1 partie de zinc en lamelles et 1 partie de sodium coupé en petits morceaux. On ferme ensuite le creuset en recouvrant la matière

(1) Leur densité = 2,49.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN ® DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

d'un peu d'hydrofluosilicate de potasse; il se produit une vive réaction, et la masse entre en fusion; on la maintient fondue en l'agitant avec une tige en fer jusqu'au moment où le zinc commence à se volatiliser.

L'opération est alors terminée; on laisse refroidir le creuset et on le casse; on y trouve un culot de zinc imprégné dans toute sa masse de longs cristaux de silicium, que l'on met en liberté en dissolvant le zinc dans l'acide chlorhydrique. (MM. H. Sainte-Claire Deville et Caron.)

On prépare le silicium cristallisé en décomposant le chlorure de silicium par l'aluminium (M. H. Deville) ou le fluorure double de silicium et de sodium par l'aluminium (M. Wœhler).

COMBINAISONS DU SILICIUM AVEC L'OXYGÈNE

SESQUI-OXYDE DE SILICIUM. Si^2O^3.

Equiv. = 825,0 ou 66.

Ce corps a été découvert récemment par M. Wœhler, qui l'a obtenu en décomposant par l'eau le sesquichlorure de silicium préparé en décomposant, par l'eau, le chlorure de silicium gazeux $Si^2Cl^3,2HCl$.

$$Si^2Cl^3,2HCl + 5HO = Si^2O^3,2HO + 5HCl.$$

Le sesqui-oxyde de silicium est un corps blanc, un peu soluble dans l'eau. Il est hydraté et a pour formule $Si^2O^3,2HO$.

ACIDE SILICIQUE, OU SILICE. SiO^3.

Equiv. = 562,5 ou 45.

État naturel. — La silice est un des corps les plus répandus dans la nature.

Elle fait partie de toutes les roches primitives, des argiles, des terrains des diverses formations, de la gangue d'un grand nombre de minéraux et de presque toutes les pierres précieuses. On la rencontre en petite quantité dans la cendre de la plupart des végétaux.

Certaines eaux contiennent de la silice en dissolution. On la trouve en grande proportion dans les jets d'eau chaude qui, sortant des fissures du sol, constituent les *geisers* de l'Islande, analogues aux *soffioni* de la Toscane.

Depuis les travaux de Berzelius et ceux plus récents de Schaffgotsch et de Rose, tous les chimistes sont d'accord pour admettre deux espèces d'acide silicique, en prenant le cristal de roche comme type de l'*espèce cristallisée*, et la silice tirée chimiquement des silicates comme type de l'*espèce amorphe*.

La silice se présente sous différents états, qu'il nous paraît utile de définir ici avec netteté.

1° En chauffant au rouge l'un quelconque des hydrates de silice, on obtient de la silice anhydre artificielle, qui est caractérisée par son insolubilité dans les acides et sa solubilité dans les dissolutions alcalines bouillantes.

2° Lorsqu'on décompose le silicate de potasse par un acide, on produit de la silice hydratée qui est *très-soluble dans les acides* et dans les alcalis; la composition de cet hydrate n'est pas connue, parce que ce corps perd une partie de son eau lorsqu'on le dessèche, même dans le vide, et devient alors insoluble dans les acides; la plus faible élévation de température, l'action des dissolutions salines peuvent également rendre ces hydrates insolubles dans les acides.

C'est cet acide que nous considérons comme le type de l'espèce amorphe, autour duquel se groupent toutes les variétés de silice hydratée et de silice anhydre amorphe.

3° L'hydrate précédent, soumis à une température modérée, donne un nouvel hydrate ayant pour formule SiO^3,HO, qui est caractérisé par sa solubilité dans les dissolutions alcalines et son insolubilité dans les acides.

4° On trouve dans la nature différentes combinaisons de silice et d'eau, contenant depuis 5 jusqu'à 13 pour 100 d'eau, qui sont désignées sous les noms d'*opale*, de *résinite*, d'*hydrophane*, etc.

Ces composés sont caractérisés par leur insolubilité dans les acides; ils ne se dissolvent que dans les liqueurs alcalines concentrées et bouillantes.

5° On donne le nom de *quartz* à toutes les variétés naturelles de silice anhydre qui sont insolubles dans les acides et dans les dissolutions alcalines bouillantes et concentrées. Ce groupe comprend le cristal de roche, les agates, le silex, la meulière, les grès, etc.

Nous étudierons maintenant chacune de ces variétés de silice.

SILICE ANHYDRE (ARTIFICIELLE).

Propriétés. — La silice anhydre est blanche, insipide, inodore, infusible au feu de forge; mais elle peut être fondue au chalumeau à gaz hydrogène et oxygène, et étirée en fils très-déliés (M. Gaudin).

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

d'un peu d'hydrofluosilicate de potasse; il se produit une vive réaction, et la masse entre en fusion; on la maintient fondue en l'agitant avec une tige en fer jusqu'au moment où le zinc commence à se volatiliser.

L'opération est alors terminée; on laisse refroidir le creuset et on le casse; on y trouve un culot de zinc imprégné dans toute sa masse de longs cristaux de silicium, que l'on met en liberté en dissolvant le zinc dans l'acide chlorhydrique. (MM. H. Sainte-Claire Deville et Caron.)

On prépare le silicium cristallisé en décomposant le chlorure de silicium par l'aluminium (M. H. Deville) ou le fluorure double de silicium et de sodium par l'aluminium (M. Wœhler).

COMBINAISONS DU SILICIUM AVEC L'OXYGÈNE

SESQUI-OXYDE DE SILICIUM. Si^2O^3.

Equiv. = 825,0 ou 66.

Ce corps a été découvert récemment par M. Wœhler, qui l'a obtenu en décomposant par l'eau le sesquichlorure de silicium préparé en décomposant, par l'eau, le chlorure de silicium gazeux $Si^2Cl^3,2HCl$.

$$Si^2Cl^3,2HCl + 5HO = Si^2O^3,2HO + 5HCl.$$

Le sesqui-oxyde de silicium est un corps blanc, un peu soluble dans l'eau. Il est hydraté et a pour formule $Si^2O^3,2HO$.

ACIDE SILICIQUE, OU SILICE. SiO^3.

Equiv. = 562,5 ou 45.

État naturel. — La silice est un des corps les plus répandus dans la nature.

Elle fait partie de toutes les roches primitives, des argiles, des terrains des diverses formations, de la gangue d'un grand nombre de minéraux et de presque toutes les pierres précieuses. On la rencontre en petite quantité dans la cendre de la plupart des végétaux.

Certaines eaux contiennent de la silice en dissolution. On la trouve en grande proportion dans les jets d'eau chaude qui, sortant des fissures du sol, constituent les *geisers* de l'Islande, analogues aux *soffioni* de la Toscane.

Depuis les travaux de Berzelius et ceux plus récents de Schaffgotsch et de Rose, tous les chimistes sont d'accord pour admettre deux espèces d'acide silicique, en prenant le cristal de roche comme type de l'*espèce cristallisée*, et la silice tirée chimiquement des silicates comme type de l'*espèce amorphe*.

La silice se présente sous différents états, qu'il nous paraît utile de définir ici avec netteté.

1° En chauffant au rouge l'un quelconque des hydrates de silice, on obtient de la silice anhydre artificielle, qui est caractérisée par son insolubilité dans les acides et sa solubilité dans les dissolutions alcalines bouillantes.

2° Lorsqu'on décompose le silicate de potasse par un acide, on produit de la silice hydratée qui est *très-soluble dans les acides* et dans les alcalis; la composition de cet hydrate n'est pas connue, parce que ce corps perd une partie de son eau lorsqu'on le dessèche, même dans le vide, et devient alors insoluble dans les acides; la plus faible élévation de température, l'action des dissolutions salines peuvent également rendre ces hydrates insolubles dans les acides.

C'est cet acide que nous considérons comme le type de l'espèce amorphe, autour duquel se groupent toutes les variétés de silice hydratée et de silice anhydre amorphe.

3° L'hydrate précédent, soumis à une température modérée, donne un nouvel hydrate ayant pour formule SiO^3,HO, qui est caractérisé par sa solubilité dans les dissolutions alcalines et son insolubilité dans les acides.

4° On trouve dans la nature différentes combinaisons de silice et d'eau, contenant depuis 5 jusqu'à 13 pour 100 d'eau, qui sont désignées sous les noms d'*opale*, de *résinite*, d'*hydrophane*, etc.

Ces composés sont caractérisés par leur insolubilité dans les acides; ils ne se dissolvent que dans les liqueurs alcalines concentrées et bouillantes.

5° On donne le nom de *quartz* à toutes les variétés naturelles de silice anhydre qui sont insolubles dans les acides et dans les dissolutions alcalines bouillantes et concentrées. Ce groupe comprend le cristal de roche, les agates, le silex, la meulière, les grès, etc.

Nous étudierons maintenant chacune de ces variétés de silice.

SILICE ANHYDRE (ARTIFICIELLE).

Propriétés. — La silice anhydre est blanche, insipide, inodore, infusible au feu de forge; mais elle peut être fondue au chalumeau à gaz hydrogène et oxygène, et étirée en fils très-déliés (M. Gaudin).

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

La silice anhydre, après avoir été chauffée au rouge, est complétement insoluble dans l'eau et dans les acides ; l'acide fluorhydrique seul l'attaque et la transforme en eau et en fluorure de silicium. Cette propriété est l'une des plus caractéristiques de la silice ; on la retrouve dans tous les silicates.

L'hydrogène, le charbon, le phosphore, le chlore, les métaux, sont sans action sur la silice.

Toutefois, en soumettant la silice à la double influence du charbon et du chlore, on la décompose à l'aide d'une température élevée ; il se forme de l'oxyde de carbone et du chlorure de silicium.

Certains métaux, et notamment le fer et le platine, réduisent la silice en présence du charbon, et forment de l'oxyde de carbone et un siliciure métallique. Ainsi, lorsqu'on fond dans un creuset brasqué un mélange d'oxyde de fer et de silice, on obtient un culot de fonte dans lequel la proportion du silicium peut s'élever de 5 à 6 centièmes du poids du fer.

L'acide silicique est un acide très-faible ; mais, en raison de sa fixité, il peut chasser de leurs combinaisons les acides même les plus énergiques ; c'est ainsi que par la chaleur il décompose les sulfates.

Lorsqu'on projette de la silice en poudre dans du carbonate de soude maintenu en fusion, une vive effervescence se manifeste dans la masse ; il se dégage de l'acide carbonique et il se forme du silicate de soude.

La potasse, la soude, la baryte, réagissent au rouge sur la silice libre ou combinée. Les deux premières bases forment avec la silice des silicates solubles attaquables par les acides ; on se sert de cette propriété pour rendre solubles dans les acides un grand nombre de substances minérales. Ainsi, un silicate d'alumine, de glucine, de chaux et de fer, inattaquable par les acides, étant fondu au creuset d'argent avec deux ou trois fois son poids de potasse caustique, ou bien calciné au feu de forge dans un creuset de platine, avec du carbonate de soude ou de baryte, devient soluble dans l'acide chlorhydrique.

