

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.)

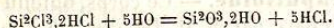
On prépare le silicium cristallisé en décomposant le chlorure de silicium par l'aluminium (M. H. Deville) ou le fluorure double de silicium et de sodium par l'aluminium (M. Wöhler).

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. Wöhler, qui l'a obtenu en décomposant par l'eau le sesquichlorure de silicium préparé en décomposant, par l'eau, le chlorure de silicium gazeux $\text{Si}^2\text{Cl}^3, 2\text{HCl}$.



Le sesqui-oxyde de silicium est un corps blanc, un peu soluble dans l'eau. Il est hydraté et a pour formule $\text{Si}^2\text{O}^3, 2\text{HO}$.

ACIDE SILICIQUE, OU SILICE. SiO^2 .

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^2, 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).

La silice anhydre, après avoir été chauffée au rouge, est complètement 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 complètement, 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 complètement 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 complètement 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^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; $3\text{SiF}^3 + 4\text{HO} = \text{SiO}^2, \text{HO} + (\text{HF})^3, (\text{SiF}^3)^2$. 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^2, 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 $(\text{SiO}^2)_3, 3\text{HO}$. 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, ter-

minés 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.

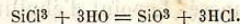
Le quartz *agate* est concrétionné et présente souvent des couches de différentes couleurs. Les agates blanches ou d'un gris de perle translucide sont nommées *calcédoines*; les *cornalines* sont d'un rouge de sang et comme ondulées.

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 quartzueux 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.



100 parties de silice contiennent :

53,33 d'oxygène.

46,67 de silicium.

100,00

(MM. PELOUZE et DUMAS.)

« *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.....	$\text{Al}^2\text{O}^3, 3\text{SO}^3 + \text{K}^2\text{O}, \text{SO}^3$.
Feldspath arthose.....	$\text{Al}^2\text{O}^3, 3\text{SiO}^3 + \text{K}^2\text{O}, \text{SiO}^3$.
Alun de soude.....	$\text{Al}^2\text{O}^3, 3\text{SO}^3 + \text{Na}^2\text{O}, \text{SO}^3$.
Feldspath albite.....	$\text{Al}^2\text{O}^3, 3\text{SiO}^3 + \text{Na}^2\text{O}, \text{SiO}^3$.

« 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 brome 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.

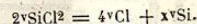
« *Raisons pour la formule SiO^2 .* — Cette formule est la plus vraisemblable, parce qu'elle se déduit de considérations basées sur l'isomorphisme et sur la simplicité de la loi des volumes.

« Le fluor forme avec l'étain un fluorure SnF^2 : ce fluorure s'unit aux fluorures métalliques, pour former des fluostannates, MF, SnF^2 .

« Ces sels sont isomorphes avec les fluosilicates; il convient dès lors de représenter ces derniers par la formule correspondante MF, SiF^2 .

« Si on admet la formule SiF^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 :



« 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.

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 : $\text{SiCl}_3 + 3\text{HO} = \text{SiO}_3 + 3\text{HCl}$. 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

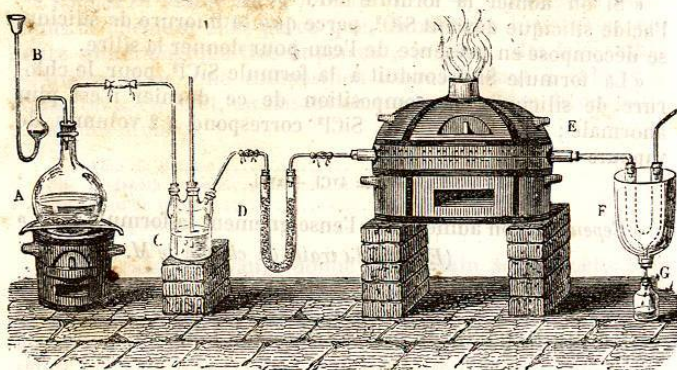
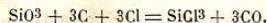


Fig. 81.

un tube à dessécher, E représente le tube dans lequel on a introduit le mélange de silice et de charbon, F est le tube condenseur 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.



Le chlorure de silicium est devenu un corps intéressant depuis qu'Ebelen l'a employé pour produire l'éther silicique.

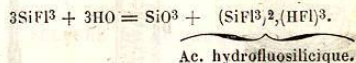
FLUORURE DE SILICIUM. SiFl_3 .

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 103° 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 :



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 :



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. $(\text{SiF}_3)_2, (\text{HF})_3$.

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

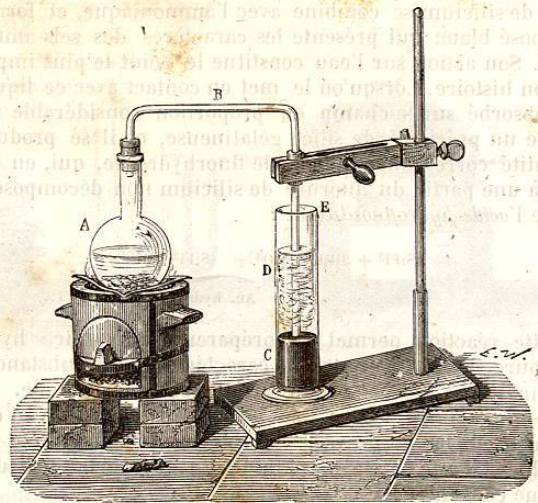


Fig. 32.

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.

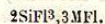
Préparation. — L'acide hydrofluosilicique s'obtient en faisant passer un courant de fluorure de silicium dans une éprouvette qui contient de l'eau distillée (fig. 82).

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.

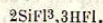
Quand l'opération a été prolongée pendant quelque temps, l'eau se prend en masse et tient en suspension une grande quantité de silice, que l'on sépare de la liqueur acide par la pression dans un linge ou la filtration. La dissolution est ensuite soumise à l'évaporation. On doit arrêter la concentration 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.



Acide hydrofluosilicique, ou fluorure double de silicium et d'hydrogène.



SULFURE DE SILICIUM. SiS^3 .

Equiv. = 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 : $\text{SiS}^3 + 3\text{HO} = \text{SiO}^3 + 3\text{HS}$.

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).

CYANOGENÈ ($C^2Az = Cy$).

Equiv. = 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 brome 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 brome 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 incomplètement; d'après Davy, le volume reste le même, et il se dépose du charbon sur les parois du vase.

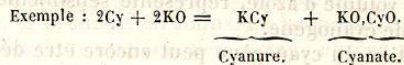
L'eau dissout environ quatre fois son volume de cyanogène; l'alcool en peut prendre jusqu'à vingt-cinq fois son volume.

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.



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 brome 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

$$\begin{array}{r} 2C = 150 \\ Az = 175 \\ \hline C^2Az \text{ ou Cy} = 325 \end{array}$$

Cette composition peut être vérifiée par le calcul :

$$\begin{array}{l} 0,8466 = 2 \text{ fois la densité de la vapeur de carbone.} \\ 0,9713 = \text{densité de l'azote.} \end{array}$$

$$\frac{1,8179}{2} = \text{densité du cyanogène.}$$

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);

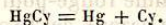
4° Par l'action de l'ammoniaque sur le charbon. (Scheele, Clouet et M. Langlois.)

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 :



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 CYANOGENÈ AVEC L'OXYGENÈ.

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 CYANOGENÈ AVEC L'HYDROGENÈ.

Le cyanogène, de même que le chlore, ne se combine avec l'hydrogène qu'en une seule proportion, et forme l'hydracide