

## 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,  $1^{\text{er}}, 293 \times 1,1056 = 1^{\text{er}}, 430$ . 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 dé-

montre 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.

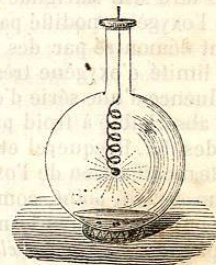


Fig. 2.

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 liège 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

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 *osonné*, 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<sup>2</sup>, qui perd, par la chaleur, le tiers de l'oxygène qu'il contient, et se transforme en oxyde brun Mn<sup>3</sup>O<sup>4</sup>, appelé aussi *oxyde salin*, parce

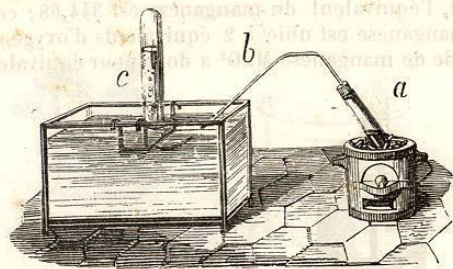
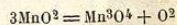


Fig. 3.

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



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 supposons 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.

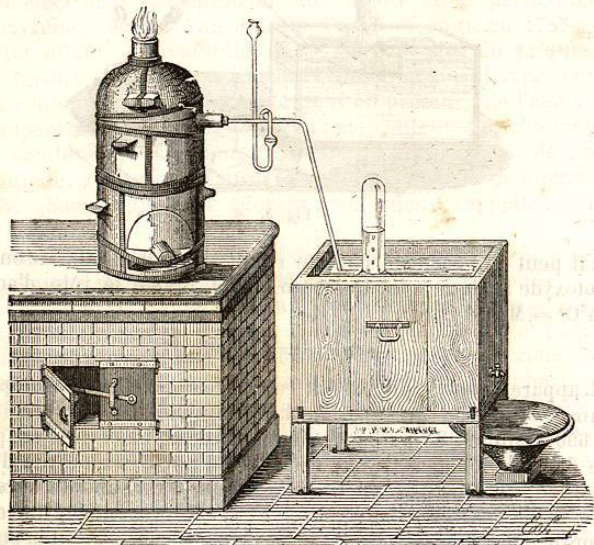
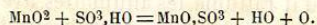


Fig. 4.

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 :



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

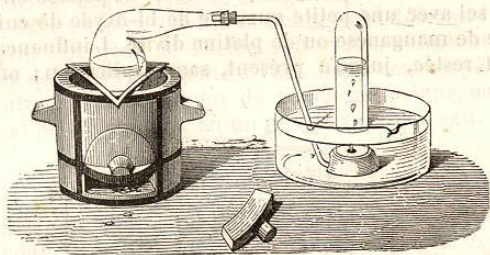
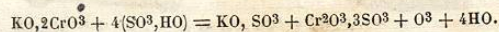


Fig. 5.

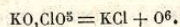
de l'acide sulfurique sur les carbonates que renferme le peroxyde de manganèse.

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



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  $KO,ClO^3$ , qui se transforme par la chaleur en chlorure de potassium  $KCl$ , et en oxygène :

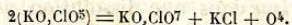


On voit qu'un équivalent de chlorate de potasse donne six équivalents d'oxygène. Cette quantité d'oxygène correspond à environ 39 p. 100 du poids de chlorate de potasse.

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 :



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

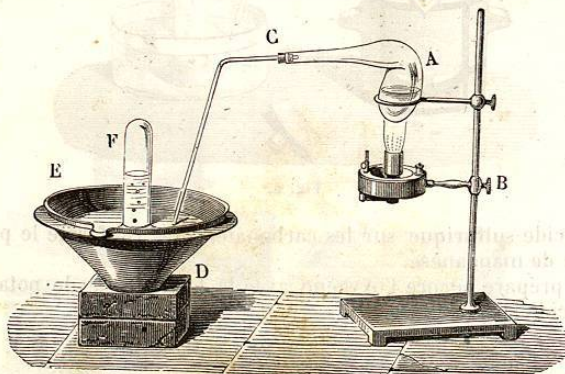


Fig. 6.

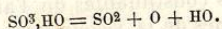
qu'ils agissent par leur seule présence; car le chlorate de potasse, en se décomposant, ne leur fait éprouver aucune altération.

*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.

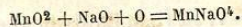
D'après des expériences récentes, on a obtenu un dégagement régulier d'oxygène, en ajoutant à la baryte une certaine proportion de peroxyde de manganèse.

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.

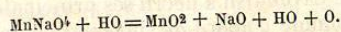


MM. Tessié du Motay et Maréchal ont inventé un nouveau procédé pour la préparation économique du gaz oxygène; voici sur quels principes repose ce procédé:

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



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



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<sup>k</sup>,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 réveiller convenablement après chaque opération.

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 examinons 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 ὑδωρ, eau, et γεννᾶω, 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 alliée 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 0<sup>m</sup>,76, celle de l'hydrogène est 0,06926 (M. Regnault). Un litre d'hydrogène pèse 0<sup>gr</sup>,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.

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).

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 complètement.

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.



Fig. 7.