La silice anhydre artificielle, chauffée au feu de forge, perd sa solubilité dans les dissolutions alcalines et se change en quartz (Fremy).

La silice présente *au chalumeau* des caractères dont on se sert souvent pour la distinguer des autres substances. Elle ne se dissout qu'en proportions extrêmement faibles, dans un globule incandescent de sel de phosphore (phosphate double de soude et d'ammoniaque). Pendant l'insufflation, elle nage dans le globule liquide et transparent, et y forme une masse opaque qu'on distingue facilement.

Chauffée sur un charbon avec une petite quantité de soude, la silice disparaît complétement, et forme un verre incolore, qui reste limpide après le refroidissement. Cette dissolution est accompagnée d'une effervescence due à un dégagement d'acide carbonique. Lorsqu'on chauffe avec le sel de phosphore de la silice mêlée ou unie à des bases, celles-ci se dissolvent, tandis que la silice reste isolée dans le globule. La silice se dissout aussi dans le borax, mais beaucoup plus difficilement que dans la soude.

Préparation. — On prépare la silice anhydre en soumettant ses hydrates à la calcination.

SILICE HYDRATÉE (ARTIFICIELLE).

On connaît plusieurs combinaisons de silice et d'eau qu'on obtient par les procédés suivants :

1° On calcine dans un creuset de terre, ou mieux de platine, une matière siliceuse, du quartz, du feldspath, du sable, avec 4 parties de carbonate de potasse. Lorsque la masse est refroidie, on la traite par l'acide chlorhydrique étendu, qui dissout complétement le silicate alcalin ; en effet, la silice hydratée qui sort d'une combinaison avec la potasse est entièrement soluble dans l'acide chlorhydrique. On filtre la liqueur et on l'évapore à sec ; par cette évaporation, la silice, perdant probablement une partie de son eau, devient complétement insoluble ; on peut alors la reprendre par l'eau pour la purifier, et la laver avec de l'acide chlorhydrique concentré, pour lui enlever les oxydes métalliques qu'elle peut retenir.

La silice que l'on obtient en précipitant à la température ordinaire un silicate alcalin par un acide, paraît être un hydrate à proportions définies. Après avoir été desséché dans le vide ou dans l'air sec, cet hydrate contient encore 16,5 pour 100 d'eau ; ce qui correspond à la formule SiO^3,HO (M. Doveri).

Cette silice monohydratée n'est plus sensiblement soluble dans les acides; elle devient transparente lorsqu'on la fait bouillir avec de l'acide chlorhydrique ou de l'acide azotique, et paraît alors se dissoudre; mais si l'on abandonne la liqueur au repos, on voit bientôt la silice se déposer, et la liqueur acide n'en contient aucune quantité appréciable. Il est donc probable qu'un silicate alcalin, traité par un acide, donne d'abord un hydrate qui se dissout dans les acides, et que cet hydrate, par une évaporation dans le vide, se transforme en un nouvel hydrate SiO^3,HO qui est insoluble dans les acides.

La silice monohydratée, desséchée à une température de 100

à 120°, perd la moitié de son eau, et se transforme en un hydrate $(SiO^3)^2,HO$ (M. Doveri).

2° On obtient la silice hydratée parfaitement pure en décomposant par l'eau le fluorure de silicium. Il se forme dans ce cas de la silice gélatineuse et de l'acide hydrofluosilicique : $3SiFl^3 + 4HO = SiO^3,HO + (HFl)^3,(SiFl^3)^2$. Cette réaction sera décrite en traitant du fluorure de silicium.

La silice, préparée de cette manière et desséchée dans le vide, possède la même composition que celle que l'on obtient en décomposant un silicate par un acide ; sa formule est SiO^3,HO.

3° Ebelmen a obtenu de la silice hydratée en masses dures et transparentes comme le cristal de roche, en abandonnant l'éther silicique à l'action de l'air humide. Cet hydrate contient 78,2 de silice anhydre et 21,8 d'eau, ce qui correspond à la formule $(SiO)^2,3HO$. Sa densité est 1,77.

4° On doit aussi à Ebelmen la découverte d'un hydrate de silice particulier, qui présente toutes les propriétés d'un hydrate de silice naturel que l'on nomme *hydrophane* : ce corps est opaque dans son état ordinaire ; il devient transparent quand on le plonge dans l'eau, et reprend ensuite son opacité par l'exposition à l'air.

On prépare l'hydrophane artificielle en abandonnant à l'air humide l'éther silicique préalablement mêlé à une petite quantité de chlorure de silicium.

RÉSINITE.

On désigne sous le nom de *résinite* plusieurs variétés naturelles de silice hydratée qui présentent une cassure conchoïde analogue à celle de la résine.

L'*opale* doit être considérée comme de la silice hydratée ; elle contient depuis 5 jusqu'à 13 pour 100 d'eau. Quand elle présente des reflets irisés, sa valeur est considérable ; on lui donne alors le nom d'*opale de feu*, d'*opale noble*.

Certains bois fossiles sont formés tantôt de résinite, tantôt de quartz, qui remplacent molécule à molécule le tissu ligneux.

QUARTZ.

Le quartz comprend, comme nous l'avons dit, toutes les variétés naturelles de silice anhydre qui sont caractérisées par leur insolubilité dans les acides et dans les dissolutions alcalines.

Le quartz incolore et cristallisé porte le nom de *cristal de roche*, de *quartz hyalin*. Il cristallise en prismes à six pans, terminés par des pyramides à six faces. Le cristal de roche a une densité égale à 2,65 ; il devient électrique par le frottement. Il fait feu au briquet et il est assez dur pour rayer le verre et même l'acier.

On obtient artificiellement de la silice anhydre et cristallisée identique au quartz hyalin en faisant passer dans un tube de porcelaine chauffé au rouge vif du chlorure de silicium et de la vapeur d'eau ; il se produit dans ce cas du quartz cristallisé et de l'acide chlorhydrique (M. Daubrée).

On peut encore obtenir du quartz cristallisé en chauffant à 300°, dans un tube fermé aux deux bouts, une dissolution de silice dans l'acide chlorhydrique ou dans l'acide carbonique. (M. de Sénarmont.)

Le quartz présente des colorations variables : coloré en jaune clair par le peroxyde de fer, il prend le nom de *fausse topaze*, et celui de *fausse améthyste* lorsqu'il est teint en violet par l'oxyde de manganèse.

Le quartz *agate* est concrétionné et présente souvent des couches de différentes couleurs. Les agates blanches ou d'un gris de perle translucide sont nommées *calcédoines* ; les *cornalines* sont d'un rouge de sang et comme ondulées.

Le *silex pyromaque*, *pierre à fusil* ou *pierre à feu*, se rencontre en masses tuberculeuses, irrégulières, à cassure conchoïde, d'une grande dureté. C'est de la silice contenant 2 centièmes d'eau et 1 centième d'alumine. Le silex pyromaque est presque toujours recouvert d'une couche blanche composée de silice désagrégée et quelquefois de carbonate de chaux. Il entre dans la composition de la pâte de plusieurs poteries.

Le *tripoli* est de la silice terreuse en grains très-fins, réunis entre eux par la seule force d'adhérence, favorisée par la compression.

Le *grès* est un sable quartzeux agglutiné par un ciment calcaire ou siliceux.

Composition de l'acide silicique. — On déduit la composition de l'acide silicique de celle du chlorure de silicium $SiCl^3$; on sait que ce chlorure, en présence de l'eau, se décompose en acide chlorhydrique et en acide silicique sans production d'aucune autre matière.

$$SiCl^3 + 3HO = SiO^3 + 3HCl.$$

100 parties de silice contiennent :	53,33 d'oxygène.
	46,67 de silicium.
	100,00

(MM. Pelouze et Dumas.)

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN ®
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

« *Équivalent du silicium et de l'acide silicique.* »

« L'opinion des chimistes est partagée sur le nombre qu'il convient de choisir pour équivalent du silicium, parce que le silicium ne forme pas de composés présentant des analogies décisives avec les composés d'aucun autre corps. »

On hésite entre les nombres 7, 14, 21, et surtout entre les deux derniers.

« On n'a pas la neutralité chimique pour trancher la question, car l'acide silicique s'unit aux bases en un assez grand nombre de proportions et la plupart des silicates sont insolubles. Les silicates alcalins sont seuls solubles; mais c'est à la condition qu'ils renferment un grand excès de base, et alors ils sont très-fortement alcalins.

« Les uns donnent à l'acide silicique la formule SiO^3.

« D'autres admettent la formule SiO^2.

« Enfin quelques chimistes attribuent à l'acide silicique la formule SiO. »

« *Raisons en faveur de la formule* SiO^3. — 1° Berzelius avait admis la formule SiO^3, parce que, dans cette hypothèse, un genre minéralogique très-important, le genre des feldspaths, se trouve avoir une composition correspondant à celle des aluns. On a, en effet, en faisant abstraction de l'eau de cristallisation des aluns :

Alun de potasse.....	$Al^2O^3,3SO^3 + KO,SO^3$.
Feldspath orthose.....	$Al^2O^3,3SiO^3 + KO,SiO^3$.
Alun de soude.....	$Al^2O^3,3SO^3 + NaO,SO^3$.
Feldspath albite.....	$Al^2O^3,3SiO^3 + NaO,SiO^3$.

« 2° La raison suivante donne un certain poids à cette formule :

« Le chlorure de silicium doit être considéré comme ayant une formule analogue à celle de la silice, car si on le met en présence de l'eau, il se change en silice et le chlore prend, vis-à-vis de l'hydrogène, la place qu'occupait l'oxygène. »

« En un mot,

« Si la formule du chlorure de silicium est $SiCl^3$, $SiCl^2$, SiCl, la formule de la silice sera SiO^3, SiO^2, SiO.

« Or il existe souvent un rapport défini entre le point d'ébullition d'un chlorure et celui du bromure correspondant; quand un équivalent de brôme se substitue à un équivalent de chlore dans un composé, le point d'ébullition du composé s'élève de 32° environ :

Le chlorure de silicium bout à 59°,

Le bromure de silicium bout vers 150°.

Or,

$$59 + 3 \times 32 = 155.$$

« Si le chlorure de silicium avait pour formule $SiCl^3$, le bromure devrait bouillir environ à 2 + 32 ou 64° au-dessus de 59°.

« *Raison contre la formule* SiO^3 — La formule $SiCl^3$ conduit à une composition peu vraisemblable; 3 volumes de ce chlorure sont formés de 6 volumes de chlore uni au silicium. L'équivalent du chlorure de silicium est alors représenté par 3 volumes, ce qui est tout à fait anormal.

« *Raisons pour la formule* SiO^2. — Cette formule *est la plus vraisemblable*, parce qu'elle se déduit de considérations basées sur l'isomorphisme et sur la simplicité de la loi des volumes.

« Le fluor forme avec l'étain un fluorure $SnFl^2$: ce fluorure s'unit aux fluorures métalliques, pour former des fluostannates, $MFl,SnFl^2$.

