PELOUZE
&
E. FREMY
—
CHIMIE

1

QD31
P45
1878
v.1

ABRÉGÉ

DE CHIMIE

I

UANL
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

A LA MÊME LIBRAIRIE

Le métal à canon, par M. FREMY, membre de l'Institut. 1 vol. in-8°.

Traité de chimie générale, analytique, industrielle et agricole, par MM. PELOUZE et FREMY, membres de l'Institut. 3e édition, entièrement refondue avec nombreuses gravures dans le texte. 7 vol. gr. in-8°.

Notions générales de chimie, par MM. PELOUZE et FREMY, membres de l'Institut. 1 beau volume imprimé avec luxe, accompagné d'un atlas de 24 planches.

Sur la génération des ferments, par M. FREMY, membre de l'Institut. 1 vol. in-8°.

PARIS. — IMPRIMERIE DE E. MARTINET, RUE MIGNON, 2.

ABRÉGÉ DE CHIMIE

PAR MM.

J. PELOUZE & E. FREMY

MEMBRES DE L'INSTITUT

SEPTIÈME ÉDITION

ENTIÈREMENT REFONDUE ET AUGMENTÉE

PAR

M. E. FREMY

Membre de l'Institut
Professeur au Muséum d'Histoire naturelle
Professeur à l'École polytechnique

I

GÉNÉRALITÉS. — MÉTALLOÏDES

Avec 116 figures dans le texte

PARIS

G. MASSON, ÉDITEUR

LIBRAIRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

BOULEVARD SAINT-GERMAIN, EN FACE DE L'ÉCOLE DE MÉDECINE

M DCCC LXXVIII

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

QD31
P45
1878
V.1

PRÉFACE

La Chimie a fait dans ces dernières années des progrès si rapides, qu'il m'a paru indispensable, pour maintenir cet Abrégé à la hauteur de la science, de le refondre entièrement en donnant à la Chimie minérale une extension notable, et en présentant, dans un ordre nouveau, les corps organiques dont l'histoire a été considérablement augmentée.

Cet ouvrage, tout en restant élémentaire, peut être considéré comme le résumé des cours que je professe à l'École polytechnique et au Muséum d'histoire naturelle : il convient aux Élèves qui se préparent aux examens des Facultés et des Écoles du gouvernement, ou à ceux qui se livrent, dans nos laboratoires d'enseignement, à des munipulations chimiques.

Les industriels trouveront également dans cet ouvrage les notions théoriques qui leur sont utiles pour diriger leurs opérations.

Dans l'étude des substances organiques j'ai fait de nom-

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

breux emprunts à l'excellent traité de mon ami M. Cahours : j'ai même suivi l'ordre qu'il a adopté dans la classification des matières organiques, pour rapprocher autant que possible les deux enseignements que nous faisons l'un et l'autre à l'École polytechnique.

Pour la rédaction de cette édition, qui a pris réellement le caractère d'un ouvrage nouveau, j'ai eu recours à la collaboration, très-précieuse pour moi, de M. Urbain, répétiteur du Cours de chimie générale à l'École centrale : je le prie de recevoir ici l'expression de toute ma gratitude.

E. FREMY.

ABRÉGÉ
DE CHIMIE

NOTIONS PRÉLIMINAIRES

Lorsqu'on veut connaître la nature intime d'un corps, étudier ses propriétés, il faut le mettre en contact avec d'autres corps, ou bien faire agir sur lui certains agents, comme la chaleur, l'électricité. Or deux cas peuvent se présenter, que des exemples feront mieux saisir.

Si nous prenons une tige d'argent et que nous l'échauffions graduellement, il nous sera facile de constater qu'elle s'allonge et d'autant plus que la température à laquelle elle est soumise est plus élevée; mais, la laisse-t-on refroidir, elle reprend exactement sa longueur primitive. Si cependant la température à laquelle nous portons cette tige est suffisamment élevée, nous pourrons déterminer sa fusion; mais, encore dans ce cas, il suffit de couler le métal fondu dans un moule de forme convenable pour reproduire la tige primitive avec toutes ses propriétés. Les phénomènes auxquels nous venons de donner naissance et qui sont connus sous les noms de *dilatation* et de *fusion*, ont fait subir au corps des modifications tout à fait passagères, qui n'ont altéré en rien sa constitution : ce sont des *phénomènes physiques*.

