

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 :

$$\begin{array}{r} 0,8466 = 2 \text{ fois la densité de la vapeur de carbone.} \\ 0,9713 = \text{densité de l'azote.} \\ \hline 1,8179 = \text{densité du cyanogène.} \end{array}$$

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);

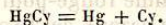
4° Par l'action de l'ammoniaque sur le charbon. (Scheele, Clouet et M. Langlois.)

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

connu sous les noms d'*acide cyanhydrique*, *hydrocyanique* ou *prussique*.

ACIDE CYANHYDRIQUE. HCy ou C²AzH.

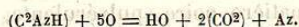
Équiv. = 337,50 ou 27.

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 — 13° le solidifie. Quand on accélère l'évaporation de l'acide cyanhydrique liquide, une partie se solidifie et cristallise.

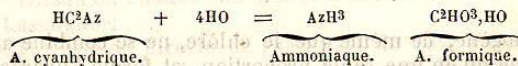
L'acide cyanhydrique est inflammable et brûle à la manière de l'alcool avec une flamme rouge-pourpre en se transformant en eau et en un mélange gazeux de 2 volumes d'acide carbonique et de 1 d'azote :



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 :



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.

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 arôme.

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: $\text{HgCy} + \text{HS} = \text{HgS} + \text{HCy}$. 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: $\text{HgCy} + \text{HCl} = \text{HgCl} + \text{HCy}$.

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 CYANOGENÈ 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 brome 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-

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 complètement 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, métalloïdes 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 MÉTALLOÏDES
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.....		I06
Eau	HO	— périodique.....	HO	107
Eau oxygénée.....	HO ²	— sulfureux.....	SO ²	
Protoxyde d'azote.....	AzO	— sulfurique.....	SO ³	
Deutoxyde d'azote.....	AzO ²	— hyposulfureux.....	S ² O ²	
Oxyde de phosphore.....	Ph ² O	— dithionique.....	S ² O ³	
Oxyde de carbone.....	CO	— trithionique.....	S ³ O ³	
Sesqui-oxyde de silicium.....	Si ² O ³	— tétrathionique.....	S ⁴ O ³	
		— pentathionique.....	S ⁵ O ³	
		— sélénieux.....	Se ² O ²	
		— sélénique.....	Se ³ O ³	
		— tellureux.....	Te ² O ²	
		— tellorique.....	Te ³ O ³	
		— phosphorique.....	Ph ³ O ³	
		— phosphoreux.....	Ph ³ O ²	
		— hypophosphoreux.....	Ph ³ O	
		— arsénieux.....	As ³ O ³	
		— arsénique.....	As ⁵ O ³	
		— carbonique.....	CO ²	
		— borique.....	B ³ O ³	
		— silicique.....	Si ³ O ³	

Composés hydrogénés.

1° NEUTRES :		Phosphure d'hydrogène solide...		Ph ² H
Phosphure d'hydrogène gazeux.....	PhH ³	Hydrogène arséné.....	AsH ³	
Phosphure d'hydrogène liquide.....	PhH ²	Hydrogène protocarboné.....	C ² H ⁴	
		Hydrogène bicarboné.....	C ⁴ H	