« Ces sels sont isomorphes avec les fluosilicates; il convient dès lors de représenter ces derniers par la formule correspondante $MFl,SiFl^2$.

« Si on admet la formule $SiFl^2$ pour le fluorure, celle de l'acide silicique devient SiO^2, parce que le fluorure de silicium se décompose en présence de l'eau pour donner la silice.

« La formule SiO^2 conduit à la formule $SiCl^2$, pour le chlorure de silicium. La composition de ce dernier n'est plus anormale; car la formule $SiCl^2$ correspond à 2 volumes de vapeurs :

$$2vSiCl^2 = 4vCl + xvSi.$$

« *Cependant*, on admet dans l'enseignement la formule SiO^3. »

(*Extrait du traité de chimie de M. Riche.*)

COMBINAISONS DU SILICIUM AVEC L'HYDROGÈNE

MM. Wœhler et Buf ont obtenu tout récemment une combinaison du silicium avec l'hydrogène; ce corps est gazeux et spontanément inflammable.

L'hydrogène silicié, mêlé d'hydrogène libre, se produit quand on décompose par la pile une dissolution de chlorure de sodium en prenant pour électrode positive un lingot d'aluminium contenant du silicium.

Ce gaz est décomposable par la chaleur et donne un dépôt brun de silicium. Il brûle avec une flamme blanche très-éclairante en produisant de l'eau et de la silice.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

CHLORURE DE SILICIUM. $SiCl^3$.

Equivalent = 1493,75 ou 127,5.

Le chlorure de silicium est liquide ; il bout à 59°, il est plus lourd que l'eau ; la densité de sa vapeur est 5,989 ; l'eau le décompose et le transforme en acides silicique et chlorhydrique : $SiCl^3 + 3HO = SiO^3 + 3HCl$. Le chlorure de silicium contient :

Silicium	16,71
Chlore	83,29
	100,00

On obtient le chlorure de silicium en soumettant un mélange de silice et de charbon très-divisé à l'action du chlore sec (*fig.* 81). A est le ballon dans lequel se produit le chlore, B le tube qui sert à verser l'acide chlorhydrique, C est un flacon laveur, D est

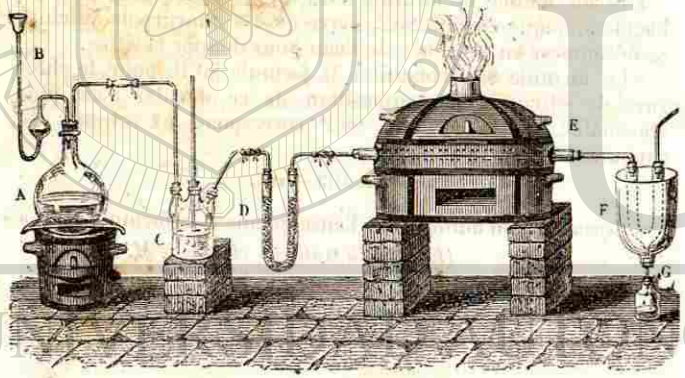

Fig. 81.

un tube à dessécher, E représente le tube dans lequel on a introduit le mélange de silice et de charbon, F est le tube condensateur qui est entouré d'un mélange de glace et de sel, G est le petit flacon dans lequel vient se rendre le chlorure de silicium.

$$SiO^3 + 3C + 3Cl = SiCl^3 + 3CO.$$

Le chlorure de silicium est devenu un corps intéressant depuis qu'Ebelmen l'a employé pour produire l'éther silicique.

FLUORURE DE SILICIUM. $SiFl^3$.

Equivalent = 975 ou 78.

Ce gaz, découvert par Priestley, n'est bien connu que depuis les travaux de Gay-Lussac et Thenard.

Propriétés. — Le fluorure de silicium est incolore, d'une odeur suffocante, d'une densité de 3,6. Il fume à l'air, mais moins que le fluorure de bore. Il éteint les corps en combustion, et n'attaque pas le verre. Soumis à l'influence d'un froid de 105° et d'une pression de 9 atmosphères, le fluorure de silicium se liquéfie. On l'a même obtenu à l'état solide en le soumettant au froid intense qu'on produit en évaporant dans le vide un mélange de protoxyde d'azote liquide et de sulfure de carbone. (M. Natterer.)

Le potassium le décompose au rouge, et produit du fluorure de potassium et du silicium, dont une partie reste alliés à du potassium. Le fer ne l'altère pas, même au rouge blanc. Le fluorure de silicium se combine avec l'ammoniaque, et forme un composé blanc qui présente les caractères des sels ammoniacaux. Son action sur l'eau constitue le point le plus important de son histoire. Lorsqu'on le met en contact avec ce liquide, il est absorbé sur-le-champ en proportion considérable : il se forme un précipité de silice gélatineuse, et il se produit une quantité correspondante d'acide fluorhydrique, qui, en s'unissant à une partie du fluorure de silicium non décomposé, constitue l'*acide hydrofluosilicique* :

$$3SiFl^3 + 3HO = SiO^3 + \underbrace{(SiFl^3)^2,(HFl)^3}_{\text{Ac. hydrofluosilicique.}}$$

Cette réaction permet de préparer de la silice hydratée très-pure, et sert en outre à caractériser cette substance et à reconnaître sa présence dans une matière inorganique.

Préparation. — On obtient le fluorure de silicium en chauffant dans un ballon de verre un mélange intime d'une partie de sable et d'une partie de spath fluor avec 6 parties d'acide sulfurique concentré :

$$SiO^3 + 3CaFl + 3(SO^3,HO) = 3(CaO,SO^3) + 3HO + SiFl^3.$$

Le gaz se dégage bientôt en abondance, et lorsque l'air de l'appareil a été expulsé, on reçoit le fluorure de silicium dans des éprouvettes remplies de mercure.

ACIDE HYDROFLUOSILICIQUE. $(SiFl^3)^2,(HFl)^3$.

Equiv. = 2700,0 ou 216.

Ce corps a été obtenu par Scheele.

Propriétés. — L'acide hydrofluosilicique possède une saveur franchement acide; il est incristallisable. Lorsqu'on veut le concentrer, il arrive un moment où il se décompose en produisant un dégagement d'acide fluorhydrique et un dépôt de silice.

Son caractère le plus saillant est de former dans les sels de potasse un précipité gélatineux d'hydrofluosilicate qui est à peine soluble dans l'eau : on l'emploie souvent pour caractériser les sels de potasse, ou pour décomposer un sel de potasse dont on se propose d'isoler l'acide ; en effet, l'acide hydrofluosilicique forme avec la base alcaline un composé très-peu soluble, que l'on peut séparer par la filtration, tandis que l'acide du sel décomposé reste dans la liqueur à l'état de liberté.

L'acide hydrofluosilicique sert aussi à distinguer les sels de

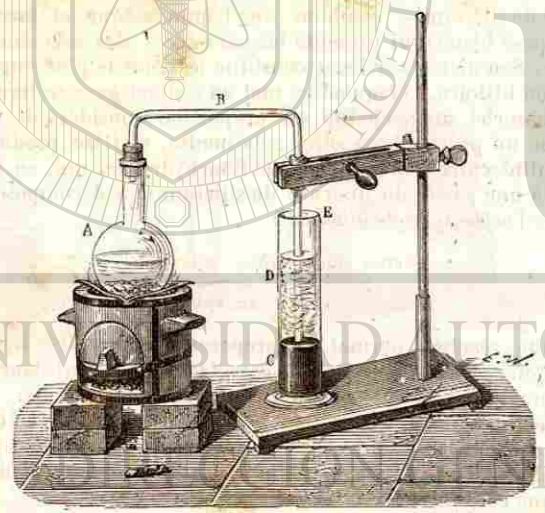

Fig. 82.

baryte des sels de strontiane : les sels de baryte produisent avec cet acide un sel à peine soluble dans l'eau, tandis que les sels de strontiane ne sont pas précipités.

Préparation. — L'acide hydrofluosilicique s'obtient en faisant passer un courant de fluorure de silicium dans une éprouvette qui contient de l'eau distillée (*fig.* 82).

Pour éviter que la silice gélatineuse n'obstrue le tube à dégagement, on met au fond de l'éprouvette une colonne de 6 à 7 centimètres de mercure C, dans laquelle plonge le tube B, dont l'extrémité ne se trouve plus alors en contact direct avec l'eau.

Quand l'opération a été prolongée pendant quelque temps, l'eau se prend en masse et tient en suspension une grande quantité de silice, que l'on sépare de la liqueur acide par la pression dans un linge ou la filtration. La dissolution est ensuite soumise à l'évaporation. On doit arrêter la concentration de l'acide hydrofluosilicique au moment où la liqueur répand des fumées blanches, pour éviter que cet acide ne se décompose en produisant de l'acide fluorhydrique qui attaquerait le verre.

Composition. — On déduit la composition de l'acide hydrofluosilicique de la composition de ses sels, en admettant que l'hydrogène y remplace le métal à équivalents égaux.

Hydrofluosilicates, ou fluorures doubles de silicium et de métal.

$$2SiFl^3,3MFl.$$

Acide hydrofluosilicique, ou fluorure double de silicium et d'hydrogène.

$$2SiFl^3,3HFl.$$

SULFURE DE SILICIUM. SiS^3.

Équiv. = 862,5 ou 69.

Le silicium, de même que le bore, se combine directement avec le soufre ; mais on obtient plus facilement le sulfure de silicium par l'action du sulfure de carbone sur un mélange de silice et de charbon. Ce corps est solide, peu volatil, et se présente en longues aiguilles incolores et brillantes.

Le sulfure de silicium est décomposé par l'eau à la température ordinaire : $SiS^3 + 3HO = SiO^3 + 3HS$.

La silice ainsi formée reste en dissolution dans l'eau. Cette réaction permet d'expliquer la présence de la silice et de l'hydrogène sulfuré dans certaines eaux naturelles. (Fremy).

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

CYANOGÈNE ($C^2Az = Cy$).

Équiv. = 325,0 ou 26.

La découverte du cyanogène date de 1815; elle est due à Gay-Lussac.

Cette découverte est considérée à juste titre comme une de celles qui ont exercé le plus d'influence sur les progrès de la chimie. Le cyanogène a fourni en effet le premier exemple d'un *radical composé*, c'est-à-dire d'un corps composé se comportant dans la plupart des réactions comme un corps simple. Bien que formé de deux éléments, le carbone et l'azote, le cyanogène vient se placer, par l'ensemble de ses propriétés générales, à côté du chlore, du brôme et de l'iode. Le cyanogène peut, comme ces derniers corps, former avec l'hydrogène un hydracide dont l'équivalent est représenté par 4 volumes.

Il s'unit aussi à l'oxygène, et produit des oxacides qui peuvent de même être comparés aux oxacides formés par le chlore, le brôme et l'iode. Semblable aux métalloïdes, il se combine directement avec certains métaux, et donne naissance à des cyanures métalliques.