Répétons maintenant la même expérience en nous servant, au lieu d'une tige d'argent, d'une tige de cuivre. Tout d'abord, sous l'action de la chaleur, nous constaterons, comme dans le cas précédent, une dilatation du métal; mais, dès que la température sera suffisamment élevée, d'autres modifications apparaîtront : la couleur rouge, caractéristique du cuivre, fera place à une teinte violette d'abord, puis noire. Si ensuite nous laissons la tige revenir à la température ambiante, nous verrons qu'elle ne reprend plus son aspect primitif; elle a perdu tout éclat métallique, *son poids a augmenté*. Il y a donc un changement profond et permanent, une altération essentielle de la substance; nous avons là un *phénomène chimique*.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN ®
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

breux emprunts à l'excellent traité de mon ami M. Cahours : j'ai même suivi l'ordre qu'il a adopté dans la classification des matières organiques, pour rapprocher autant que possible les deux enseignements que nous faisons l'un et l'autre à l'École polytechnique.

Pour la rédaction de cette édition, qui a pris réellement le caractère d'un ouvrage nouveau, j'ai eu recours à la collaboration, très-précieuse pour moi, de M. Urbain, répétiteur du Cours de chimie générale à l'École centrale : je le prie de recevoir ici l'expression de toute ma gratitude.

E. FREMY.

ABRÉGÉ
DE CHIMIE

NOTIONS PRÉLIMINAIRES

Lorsqu'on veut connaître la nature intime d'un corps, étudier ses propriétés, il faut le mettre en contact avec d'autres corps, ou bien faire agir sur lui certains agents, comme la chaleur, l'électricité. Or deux cas peuvent se présenter, que des exemples feront mieux saisir.

Si nous prenons une tige d'argent et que nous l'échauffions graduellement, il nous sera facile de constater qu'elle s'allonge et d'autant plus que la température à laquelle elle est soumise est plus élevée; mais, la laisse-t-on refroidir, elle reprend exactement sa longueur primitive. Si cependant la température à laquelle nous portons cette tige est suffisamment élevée, nous pourrons déterminer sa fusion; mais, encore dans ce cas, il suffit de couler le métal fondu dans un moule de forme convenable pour reproduire la tige primitive avec toutes ses propriétés. Les phénomènes auxquels nous venons de donner naissance et qui sont connus sous les noms de *dilatation* et de *fusion*, ont fait subir au corps des modifications tout à fait passagères, qui n'ont altéré en rien sa constitution : ce sont des *phénomènes physiques*.

Répétons maintenant la même expérience en nous servant, au lieu d'une tige d'argent, d'une tige de cuivre. Tout d'abord, sous l'action de la chaleur, nous constaterons, comme dans le cas précédent, une dilatation du métal; mais, dès que la température sera suffisamment élevée, d'autres modifications apparaîtront : la couleur rouge, caractéristique du cuivre, fera place à une teinte violette d'abord, puis noire. Si ensuite nous laissons la tige revenir à la température ambiante, nous verrons qu'elle ne reprend plus son aspect primitif; elle a perdu tout éclat métallique, *son poids a augmenté*. Il y a donc un changement profond et permanent, une altération essentielle de la substance; nous avons là un *phénomène chimique*.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN ®
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Ainsi, tandis que *la physique* étudie les phénomènes qui n'apportent aux corps en expériences que des modifications passagères, *la chimie* étudie ceux qui amènent dans la constitution de ces corps des altérations profondes, altérations qui sont caractérisées par les combinaisons ou les décompositions qui se sont produites.

Très-souvent, nous observons concurremment ces deux genres de phénomènes; c'est le cas qui s'est présenté dans le dernier exemple que nous avons choisi. Il est, par suite, difficile de séparer complétement ces deux sciences, qui doivent, au contraire, se prêter un mutuel appui. On voit donc que *la chimie*, qui comme science descriptive vient se placer à côté de l'*histoire naturelle*, exige la connaissance de la *physique* et de la *mécanique* pour l'étude des forces qui sont en jeu dans les réactions chimiques.

La nature de ces forces est encore peu connue; mais l'observation a permis de saisir certaines conditions nécessaires à leur manifestation. Ainsi, pour que deux corps puissent réagir l'un sur l'autre, il faut qu'il y ait contact intime des deux substances : mettons sur le porte-objet du microscope une goutte d'acide sulfurique et une goutte de dissolution de baryte; quelque rapprochés que soient ces deux réactifs, tant que l'intervalle qui les sépare sera sensible, nous n'observerons aucune action; mais vient-on à les réunir, immédiatement il y a combinaison, formation d'un précipité blanc de sulfate de baryte.