On constate une telle analogie entre les combinaisons du cyanogène et celles des métalloïdes, qu'on aurait pu le confondre avec un véritable corps simple, si son mode de formation et sa décomposition dans quelques circonstances n'avaient fait connaître sa vraie nature.

Propriétés. — Le cyanogène est un gaz incolore, d'une odeur pénétrante et caractéristique; il affecte vivement les yeux. Sa densité est 1,8064.

Le cyanogène se liquéfie à la température ordinaire, sous une pression d'environ 4 atmosphères, et produit un liquide incolore dont la densité est 0,9. Pour liquéfier facilement le cyanogène, on introduit quelques grammes de cyanure de mercure bien desséché dans une des branches d'un petit tube courbé qu'on ferme à la lampe aux deux extrémités. On chauffe légèrement avec une lampe à alcool la partie du tube où l'on a mis le cyanure, et l'on refroidit l'autre dans un mélange de sel marin et de glace. Au bout de quelques instants, le cyanogène se liquéfie dans la partie froide du tube.

M. Bussy a obtenu le cyanogène à l'état solide en le soumettant à la double influence d'une pression considérable et d'un abaissement de température. Le froid produit par le mélange d'acide carbonique solide et d'éther détermine la solidification du cyanogène sous la pression ordinaire.

Une série d'étincelles le décomposent incomplétement; d'après Davy, le volume reste le même, et il se dépose du charbon sur les parois du vase.

L'eau dissout environ quatre fois son volume de cyanogène; l'alcool en peut prendre jusqu'à vingt-cinq fois son volume.

La dissolution aqueuse de cyanogène se conserve sans altération dans l'obscurité; mais elle s'altère graduellement à la lumière : elle laisse déposer un corps noir, dont la composition peut être représentée par du cyanogène et de l'eau : on trouve dans la liqueur du carbonate et du cyanhydrate d'ammoniaque, de l'acide oxalique et de l'*urée*. (Richardson et Pelouze.)

Le cyanogène est combustible et brûle avec une flamme pourpre en produisant de l'acide carbonique et de l'azote. Cette propriété et l'odeur piquante du cyanogène sont caractéristiques et n'appartiennent à aucun autre gaz.

Un mélange de cyanogène et d'oxygène s'enflamme avec détonation sous l'influence de la chaleur ou de l'étincelle électrique. Le mélange gazeux résultant de cette décomposition est formé d'azote et d'acide carbonique, par conséquent il précipite l'eau de chaux.

Les dissolutions alcalines absorbent rapidement le cyanogène et produisent un mélange de cyanures et de cyanates alcalins.

Exemple : $2Cy + 2KO = \underbrace{KCy}_{\text{Cyanure.}} + \underbrace{KO,CyO.}_{\text{Cyanate.}}$

Le cyanogène s'unit directement au potassium et au sodium, comme le chlore et l'iode. Il suffit d'une faible élévation de température pour que cette combinaison se produise. Les autres cyanures métalliques ne se forment, en général, que par double échange, en versant du cyanure de potassium dans une dissolution saline qui contient le métal qu'on veut unir au cyanogène.

Analyse. — En introduisant dans un eudiomètre un mélange de cyanogène et d'oxygène en excès, et y faisant passer une étincelle électrique, on reconnaît que la combustion complète d'un volume de cyanogène consomme 2 volumes d'oxygène. On retrouve en effet, après l'absorption de l'excès d'oxygène par le phosphore, 2 volumes d'acide carbonique, qui contiennent 2 volumes d'oxygène et 1 volume d'azote. Or, 2 volumes d'acide carbonique représentent 1 équivalent de carbone, et, par hypo-

thèse, 2 volumes de vapeur de carbone ; 1 volume d'azote correspond à 1 demi-équivalent d'azote. 2 volumes de cyanogène sont donc formés de 4 volumes ou 2 équivalents de carbone et de 2 volumes ou 1 équivalent d'azote.

2 volumes de cyanogène s'unissent à un équivalent de potassium pour former un cyanure, et à 1 équivalent d'hydrogène pour produire l'acide cyanhydrique, et représentent par conséquent 1 équivalent de cyanogène. Nous avons déjà vu que les équivalents du chlore, du brôme et de l'iode correspondent aussi à 2 volumes. Sous ce rapport, le cyanogène se rapproche encore de ces métalloïdes.

La formule C^2Az représente 2 volumes ou 1 équivalent de cyanogène : son symbole est Cy. L'équivalent du cyanogène pèse

$$\begin{aligned} 2C &= 150 \\ Az &= 175 \\ \hline C^2Az \text{ ou } Cy &= 325 \end{aligned}$$

Cette composition peut être vérifiée par le calcul :

$$\begin{aligned} 0{,}8466 &= 2 \text{ fois la densité de la vapeur de carbone.} \\ 0{,}9713 &= \text{densité de l'azote.} \\ \hline 1{,}8179 &= \text{densité du cyanogène.} \end{aligned}$$

Ainsi, le poids de 2 volumes de vapeur de carbone, augmenté du poids d'un volume d'azote, représente sensiblement le poids d'un volume de cyanogène.

La composition du cyanogène peut encore être déduite de la combustion de ce gaz ou de celle du cyanure d'argent par l'oxyde de cuivre ; la combustion du cyanure d'argent s'exécute dans l'appareil qui sert à analyser les substances organiques azotées. On trouve ainsi que le cyanogène ne produit pas la plus légère trace d'eau, et que les seuls produits de sa combustion sont de l'acide carbonique et de l'azote ; les volumes de ces deux gaz sont dans le rapport de 2 à 1, qu'on avait déjà trouvé par l'analyse eudiométrique.

Préparation. — Les cas de formation du cyanogène sont nombreux :

1° Le cyanogène prend naissance toutes les fois qu'on calcine une matière organique azotée avec un carbonate alcalin, et particulièrement avec le carbonate de potasse ;

2° Lorsqu'on chauffe des matières azotées avec du potassium (M. Lassaigne) ;

3° Par l'action directe de l'azote ou de l'air atmosphérique sur un mélange de charbon et de potasse (M. Desfosses) ;

4° Par l'action de l'ammoniaque sur le charbon. (Scheele, Clouet et M. Langlois.)

Dans ces diverses circonstances, le cyanogène formé reste à l'état de combinaison. Pour l'obtenir isolé, il faut le retirer de certains cyanures qui se décomposent par la chaleur.

Le cyanure de mercure se prête parfaitement à la préparation du cyanogène ; c'est en étudiant l'action de la chaleur sur ce composé que Gay-Lussac a découvert le cyanogène. Pour que ce gaz soit pur, on doit dessécher avec le plus grand soin le cyanure de mercure, et éviter qu'il ne contienne de l'oxyde de mercure. Lorsque le cyanure est humide, le cyanogène est toujours accompagné de carbonate et de cyanhydrate d'ammoniaque ; si le cyanure contient de l'oxyde de mercure, le cyanogène se trouve mêlé d'azote et d'acide carbonique.

L'opération se fait dans une petite cornue de verre à laquelle est adapté un tube qui se rend sous une éprouvette placée sur la cuve à mercure ; le cyanogène est trop soluble pour qu'on le recueille sur l'eau.

A une température d'environ 300°, le cyanure de mercure se dédouble en mercure et en cyanogène :

$$HgCy = Hg + Cy.$$

Il se forme toujours dans cette décomposition une petite quantité d'une matière noire, pulvérulente, que l'on a prise pendant longtemps pour du charbon, mais qui présente, comme l'a observé, le premier, M. Johnston, la même composition que le cyanogène. Cette matière, peu connue encore aujourd'hui, a été appelée *paracyanogène*.

(*) COMBINAISONS DU CYANOGÈNE AVEC L'OXYGÈNE.

Le cyanogène produit, en se combinant avec l'oxygène, trois acides qui présentent, en centièmes, la même composition, et qui ne diffèrent entre eux que par leurs équivalents :

Acide cyanique, CyO,HO. *Cyanates* MO,CyO.
Acide fulminique, Cy^2O^2,2HO. *Fulminates* (MO),Cy^2O^2.
Acide cyanurique, Cy^3O^3,3HO. *Cyanurates* $(MO)^3$,Cy^3O^3.

(*) COMBINAISONS DU CYANOGÈNE AVEC L'HYDROGÈNE.

Le cyanogène, de même que le chlore, ne se combine avec l'hydrogène qu'en une seule proportion, et forme l'hydracide

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

thèse, 2 volumes de vapeur de carbone ; 1 volume d'azote correspond à 1 demi-équivalent d'azote. 2 volumes de cyanogène sont donc formés de 4 volumes ou 2 équivalents de carbone et de 2 volumes ou 1 équivalent d'azote.

2 volumes de cyanogène s'unissent à un équivalent de potassium pour former un cyanure, et à 1 équivalent d'hydrogène pour produire l'acide cyanhydrique, et représentent par conséquent 1 équivalent de cyanogène. Nous avons déjà vu que les équivalents du chlore, du brôme et de l'iode correspondent aussi à 2 volumes. Sous ce rapport, le cyanogène se rapproche encore de ces métalloïdes.

La formule C^2Az représente 2 volumes ou 1 équivalent de cyanogène : son symbole est Cy. L'équivalent du cyanogène pèse

$$\begin{aligned} 2C &= 150 \\ Az &= 175 \\ \hline C^2Az \text{ ou } Cy &= 325 \end{aligned}$$

Cette composition peut être vérifiée par le calcul :

$$\begin{aligned} 0{,}8466 &= 2 \text{ fois la densité de la vapeur de carbone.} \\ 0{,}9713 &= \text{densité de l'azote.} \\ \hline 1{,}8179 &= \text{densité du cyanogène.} \end{aligned}$$

Ainsi, le poids de 2 volumes de vapeur de carbone, augmenté du poids d'un volume d'azote, représente sensiblement le poids d'un volume de cyanogène.

La composition du cyanogène peut encore être déduite de la combustion de ce gaz ou de celle du cyanure d'argent par l'oxyde de cuivre ; la combustion du cyanure d'argent s'exécute dans l'appareil qui sert à analyser les substances organiques azotées. On trouve ainsi que le cyanogène ne produit pas la plus légère trace d'eau, et que les seuls produits de sa combustion sont de l'acide carbonique et de l'azote ; les volumes de ces deux gaz sont dans le rapport de 2 à 1, qu'on avait déjà trouvé par l'analyse eudiométrique.

Préparation. — Les cas de formation du cyanogène sont nombreux :

1° Le cyanogène prend naissance toutes les fois qu'on calcine une matière organique azotée avec un carbonate alcalin, et particulièrement avec le carbonate de potasse ;

2° Lorsqu'on chauffe des matières azotées avec du potassium (M. Lassaigne) ;

3° Par l'action directe de l'azote ou de l'air atmosphérique sur un mélange de charbon et de potasse (M. Desfosses) ;

4° Par l'action de l'ammoniaque sur le charbon. (Scheele, Clouet et M. Langlois.)

Dans ces diverses circonstances, le cyanogène formé reste à l'état de combinaison. Pour l'obtenir isolé, il faut le retirer de certains cyanures qui se décomposent par la chaleur.

Le cyanure de mercure se prête parfaitement à la préparation du cyanogène ; c'est en étudiant l'action de la chaleur sur ce composé que Gay-Lussac a découvert le cyanogène. Pour que ce gaz soit pur, on doit dessécher avec le plus grand soin le cyanure de mercure, et éviter qu'il ne contienne de l'oxyde de mercure. Lorsque le cyanure est humide, le cyanogène est toujours accompagné de carbonate et de cyanhydrate d'ammoniaque ; si le cyanure contient de l'oxyde de mercure, le cyanogène se trouve mêlé d'azote et d'acide carbonique.

L'opération se fait dans une petite cornue de verre à laquelle est adapté un tube qui se rend sous une éprouvette placée sur la cuve à mercure ; le cyanogène est trop soluble pour qu'on le recueille sur l'eau.

A une température d'environ 300°, le cyanure de mercure se dédouble en mercure et en cyanogène :

$$HgCy = Hg + Cy.$$

Il se forme toujours dans cette décomposition une petite quantité d'une matière noire, pulvérulente, que l'on a prise pendant longtemps pour du charbon, mais qui présente, comme l'a observé, le premier, M. Johnston, la même composition que le cyanogène. Cette matière, peu connue encore aujourd'hui, a été appelée *paracyanogène*.

(*) COMBINAISONS DU CYANOGÈNE AVEC L'OXYGÈNE.

Le cyanogène produit, en se combinant avec l'oxygène, trois acides qui présentent, en centièmes, la même composition, et qui ne diffèrent entre eux que par leurs équivalents :

Acide cyanique, CyO,HO. *Cyanates* MO,CyO.
Acide fulminique, Cy^2O^2,2HO. *Fulminates* (MO),Cy^2O^2.
Acide cyanurique, Cy^3O^3,3HO. *Cyanurates* $(MO)^3$,Cy^3O^3.

(*) COMBINAISONS DU CYANOGÈNE AVEC L'HYDROGÈNE.

Le cyanogène, de même que le chlore, ne se combine avec l'hydrogène qu'en une seule proportion, et forme l'hydracide

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

thèse, 2 volumes de vapeur de carbone ; 1 volume d'azote correspond à 1 demi-équivalent d'azote. 2 volumes de cyanogène sont donc formés de 4 volumes ou 2 équivalents de carbone et de 2 volumes ou 1 équivalent d'azote.

2 volumes de cyanogène s'unissent à un équivalent de potassium pour former un cyanure, et à 1 équivalent d'hydrogène pour produire l'acide cyanhydrique, et représentent par conséquent 1 équivalent de cyanogène. Nous avons déjà vu que les équivalents du chlore, du brôme et de l'iode correspondent aussi à 2 volumes. Sous ce rapport, le cyanogène se rapproche encore de ces métalloïdes.

La formule C^2Az représente 2 volumes ou 1 équivalent de cyanogène : son symbole est Cy. L'équivalent du cyanogène pèse

$$\begin{aligned} 2C &= 150 \\ Az &= 175 \\ \hline C^2Az \text{ ou } Cy &= 325 \end{aligned}$$

Cette composition peut être vérifiée par le calcul :

$$\begin{aligned} 0{,}8466 &= 2 \text{ fois la densité de la vapeur de carbone.} \\ 0{,}9713 &= \text{densité de l'azote.} \\ \hline 1{,}8179 &= \text{densité du cyanogène.} \end{aligned}$$

Ainsi, le poids de 2 volumes de vapeur de carbone, augmenté du poids d'un volume d'azote, représente sensiblement le poids d'un volume de cyanogène.

La composition du cyanogène peut encore être déduite de la combustion de ce gaz ou de celle du cyanure d'argent par l'oxyde de cuivre ; la combustion du cyanure d'argent s'exécute dans l'appareil qui sert à analyser les substances organiques azotées. On trouve ainsi que le cyanogène ne produit pas la plus légère trace d'eau, et que les seuls produits de sa combustion sont de l'acide carbonique et de l'azote ; les volumes de ces deux gaz sont dans le rapport de 2 à 1, qu'on avait déjà trouvé par l'analyse eudiométrique.

Préparation. — Les cas de formation du cyanogène sont nombreux :

1° Le cyanogène prend naissance toutes les fois qu'on calcine une matière organique azotée avec un carbonate alcalin, et particulièrement avec le carbonate de potasse ;

2° Lorsqu'on chauffe des matières azotées avec du potassium (M. Lassaigne) ;

3° Par l'action directe de l'azote ou de l'air atmosphérique sur un mélange de charbon et de potasse (M. Desfosses) ;

4° Par l'action de l'ammoniaque sur le charbon. (Scheele, Clouet et M. Langlois.)

Dans ces diverses circonstances, le cyanogène formé reste à l'état de combinaison. Pour l'obtenir isolé, il faut le retirer de certains cyanures qui se décomposent par la chaleur.

Le cyanure de mercure se prête parfaitement à la préparation du cyanogène ; c'est en étudiant l'action de la chaleur sur ce composé que Gay-Lussac a découvert le cyanogène. Pour que ce gaz soit pur, on doit dessécher avec le plus grand soin le cyanure de mercure, et éviter qu'il ne contienne de l'oxyde de mercure. Lorsque le cyanure est humide, le cyanogène est toujours accompagné de carbonate et de cyanhydrate d'ammoniaque ; si le cyanure contient de l'oxyde de mercure, le cyanogène se trouve mêlé d'azote et d'acide carbonique.

L'opération se fait dans une petite cornue de verre à laquelle est adapté un tube qui se rend sous une éprouvette placée sur la cuve à mercure ; le cyanogène est trop soluble pour qu'on le recueille sur l'eau.

A une température d'environ 300°, le cyanure de mercure se dédouble en mercure et en cyanogène :

$$HgCy = Hg + Cy.$$

Il se forme toujours dans cette décomposition une petite quantité d'une matière noire, pulvérulente, que l'on a prise pendant longtemps pour du charbon, mais qui présente, comme l'a observé, le premier, M. Johnston, la même composition que le cyanogène. Cette matière, peu connue encore aujourd'hui, a été appelée *paracyanogène*.

(*) COMBINAISONS DU CYANOGÈNE AVEC L'OXYGÈNE.

Le cyanogène produit, en se combinant avec l'oxygène, trois acides qui présentent, en centièmes, la même composition, et qui ne diffèrent entre eux que par leurs équivalents :

Acide cyanique, CyO,HO. *Cyanates* MO,CyO.
Acide fulminique, Cy^2O^2,2HO. *Fulminates* (MO),Cy^2O^2.
Acide cyanurique, Cy^3O^3,3HO. *Cyanurates* $(MO)^3$,Cy^3O^3.

(*) COMBINAISONS DU CYANOGÈNE AVEC L'HYDROGÈNE.

Le cyanogène, de même que le chlore, ne se combine avec l'hydrogène qu'en une seule proportion, et forme l'hydracide

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

connu sous les noms d'*acide cyanhydrique*, *hydrocyanique* ou *prussique*.

ACIDE CYANHYDRIQUE. HCy ou C^2AzH.

Équiv. = 337,50 ou 27.

L'acide cyanhydrique a été découvert par Scheele et étudié par Gay-Lussac, qui, le premier, l'a fait connaître à l'état de pureté.

Propriétés — L'acide cyanhydrique est liquide, incolore, d'une densité de 0,697 à 18°. Il est soluble, en toutes proportions, dans l'eau, l'alcool et l'éther. Sa dissolution aqueuse étendue possède une saveur amère et une odeur qui rappelle celle des amandes amères.

L'acide cyanhydrique bout à 26°,5. Sa densité de vapeur est 0,967. Un froid de — 15° le solidifie. Quand on accélère l'évaporation de l'acide cyanhydrique liquide, une partie se solidifie et cristallise.

L'acide cyanhydrique est inflammable et brûle à la manière de l'alcool avec une flamme rouge-pourpre en se transformant en eau et en un mélange gazeux de 2 volumes d'acide carbonique et de 1 d'azote :

$$(C^2AzH) + 5O = HO + 2(CO^2) + Az.$$

Abandonné à lui-même dans un flacon ouvert ou fermé, l'acide cyanhydrique éprouve une décomposition spontanée, se colore en noir et se change en une masse solide dont la nature n'a pas été déterminée exactement.

Sous l'influence de la radiation solaire, le chlore s'empare de l'hydrogène de l'acide cyanhydrique, et forme un chlorure de cyanogène solide.

Action des acides. — L'acide chlorhydrique en dissolution dans l'eau décompose l'acide cyanhydrique; lorsqu'on mêle ces deux acides, on observe une élévation considérable de température, et au bout de quelques heures on trouve dans la liqueur des cristaux de chlorhydrate d'ammoniaque. Cette décomposition s'accélère surtout lorsqu'on chauffe légèrement le mélange; l'acide cyanhydrique, en présence de l'eau que contient l'acide chlorhydrique, se dédouble en ammoniaque et en acide formique :

$$\underbrace{HC^2Az}_{\text{A. cyanhydrique.}} + 4HO = \underbrace{AzH^3}_{\text{Ammoniaque.}} \quad \underbrace{C^2HO^3,HO}_{\text{A. formique.}}$$

On peut réaliser une réaction inverse de la précédente : vers 200°, le formiate d'ammoniaque se décompose en eau et en acide cyanhydrique : $AzH^3,HO,C^2HO^3 = HC^2Az + 4HO$.

La transformation facile de l'acide cyanhydrique en ammoniaque et en acide formique fait comprendre pourquoi l'on n'obtient souvent que de petites quantités d'acide cyanhydrique lorsqu'on traite le cyanure de mercure par un excès considérable d'acide chlorhydrique. On conçoit même qu'il puisse arriver que l'acide chlorhydrique et le cyanure de mercure, en réagissant l'un sur l'autre, produisent seulement de l'acide formique et du chlorure double de mercure et d'ammoniaque, sans former d'acide cyanhydrique. (Pelouze.)

Action des bases. — Les bases s'unissent à l'acide cyanhydrique en donnant naissance à un cyanure et à de l'eau.

L'acide cyanhydrique est un des poisons les plus actifs et les plus subtils que l'on connaisse. Les contre-poisons de l'acide cyanhydrique sont le chlore et l'ammoniaque ; il est rare toutefois que ces deux réactifs puissent être administrés assez promptement pour paralyser l'action si rapide de l'acide cyanhydrique sur l'économie animale.

Composition. — Lorsqu'on chauffe du potassium dans une cloche qui contient de l'acide cyanhydrique gazeux, on reconnaît que ce métal se combine avec le cyanogène contenu dans l'acide cyanhydrique pour former du cyanure de potassium, et que le volume diminue de moitié; le résidu est de l'hydrogène pur.

Si l'on ajoute à la demi-densité de l'hydrogène la demi-densité du cyanogène, on obtient un nombre qui représente sensiblement la densité de vapeur de l'acide cyanhydrique :

0,0346 demi-densité de l'hydrogène ;
0,9043 demi-densité du cyanogène ;

0,9389 densité de la vapeur d'acide cyanhydrique.