On peut expliquer de la même manière pourquoi les corps n'agissent pas en général lorsqu'on les met en présence à l'état solide; il n'y a pas contact assez intime : ainsi, mélangeons de l'acide tartrique et du bicarbonate de soude, secs et pulvérisés, il est facile de constater qu'il ne se produit aucune action; mais, si nous ajoutons de l'eau, aussitôt une effervescence très-vive se manifeste, et il se dégage en abondance du gaz acide carbonique.

C'est ce qu'exprimaient les anciens chimistes en disant : *Corpora non agunt nisi soluta.*

Corps simples. — Corps composés. — Lorsqu'on soumet les différents corps que nous offre la nature à l'action des agents physiques, ou bien qu'on les place en présence les uns des autres, comme nous en avons déjà indiqué quelques exemples, on reconnaît bientôt que ces corps peuvent être divisés en deux classes : les *corps simples* et les *corps composés*.

Un *corps simple* est un corps dont on n'a pu jusqu'à présent retirer qu'une seule et même substance, en employant tous les moyens dont la science dispose, comme l'action de la chaleur, de l'électricité, etc. Ainsi le soufre est regardé comme un corps simple, parce que, de quelque manière qu'on le traite, on n'obtient jamais qu'un corps présentant les mêmes propriétés chimiques.

On voit que cette division n'a rien d'absolu, et qu'un corps actuellement considéré comme simple pourra plus tard être décomposé par des moyens d'investigation autres que ceux que nous possédons aujourd'hui. Elle a varié avec les progrès de la chimie : du temps de Lavoisier, la potasse, la soude étaient regardées comme des corps simples.

Un *corps composé* est celui dont on sépare plusieurs substances douées de propriétés différentes. Si l'on chauffe de l'oxyde de mercure, on en retire de l'oxygène et du mercure; l'oxyde de mercure est donc un corps composé.

La décomposition de l'oxyde de mercure par la chaleur est une des expériences qui prouvent qu'il existe des corps simples et des corps composés. On pourrait en citer un grand nombre d'autres, notamment les préparations diverses des corps qu'on étudiera dans la suite; certains corps composés se dédoublent en deux corps simples, comme l'oxyde de mercure, ou en deux corps composés, ou encore en un corps simple et un corps composé.

On détermine la composition d'un corps en le décomposant, c'est-à-dire en en faisant l'*analyse;* ou bien en combinant les corps simples qui entrent dans sa constitution, c'est-à-dire en opérant par *synthèse*.

Diverses propriétés des corps. — Pour caractériser les corps nombreux que nous aurons à étudier, il faut en déterminer les propriétés. On peut distinguer les propriétés *physiques*, *chimiques* et *organoleptiques* d'un corps.

Parmi les *propriétés physiques*, citons : la *densité*, la CHALEUR SPÉCIFIQUE, la FORME CRISTALLINE, la *solubilité*, le POINT DE FUSION, le *point d'ébullition*, la *dureté*, l'*éclat*, etc.

Les *propriétés chimiques* d'un corps, nous l'avons déjà vu, sont définies par les modifications essentielles qu'il éprouve sous l'influence des autres corps : pour déterminer les propriétés chimiques du fer, par exemple, on étudiera l'action sur ce métal de l'oxygène, du chlore, du soufre, des acides, etc.

Les *propriétés organoleptiques* se réduisent aux impressions que le corps exerce sur les organes du goût, de l'odorat et du toucher; ainsi, on indique par comparaison la saveur et l'odeur du corps; on dit que le corps est rude au toucher, gras au toucher, etc., etc.

M. Chevreul a particulièrement appelé l'attention des chimistes sur ce troisième ordre de propriétés qu'il a si justement séparé des propriétés physiques et chimiques.

Constitution des corps. — L'expérience de chaque jour nous apprend que les corps peuvent être amenés à un état de ténuité extrême; mais cette divisibilité de la matière a-t-elle une limite? Cette question, qui a été longtemps agitée, paraît aujourd'hui résolue. Les lois qui président aux combinaisons chimiques nous conduisent à admettre l'existence de particules, insécables par

tous les moyens mécaniques ou chimiques, auxquelles on donne le nom d'*atomes*, ces atomes eux-mêmes pouvant se grouper pour constituer les *molécules* des différents corps.

La constitution d'une molécule variera par suite avec la nature du corps dont elle fait partie : ainsi la molécule d'un corps simple sera formée d'atomes identiques, tandis que la molécule d'un corps composé contiendra autant d'atomes de différentes natures que l'on distingue d'éléments dans le corps composé. Une molécule d'oxyde de mercure, par exemple, sera formée d'atomes d'oxygène et d'atomes de mercure, toutes les molécules d'oxyde de mercure étant d'ailleurs semblables entre elles

De plus, pour expliquer la compressibilité des corps et leur dilatation sous l'influence de la chaleur, on a été conduit à les considérer comme formés de la réunion de ces molécules, maintenues à distance les unes des autres, en laissant entre elles des intervalles très-grands par rapport à leurs dimensions.