Donc un volume d'acide cyanhydrique est formé de 1/2 volume d'hydrogène et d'un 1/2 volume de cyanogène ; comme la quantité d'acide cyanhydrique qui se combine avec 1 équivalent de base correspond à 4 volumes, l'équivalent de l'acide cyanhydrique est HCy.

On détermine la proportion de carbone, d'hydrogène et d'azote, que contient l'acide cyanhydrique, en décomposant cet acide par les méthodes employées pour l'analyse des substances organiques azotées.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN ®
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Préparation. — L'acide cyanhydrique existe dans l'eau que l'on a distillée avec les feuilles et les fleurs de plusieurs fruits à noyaux; l'eau distillée de laurier-cerise et d'amandes amères en contient une petite quantité. Le kirsch, l'eau de noyaux, lui doivent leur saveur et leur arome.

On produit ordinairement l'acide cyanhydrique en décomposant un cyanure par un oxacide hydraté, ou par un hydracide.

Lorsqu'on se propose de préparer de l'acide cyanhydrique étendu, on traite par l'acide sulfhydrique une dissolution de cyanure de mercure : $HgCy + HS = HgS + HCy$. L'excès d'acide sulfhydrique est enlevé au moyen du carbonate de plomb, qui forme du sulfure de plomb insoluble.

Ce procédé permet de calculer avec précision le degré de concentration de l'acide cyanhydrique, et sert souvent à préparer l'*acide prussique médicinal*.

L'acide cyanhydrique anhydre s'obtient en décomposant le cyanure de mercure par l'acide chlorhydrique fumant ou légèrement étendu d'eau; il se forme de l'acide cyanhydrique et du chlorure de mercure : $HgCy + HCl = HgCl + HCy$.

On introduit dans un ballon de verre *a* (*fig.* 83) 100 grammes

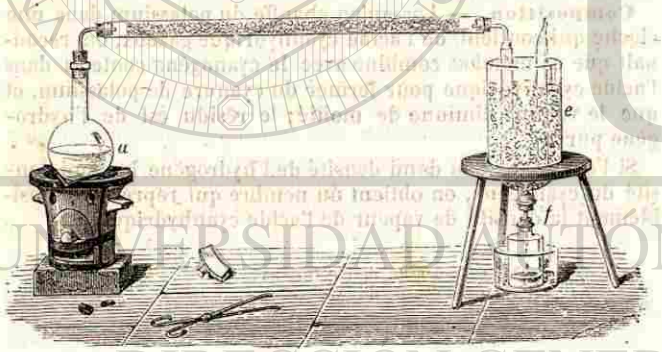

Fig. 83.

environ de cyanure de mercure et 100 grammes d'acide chlorhydrique fumant.

Le ballon communique au moyen d'un tube à angle droit avec un large tube de verre, qui contient de *b* en *c* du marbre, et de *c* en *d* du chlorure de calcium.

Le marbre, sur lequel l'acide cyanhydrique est sans action, est destiné à retenir les vapeurs d'acide chlorhydrique qui sont

entraînées, et le chlorure de calcium dessèche l'acide cyanhydrique.

Les vapeurs se condensent dans le tube *e* qui plonge dans un mélange réfrigérant; l'acide cyanhydrique liquide passe ensuite dans le flacon *f*. Il suffit de mettre quelques charbons sous le ballon *a* pour déterminer la réaction. Il arrive souvent qu'une partie de l'acide cyanhydrique se condense dans le tube *bd*; alors on chauffe légèrement ce tube avec quelques charbons pour volatiliser l'acide et le faire passer dans les tubes condensateurs.

L'appareil doit être monté avec soin, à cause du danger que les plus légères fuites présenteraient pour l'opérateur.

Usages. — L'acide cyanhydrique très-étendu d'eau est employé en médecine, particulièrement dans le traitement des maladies de poitrine.

(*) COMBINAISONS DU CYANOGÈNE AVEC LE CHLORE.

Le chlore et le cyanogène peuvent former trois combinaisons différentes, l'une gazeuse, l'autre liquide, et la troisième solide. Ces divers chlorures de cyanogène sont isomériques.

Le chlorure gazeux a pour formule $CyCl$;
Le chlorure liquide..... Cy^2Cl^2;
Le chlorure solide..... Cy^3Cl^3.

Le cyanogène se combine aussi avec le brôme et l'iode.

CLASSIFICATION DES CORPS NON MÉTALLIQUES EN QUATRE FAMILLES

Afin de répondre à une question du programme adopté pour l'enseignement scientifique dans les lycées, nous donnerons ici quelques notions sur une classification des corps simples non métalliques en quatre familles, qui a été établie par M. Dumas.

Quand on considère l'ensemble des propriétés chimiques des métalloïdes, on reconnaît que l'hydrogène est un corps à part et se rapproche plutôt des métaux que des métalloïdes; il est *électro-positif* relativement à chacun des autres métalloïdes; il forme avec l'oxygène deux combinaisons qui se comportent comme des corps indifférents, tandis que parmi les combinai-

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

sons de chacun des autres métalloïdes avec l'oxygène, il se trouve au moins un composé acide.

En mettant l'*hydrogène* à part, les quatorze autres métalloïdes peuvent être répartis en quatre familles.

Première famille. — Fluor, chlore, brôme, iode.

Ces quatre corps ont pour l'hydrogène une grande affinité; ils forment avec lui des acides énergiques. Les hydracides du chlore, du brôme et de l'iode présentent la même composition en volumes et en équivalents.

Les autres combinaisons formées par ces quatre corps offrent d'ailleurs de nombreuses analogies; celles qui ont été obtenues cristallisées sont isomorphes entre elles. Toutefois on peut signaler les contrastes les plus frappants entre les propriétés des fluorures et celles des chlorures, bromures et iodures correspondants.

L'équivalent du brôme représente une moyenne entre les équivalents du chlore et de l'iode. Une relation semblable existe entre les densités de ces trois corps à l'état de vapeur.

Les autres familles naturelles donnent lieu à des remarques analogues.

Seconde famille. — Soufre, sélénium, tellure, oxygène.

Les composés hydrogénés formés par les corps de cette famille sont des acides très-faibles ou des corps indifférents.

On observe des analogies nombreuses entre les composés du soufre, du sélénium et du tellure; mais l'oxygène, qui se rapproche du soufre sous quelques rapports, s'en éloigne complétement en ce qu'il est *électro-négatif* à l'égard du chlore, du brôme, de l'iode, tandis que le soufre est *électro-positif* envers ces mêmes corps.

Troisième famille. — Azote, phosphore, arsenic.

Ces trois corps forment avec l'hydrogène des composés gazeux qui présentent la même composition en équivalents AzH^3, PhH^3, AsH^3. Le composé AzH^3 (ammoniaque) est une base énergique. Les combinaisons du phosphore sont isomorphes avec celles de l'arsenic.

Quatrième famille. — Bore, silicium, carbone.

Ces trois corps présentent de grandes analogies, même dans leurs propriétés physiques. Les travaux récents de MM. Deville et Wœhler ont mis en évidence ce fait important.

Le bore et le silicium forment avec l'oxygène, le chlore et le fluor des composés entre lesquels on peut établir de nombreux rapprochements.

Bien qu'il existe un grand nombre de carbures d'hydrogène, le carbone ne se combine pas directement avec l'hydrogène; à cause de ce rapport, il peut être placé à côté du bore et du silicium, mais il s'éloigne de ces deux corps, et même de tous

les corps simples, mélalloïdes et métaux, par quelques-unes de ses propriétés chimiques.

Ainsi les chlorures de carbone ne sont pas décomposés par l'eau, tandis que les autres combinaisons du chlore avec les métalloïdes forment avec l'eau de l'acide chlorhydrique et différents oxacides.

Le sulfure de carbone n'est pas décomposé par l'eau à froid, comme les sulfures de bore et de silicium.

TABLEAU

DES PRINCIPAUX COMPOSÉS QUE FORMENT LES MÉTALLOIDES ENTRE EUX.

Pour résumer ce que nous avons dit sur les composés binaires formés par les métalloïdes entre eux, nous donnons un tableau dans lequel nous avons réuni dans un même groupe les corps qui présentent un élément commun.

Composés oxygénés.

1° NEUTRES :		Acide iodique	IO^6
		— periodique	IO^7
Eau	HO	— sulfureux	SO^2
Eau oxygénée	HO^2	— sulfurique	SO^3
Protoxyde d'azote	AzO	— hyposulfureux	S^2O^2
Deutoxyde d'azote	AzO^2	— dithionique	S^2O^5
Oxyde de phosphore	Ph^2O	— trithionique	S^3O^5
Oxyde de carbone	CO	— tétrathionique	S^4O^5
Sesqui-oxyde de silicium	Si^2O^3	— pentathionique	S^5O^5
		— sélénieux	SeO^2
2° ACIDES :		— sélénique	SeO^3
		— tellureux	TeO^2
Acide azotique	AzO^5	— tellurique	TeO^3
— hypo azotique	AzO^4	— phosphorique	PhO^5
— azoteux	AzO^3	— phosphoreux	PhO^3
— chlorique	ClO^5	— hypophosphoreux	PhO
— chloreux	ClO^3	— arsénieux	AsO^3
— hypochlorique	ClO^4	— arsénique	AsO^5
— hypochloreux	ClO	— carbonique	CO^2
— perchlorique	ClO^7	— borique	BO^3
— bromique	BrO^5	— silicique	SiO

Composés hydrogénés.

1° NEUTRES :		Phosphure d'hydrogène solide	Ph^2H
		Hydrogène arsénié	AsH^3
Phosphure d'hydrogène gazeux	PhH^3	Hydrogène protocarboné	C^2H^4
Phosphure d'hydrog. liquide	PhH^2	Hydrogène bicarboné	C^4H

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

sons de chacun des autres métalloïdes avec l'oxygène, il se trouve au moins un composé acide.

En mettant l'*hydrogène* à part, les quatorze autres métalloïdes peuvent être répartis en quatre familles.

Première famille. — Fluor, chlore, brôme, iode.

Ces quatre corps ont pour l'hydrogène une grande affinité; ils forment avec lui des acides énergiques. Les hydracides du chlore, du brôme et de l'iode présentent la même composition en volumes et en équivalents.

Les autres combinaisons formées par ces quatre corps offrent d'ailleurs de nombreuses analogies; celles qui ont été obtenues cristallisées sont isomorphes entre elles. Toutefois on peut signaler les contrastes les plus frappants entre les propriétés des fluorures et celles des chlorures, bromures et iodures correspondants.

L'équivalent du brôme représente une moyenne entre les équivalents du chlore et de l'iode. Une relation semblable existe entre les densités de ces trois corps à l'état de vapeur.

Les autres familles naturelles donnent lieu à des remarques analogues.

Seconde famille. — Soufre, sélénium, tellure, oxygène.

Les composés hydrogénés formés par les corps de cette famille sont des acides très-faibles ou des corps indifférents.

On observe des analogies nombreuses entre les composés du soufre, du sélénium et du tellure; mais l'oxygène, qui se rapproche du soufre sous quelques rapports, s'en éloigne complétement en ce qu'il est *électro-négatif* à l'égard du chlore, du brôme, de l'iode, tandis que le soufre est *électro-positif* envers ces mêmes corps.

Troisième famille. — Azote, phosphore, arsenic.

Ces trois corps forment avec l'hydrogène des composés gazeux qui présentent la même composition en équivalents AzH^3, PhH^3, AsH^3. Le composé AzH^3 (ammoniaque) est une base énergique. Les combinaisons du phosphore sont isomorphes avec celles de l'arsenic.

Quatrième famille. — Bore, silicium, carbone.

Ces trois corps présentent de grandes analogies, même dans leurs propriétés physiques. Les travaux récents de MM. Deville et Wœhler ont mis en évidence ce fait important.

Le bore et le silicium forment avec l'oxygène, le chlore et le fluor des composés entre lesquels on peut établir de nombreux rapprochements.

Bien qu'il existe un grand nombre de carbures d'hydrogène, le carbone ne se combine pas directement avec l'hydrogène; à cause de ce rapport, il peut être placé à côté du bore et du silicium, mais il s'éloigne de ces deux corps, et même de tous

les corps simples, mélalloïdes et métaux, par quelques-unes de ses propriétés chimiques.

Ainsi les chlorures de carbone ne sont pas décomposés par l'eau, tandis que les autres combinaisons du chlore avec les métalloïdes forment avec l'eau de l'acide chlorhydrique et différents oxacides.

Le sulfure de carbone n'est pas décomposé par l'eau à froid, comme les sulfures de bore et de silicium.

TABLEAU

DES PRINCIPAUX COMPOSÉS QUE FORMENT LES MÉTALLOIDES ENTRE EUX.

Pour résumer ce que nous avons dit sur les composés binaires formés par les métalloïdes entre eux, nous donnons un tableau dans lequel nous avons réuni dans un même groupe les corps qui présentent un élément commun.

Composés oxygénés.

1° NEUTRES :		Acide iodique	IO^6
		— periodique	IO^7
Eau	HO	— sulfureux	SO^2
Eau oxygénée	HO^2	— sulfurique	SO^3
Protoxyde d'azote	AzO	— hyposulfureux	S^2O^2
Deutoxyde d'azote	AzO^2	— dithionique	S^2O^5
Oxyde de phosphore	Ph^2O	— trithionique	S^3O^5
Oxyde de carbone	CO	— tétrathionique	S^4O^5
Sesqui-oxyde de silicium	Si^2O^3	— pentathionique	S^5O^5
		— sélénieux	SeO^2
2° ACIDES :		— sélénique	SeO^3
		— tellureux	TeO^2
Acide azotique	AzO^5	— tellurique	TeO^3
— hypo azotique	AzO^4	— phosphorique	PhO^5
— azoteux	AzO^3	— phosphoreux	PhO^3
— chlorique	ClO^5	— hypophosphoreux	PhO
— chloreux	ClO^3	— arsénieux	AsO^3
— hypochlorique	ClO^4	— arsénique	AsO^5
— hypochloreux	ClO	— carbonique	CO^2
— perchlorique	ClO^7	— borique	BO^3
— bromique	BrO^5	— silicique	SiO

Composés hydrogénés.

1° NEUTRES :		Phosphure d'hydrogène solide	Ph^2H
		Hydrogène arsénié	AsH^3
Phosphure d'hydrogène gazeux	PhH^3	Hydrogène protocarboné	C^2H^4
Phosphure d'hydrog. liquide	PhH^2	Hydrogène bicarboné	C^4H

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Hydrogène silicié	»

2° ACIDES :

Acide chlorhydrique	HCl
Acide bromhydrique	HBr
— iodhydrique	HI
— fluorhydrique	HFl
— sulfhydrique	HS
— sélénhydrique	HSe
— tellurhydrique	HTe

3° BASIQUES.

Ammoniaque	AzH^3

Composés azotés.

Chlorure d'azote	$AzCl^3$	Azoture de phosphore	$PhAz^2$
Iodure d'azote	»	Azoture de bore	BAz
Azoture de soufre	AzS^2		

Composés chlorés.

Protochlorure de soufre	S^2Cl	Protochlorure de carbone	C^4Cl^4
Deutochlorure de soufre	SCl	Sesquichlorure de carbone	C^4Cl^6
Protochlorure de phosphore	$PhCl^3$	Perchlorure de carbone	C^2Cl^4
Perchlorure de phosphore	$PhCl^5$	Chlorure de bore	BCl^3
Chlorure d'arsenic	$AsCl^3$	Chlorure de silicium	$SiCl^3$
Sous-chlorure de carbone	C^4Cl^2		

Composés fluorés.

Fluorure de bore	BF^3	Fluorure de silicium	SiF^3

Composés sulfurés.

Sous-sulfure de phosphore	Ph^2S	Trisulfure d'arsenic	AsS^3
Protosulfure de phosphore	PhS^1	Pentasulfure d'arsenic	AsS^5
Trisulfure de phosphore	PhS^3	Persulfure d'arsenic	AsS^{18}
Pentasulfure de phosphore	PhS^5	Sulfure de carbone	CS^2
Persulfure de phosphore	PhS^{12}	Sulfure de bore	BS^3
Sous-sulfure d'arsenic	As^6S	Sulfure de silicium	SiS^3
Bisulfure d'arsenic	AsS^2		

Composés cyanurés.

Cyanogène	$C^2Az=Cy$	Acide cyanhydrique	HCy
Acide cyanique	CyO	Chlorure de cyanogène gazeux	CyCl
Acide fulminique	Cy^2O^2	Chlorure de cyanogène liquide	Cy^2Cl^2
Acide cyanurique	Cy^3O^3	Chlorure de cyanogène solide	Cy^3Cl^3

FIN DU TOME PREMIER

BIBLIOTECA
FAC. DE MED. U. A. N. L.

TABLE DES MATIÈRES

DU TOME PREMIER

	Pages
NOTIONS PRÉLIMINAIRES	1
Phénomènes physiques	1
Phénomènes chimiques	1
Diverses propriétés des corps	2
Corps simples et composés	2
Divisibilité de la matière	3
Cohésion, affinité	3
Différents états des corps	4
Combinaison, mélange	4
NOMENCLATURE	5
Nomenclature des corps simples	5
Nomenclature des corps composés	6
Acides	7
Bases	8
Corps neutres	8
Sels	9
Composés binaires dont l'oxygène n'est pas un des éléments	10
Hydracides	10
Alliages	12
ÉQUIVALENTS CHIMIQUES	13
Notation chimique	15
Théorie des équivalents	17
Loi de Wenzel	17
Loi de Richter	19
Loi de Berzelius	21
Loi de Dalton	22
Expériences de Wollaston	23
Loi de Gay-Lussac	23
Loi de l'isomorphisme	24
Tableau des équivalents	26
Tableau des équivalents ou nombres proportionnels	29
CRISTALLISATION DES CORPS	30
Cristallisation par fusion	30
Cristallisation par volatilisation	31
Cristallisation par dissolut. (voie humide)	31
Cristallisation par dissolution (voie sèche)	33
Systèmes cristallins	34
MÉTALLOIDES	36
OXYGÈNE	36
Propriétés	36
Préparation de l'oxygène	38
Extraction de l'oxygène de l'air	42
HYDROGÈNE	44
Action de l'hydrog. sur l'oxygène	46
Préparation de l'hydrogène	49
Usage de l'hydrogène	52
COMBINAISONS DE L'HYDROGÈNE AVEC L'OXYGÈNE	52
EAU	52
Analyse et synthèse de l'eau	53
Eau solide	57
Eau liquide	58
Eau à l'état de vapeur	58
Propriétés chimiques de l'eau	59
État de l'eau dans la nature	60
Stalactites, incrustations et dépôts dans les chaudières	62
Air dissous dans l'eau	63
Lois de la solubilité des gaz	63
Distillation de l'eau	64
Appareils distillatoires	65
Essai de l'eau distillée	67
EAU OXYGÉNÉE	68
Propriétés	id.
Préparation	70
Usages	71
AZOTE	71
Préparation de l'azote	72
AIR ATMOSPHÉRIQUE	74
Analyse de l'air par le phosphore	76
Analyse de l'air par l'eudiomètre	77

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Hydrogène silicié	»

2° ACIDES :

Acide chlorhydrique	HCl
Acide bromhydrique	HBr
— iodhydrique	HI
— fluorhydrique	HFl
— sulfhydrique	HS
— sélénhydrique	HSe
— tellurhydrique	HTe

3° BASIQUES.

Ammoniaque	AzH^3

Composés azotés.

Chlorure d'azote	$AzCl^3$	Azoture de phosphore	$PhAz^2$
Iodure d'azote	»	Azoture de bore	BAz
Azoture de soufre	AzS^2		

Composés chlorés.

Protochlorure de soufre	S^2Cl	Protochlorure de carbone	C^4Cl^4
Deutochlorure de soufre	SCl	Sesquichlorure de carbone	C^4Cl^6
Protochlorure de phosphore	$PhCl^3$	Perchlorure de carbone	C^2Cl^4
Perchlorure de phosphore	$PhCl^5$	Chlorure de bore	BCl^3
Chlorure d'arsenic	$AsCl^3$	Chlorure de silicium	$SiCl^3$
Sous-chlorure de carbone	C^4Cl^2		

Composés fluorés.

Fluorure de bore	BF^3	Fluorure de silicium	SiF^3

Composés sulfurés.

Sous-sulfure de phosphore	Ph^2S	Trisulfure d'arsenic	AsS^3
Protosulfure de phosphore	PhS^1	Pentasulfure d'arsenic	AsS^5
Trisulfure de phosphore	PhS^3	Persulfure d'arsenic	AsS^{18}
Pentasulfure de phosphore	PhS^5	Sulfure de carbone	CS^2
Persulfure de phosphore	PhS^{12}	Sulfure de bore	BS^3
Sous-sulfure d'arsenic	As^6S	Sulfure de silicium	SiS^3
Bisulfure d'arsenic	AsS^2		

Composés cyanurés.

Cyanogène	$C^2Az=Cy$	Acide cyanhydrique	HCy
Acide cyanique	CyO	Chlorure de cyanogène gazeux	CyCl
Acide fulminique	Cy^2O^2	Chlorure de cyanogène liquide	Cy^2Cl^2
Acide cyanurique	Cy^3O^3	Chlorure de cyanogène solide	Cy^3Cl^3

FIN DU TOME PREMIER

BIBLIOTECA
FAC. DE MED. U. A. N. L.