Différents états des corps. — Sous l'action de la chaleur, les molécules s'écartent; de solides, les corps deviennent liquides, puis gazeux. De là, les trois états de la matière : l'état *solide*, *liquide* 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.

Cohésion. — Affinité. — On admet assez généralement que la force qui s'oppose à l'écartement des différentes molécules d'un corps est différente de celle qui détermine l'union des atomes

hétérogènes pour constituer la molécule d'un corps composé. A la première on a donné le nom de *cohésion*, réservant à la seconde celui d'*affinité*.

Ainsi, on dira que la cohésion est grande dans les corps solides, faible dans les liquides et nulle ou très-faible dans les corps gazeux. Ces derniers, en effet, tendent à occuper tout l'espace qui leur est offert, en vertu de cette propriété que l'on appelle la *force élastique* des gaz. On dira, d'autre part, que deux corps ont une grande affinité, lorsqu'en se combinant ils dégageront une grande quantité de chaleur.

Nous avons vu que la chaleur a pour effet de diminuer la cohésion. Généralement, cet agent exalte l'affinité; toutefois une chaleur trop intense peut l'anéantir : ainsi, l'oxyde de mercure, qui prend naissance à la température d'ébullition du mercure, se décompose à une température un peu supérieure. De même, l'oxygène et l'hydrogène se combinent au rouge pour former de l'eau, et l'eau est décomposée en ses éléments à 1100°.

Quant à l'électrité, son action peut être comparée à celle de la chaleur; tantôt elle produit la combinaison des corps, tantôt elle les décompose.

Combinaison, mélange. — Quand deux corps sont mis en présence, il n'y a pas toujours union des deux substances et formation d'un corps composé, mais il sera toujours facile de reconnaître s'il y a eu *combinaison* ou simplement *mélange*. En effet, une combinaison est généralement accompagnée d'un dégagement de chaleur plus ou moins intense. Ainsi, lorsqu'on chauffe dans un ballon de la tournure de cuivre avec de la fleur de soufre, dès que la température a atteint le point de fusion de cette dernière substance, les deux corps se combinent, et en même temps on observe un vif dégagement de chaleur et de lumière. C'est même le calorique développé dans la combinaison du carbone et de l'hydrogène avec l'oxygène que nous utilisons pour le chauffage de nos habitations.

Dans certaines combinaisons cependant, la production de chaleur n'est pas sensible, mais alors, à l'aide d'un galvanomètre ou d'un électromètre, nous pourrons constater un dégagement d'électricité.

En outre, la *combinaison chimique* est toujours caractérisée par une modification profonde des propriétés des corps qui s'unissent, par le changement de leur odeur, de leur couleur, de leur saveur, etc., enfin par l'homogénéité complète du produit de la combinaison.

Dans le *mélange*, au contraire, les corps n'éprouvent pas de modification sensible; il n'y a ni production de chaleur, ni dégagement de lumière. Si le mélange est formé de matières solides, on y distingue des particules différentes au moyen du microscope,

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN ® DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

ou même à l'œil nu; et à l'aide de procédés mécaniques tels que l'agitation dans un liquide et la décantation rapide de ce liquide, ou par l'emploi de certains dissolvants, on peut toujours opérer la séparation des différentes substances qui constituent le mélange.

Ajoutons qu'en général les combinaisons résultent de l'union de corps tout à fait dissemblables, tandis que les corps de même nature, de propriétés analogues, donnent des mélanges.

Nous venons de voir que la plupart des combinaisons sont accompagnées d'un dégagement de chaleur, il en résulte que si nous voulons décomposer les corps auxquels nous avons ainsi donné naissance, nous devrons leur restituer la chaleur qui a été émise au moment de leur formation. Aussi, une température suffisamment élevée détruit-elle la plupart des corps composés.

Dans quelques combinaisons on constate cependant une absorption de chaleur; on peut en conclure que les composés formés de cette manière devront en dégager au moment de leur destruction. On a donné le nom de *corps explosifs* aux substances qui sont dans ce cas : tels sont les azotates, par exemple, dont l'emploi se trouve ainsi justifié dans les armes à feu : la décomposition de la poudre, déterminée par l'amorce en un point de la charge, développera assez de chaleur pour que cette décomposition marche de proche en proche dans toute la masse, et cela instantanément.