TABLE DES MATIÈRES

DU TOME PREMIER

	Pages
NOTIONS PRÉLIMINAIRES	1
Phénomènes physiques	1
Phénomènes chimiques	1
Diverses propriétés des corps	2
Corps simples et composés	2
Divisibilité de la matière	3
Cohésion, affinité	3
Différents états des corps	4
Combinaison, mélange	4
NOMENCLATURE	5
Nomenclature des corps simples	5
Nomenclature des corps composés	6
Acides	7
Bases	8
Corps neutres	8
Sels	9
Composés binaires dont l'oxygène n'est pas un des éléments	10
Hydracides	10
Alliages	12
ÉQUIVALENTS CHIMIQUES	13
Notation chimique	15
Théorie des équivalents	17
Loi de Wenzel	17
Loi de Richter	19
Loi de Berzelius	21
Loi de Dalton	22
Expériences de Wollaston	23
Loi de Gay-Lussac	23
Loi de l'isomorphisme	24
Tableau des équivalents	26
Tableau des équivalents ou nombres proportionnels	29
CRISTALLISATION DES CORPS	30
Cristallisation par fusion	30
Cristallisation par volatilisation	31
Cristallisation par dissolut. (voie humide)	31
Cristallisation par dissolution (voie sèche)	33
Systèmes cristallins	34
MÉTALLOIDES	36
OXYGÈNE	36
Propriétés	36
Préparation de l'oxygène	38
Extraction de l'oxygène de l'air	42
HYDROGÈNE	44
Action de l'hydrog. sur l'oxygène	46
Préparation de l'hydrogène	49
Usage de l'hydrogène	52
COMBINAISONS DE L'HYDROGÈNE AVEC L'OXYGÈNE	52
EAU	52
Analyse et synthèse de l'eau	53
Eau solide	57
Eau liquide	58
Eau à l'état de vapeur	58
Propriétés chimiques de l'eau	59
État de l'eau dans la nature	60
Stalactites, incrustations et dépôts dans les chaudières	62
Air dissous dans l'eau	63
Lois de la solubilité des gaz	63
Distillation de l'eau	64
Appareils distillatoires	65
Essai de l'eau distillée	67
EAU OXYGÉNÉE	68
Propriétés	id.
Préparation	70
Usages	71
AZOTE	71
Préparation de l'azote	72
AIR ATMOSPHÉRIQUE	74
Analyse de l'air par le phosphore	76
Analyse de l'air par l'eudiomètre	77

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

	Pages
Procédé de MM. Dumas et Boussingault	81
Dosage de l'eau contenue dans l'air.	82
Détermination de l'acide carbonique contenu dans l'air	83
Existence d'un principe hydrogéné et carboné dans l'air	83
Composition de l'air	85
Analyse de l'air confiné	86
L'air atmosphérique est-il une combinaison ou un mélange?	87
Propriétés de l'air. — Phénomènes de combustion dans l'air	88
COMBINAISONS DE L'AZOTE AVEC L'OXYGÈNE	93
Acide azotique	94
Propriétés	94
Action de l'acide azotique sur les hydracides. — Eau régale	96
Action de l'acide azotique sur les métaux	97
Analyse	99
Préparation de l'acide azotique dans les laboratoires	100
Préparation de l'acide azotique en grand	101
Purification de l'acide azotique	102
Usages de l'acide azotique	104
Acide hypo-azotique	105
Propriétés	105
Analyse	106
Préparation	106
Acide azoteux	107
Deutoxyde d'azote ou bi-oxyde d'azote	108
Propriétés	108
Analyse	109
Préparation	109
Protoxyde d'azote	110
Propriétés	110
Composition	111
Préparation	112
COMBINAISONS DE L'AZOTE AVEC L'HYDROGÈNE	112
Ammoniaque	112
Propriétés	114
Analyse	117
Préparation	118
CHLORE	120
Propriétés	120
Préparation du chlore	124
Usages du chlore	126
COMBINAISONS DU CHLORE AVEC L'OXYGÈNE	127
Acide chlorique	127
Propriétés	127
Analyse	128
Préparation	128
Acide perchlorique	129
Propriétés	129
Composition	129
Préparation	129
Usages	130
Acide hypochlorique	130
Propriétés	130
Analyse	131
Préparation	131
Acide hypochloreux	131
Propriétés	131
Composition	132
Préparation	133
Usages	133
COMBINAISONS DU CHLORE AVEC L'HYDROGÈNE	134
Hydracides	134
Action des hydracides sur les bases.	134
Acide chlorhydrique	137
Propriétés	137
Synthèse et analyse	138
Préparation de l'acide chlorhydr	140
Acide chlorhydrique en dissolution dans l'eau	144
Usages de l'acide chlorhydrique	145
Chlorure d'azote	145
Propriétés	145
Préparation	146
BROME	146
Propriétés	146
Préparation du brôme	147
Usages	147
Acide bromhydrique	148
Propriétés	148
Analyse	148
Préparation	148
IODE	149
Propriétés	149
Préparation de l'iode	150
Usages de l'iode	152
Acide iodhydrique	152
Propriétés	152
Analyse	152
Préparation	153
Iodure d'azote	153
Préparation	153
FLUOR	154
Acide fluorhydrique	154
Propriétés	154
Analyse	155
Préparation	156
SOUFRE	157

	Pages
État naturel	157
Propriétés	158
Extraction du soufre	160
Densité de vapeur du soufre	162
Usages du soufre	162
COMBINAISON DU SOUFRE AVEC L'OXYGÈNE	162
Acide sulfureux	163
Propriétés de l'acide sulfureux	163
Propriétés de l'acide sulfureux liquide	166
Composition de l'acide sulfureux	166
Préparation de l'acide sulfureux gazeux	167
Préparation de l'acide sulfureux liquide	167
Préparation de l'acide sulfureux en dissolution dans l'eau	168
Usages	168
Acide sulfurique anhydre	168
Préparation de l'acide sulfurique anhydre	169
Acide sulfurique de Nordhausen.	170
Propriétés	170
Préparation	171
Acide sulfurique ordin. ou acide anglais	172
Action de l'eau sur l'acide sulfurique monohydraté	173
Composition	174
Fabrication de l'acide sulfurique	175
Purification de l'acide sulfurique	182
Usages de l'acide sulfurique	183
COMBINAIS. DU SOUFRE AVEC L'HYDROGÈNE	184
Acide sulfhydrique	184
Propriétés	188
Analyse	186
Préparation	187
État naturel de l'acide sulfhydrique	188
Usages	188
Bisulfure d'hydrogène	189
COMBINAIS. DU SOUFRE AVEC LE CHLORE	189
SÉLÉNIUM	189
Propriétés	189
TELLURE	190
PHOSPHORE	191
Propriétés	191
Préparation du phosphore	195
Usages du phosphore	198
COMBINAISONS DU PHOSPHORE AVEC L'OXYGÈNE	198
Acide phosphorique anhydre	198
Propriétés	198
Préparation	199
Action de l'eau et de la chaleur sur l'acide phosphorique	200
Acide métapho-phorique	204
Propriétés	204
Préparation	204
Acide pyrophosphorique	204
Propriétés	204
Préparation	204
Acide phosphorique trihydraté	205
Propriétés	205
Composition	205
Préparation	206
État naturel	206
Acide phosphoreux anhydre	206
Acide phosphoreux hydraté	207
Propriétés	207
Composition	207
Préparation	207
Acide phosphatique ou hypophosphorique	208
Acide hypophosphoreux	208
Propriétés	208
Préparation	209
Composition	209
Oxyde de phosphore	209
Propriétés de l'oxyde rouge	209
Préparation	210
Propriétés de l'oxyde jaune de phosphore	210
Préparation	210
COMBINAISONS DU PHOSPHORE AVEC L'HYDROGÈNE	211
Phosphure d'hydrogène liquide	211
Phosphure d'hydrogène solide	212
Phosphure d'hydrogène gazeux (hydrogène phosphoré)	213
COMBINAISONS DU PHOSPHORE AVEC LE CHLORE	216
Protochlorure de phosphore	216
Perchlorure de phosphore	217
ARSENIC	218
COMBINAISONS DE L'ARSENIC AVEC L'OXYGÈNE	219
Oxyde d'arsenic	219
Acide arsenieux	219
Acide arsénique	223
Hydrogène arsénié ou arsénique	223
Chlorure d'arsenic	225
COMBINAISONS DE L'ARSENIC AVEC LE SOUFRE	226
Bisulfure d'arsenic (réalgar)	226
Trisulfure d'arsenic (orpiment)	229

	Pages
RECHERCHE DE L'ACIDE ARSENIEUX DANS LES CAS D'EMPOISONNEMENT	227
Appareil de Marsh	230
CARBONE	234
Diamant	235
Graphite ou plombagine. — Mine de plomb	237
Anthracite	238
Noir de fumée	239
Charbon métallique	239
Coke	239
Charbon de bois	241
Charbon animal	245
COMBINAISONS DU CARBONE AVEC L'OXYGÈNE	246
Oxyde de carbone	246
Acide carbonique	250
Acide carbonique gazeux	251
Acide carbonique liquide	254
Acide carbonique solide	255
COMBINAISONS DU CARBONE AVEC L'HYDROGÈNE	257
Hydrogène protocarboné (gaz des marais)	258
Hydrogène bicarboné (gaz oléfiant)	261
Gaz de l'éclairage	263
COMBINAISONS DU CARBONE AVEC LE CHLORE	266
Sulfure de carbone	266
BORE	269
Acide borique	271
Chlorure de bore	274
Fluorure de bore	275
Sulfure de bore	276
SILICIUM	276
COMBINAISONS DU SILICIUM AVEC L'OXYGÈNE	278
Sesqui-oxyde de silicium	278
Acide silicique ou silice	278
Silice anhydre (artificielle)	279
Propriétés	279
Préparation	281
Silice hydratée (artificielle)	281
Résinite	282
Quartz	282
Composition de l'acide silicique	283
COMBINAIS. DU SILICIUM AVEC L'HYDROGÈNE	285
Chlorure de silicium	286
Fluorure de silicium	287
Propriétés	287
Préparation	287
Acide hydrofluosilicique	288
Propriétés	288
Préparation	289
Sulfure de silicium	289
CYANOGÈNE	290
Propriétés	290
Analyse	291
Préparation	292
COMBINAISONS DU CYANOGÈNE AVEC L'OXYGÈNE	293
COMBINAISONS DU CYANOGÈNE AVEC L'HYDROGÈNE	293
Acide cyanhydrique	294
Propriétés	294
Composition	295
Préparation	296
Usages	297
COMBINAISONS DU CYANOGÈNE AVEC LE CHLORE	297
CLASSIFICATION DES CORPS NON MÉTALLIQUES EN QUATRE FAMILLES	297
TABLEAU DES PRINCIPAUX COMPOSÉS QUE FORMENT LES MÉTALLOIDES ENTRE EUX	299
Composés oxygénés	299
Composés hydrogenés	299
Composés azotés	300
Composés chlorés	300
Composés fluorés	300
Composés sulfurés	300
Composés cyanurés	300

FIN DE LA TABLE DE LA PREMIÈRE PARTIE.

CORBEIL. — TYPOGRAPHIE DE CRÉTÉ.

179

BIBLIOTECAS
1030013635