Loi de Berthollet. — On peut se demander s'il est possible de prévoir quand il y aura réaction chimique entre deux composés que nous mettrons en présence, ou quand ils resteront simplement à l'état de mélange; comme nous allons voir, il est beaucoup de cas où le résultat n'est pas douteux.

L'expérience montre en effet que *les deux substances réagiront, si par l'échange de leurs éléments il peut se former un corps moins soluble ou plus volatil que les composés primitifs.*

Prenons un exemple : nous avons déjà parlé de l'action de l'acide tartrique sur le bicarbonate de soude, qui donne naissance à un vif dégagement d'acide carbonique. Cette réaction pouvait être prévue; car l'acide carbonique est un gaz, il est donc incomparablement plus volatil que l'acide tartrique, acide fixe, donc il devra être déplacé par ce dernier, qui, prenant sa place, s'unira à la soude.

Nous aurons à chaque instant l'occasion de vérifier cette règle, connue sous le nom de *Loi de Berthollet*, qui est en chimie d'une importance capitale, puisqu'elle nous permet de préjuger les réactions qui devront se produire et par suite sera notre guide pour la préparation des différents corps que nous aurons à étudier.

Inaltérabilité de la matière et de la force. — Certains phénomènes qui se produisent tous les jours sous nos yeux, observés superficiellement, pourraient conduire à cette conclusion, que la matière et la force naissent et s'anéantissent sans cesse dans la nature. Ainsi lorsque nous chauffons du cuivre, comme nous l'indiquions plus haut, nous voyons ce métal se couvrir d'un enduit noir et augmenter de poids; le charbon qui brûle dans un fourneau disparaît complétement. D'autre part, nous savons communiquer une vitesse considérable à un projectile en utilisant la combustion de la poudre, et nous pouvons arrêter instantanément ce mouvement en dirigeant le projectile contre un obstacle présentant une résistance suffisante.

Mais, si nous examinons de plus près ce qui se passe dans ces diverses circonstances, il sera facile de nous convaincre qu'il n'y a là ni gain ni perte de matière, ni gain ni perte de force.

En effet, quand du cuivre est porté à une température élevée, la matière noire dont se recouvre est de l'oxyde de cuivre, résultant de l'union du métal avec un des éléments de l'air, l'oxygène. Quand le charbon brûle, il s'unit à ce même oxygène, pour donner naissance à un gaz incolore, l'acide carbonique, qui se répand dans l'atmosphère.

C'est Lavoisier qui le premier a constaté cette indestructibilité de la matière, et qui, en introduisant la balance dans l'étude des phénomènes chimiques, a montré que *le poids d'un composé est toujours égal à la somme des poids des composants*, loi fondamentale qui peut encore être formulée ainsi : *rien ne se perd, rien ne se crée dans les réactions chimiques.*

Le principe de l'inaltérabilité de la force repose sur des expériences plus récentes. De nombreuses observations ont montré que le mouvement, la chaleur, l'électricité ne sont que des manifestations différentes d'une même force, que dans une machine à vapeur, par exemple, il existe un rapport constant entre la quantité de travail produit et la quantité de chaleur disparue, rapport que l'on nomme l'*équivalent mécanique de la chaleur*.

Or, dans l'exemple que nous avons choisi, c'est une partie de la chaleur dégagée par la combustion de la poudre qui a été consommée pour donner au projectile la vitesse qui l'anime; de même, s'il est arrêté par un obstacle, ce projectile s'échauffe instantanément : son mouvement ne s'est pas annihilé, il s'est converti en chaleur.

C'est en vertu de la même transformation de la force, que l'on peut déterminer la fusion du plomb, en frappant sur un fragment de ce métal placé sur une enclume.

Ces considérations permettent d'expliquer les phénomènes calorifiques qui accompagnent généralement les combinaisons : ils sont la conséquence du travail intérieur produit, le volume du composé formé étant rarement égal à la somme des volumes des composants.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN © DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

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 *brome*, l'odeur fétide de ce corps.

On divise ordinairement 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.
Brome.	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.
Cæsium.	Iridium.	Platine.	Tungstène.
Calcium.	Lanthane.	Plomb.	Uranium.
Cérium.	Lithium.	Potassium.	Vanadium.
Chrôme.	Magnésium.	Rhodium.	Yttrium.
Cobalt.	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 la nature des éléments qui entrent dans leur constitution. De la sorte, les substances qui jouissent de propriétés analogues portent des noms semblables.

Au moment où fut établie cette nomenclature, en 1787, le rôle de l'oxygène dans la combustion et la respiration venait d'être découvert; l'importance toute particulière que semblait dès lors présenter ce gaz fit adopter pour ses composés une nomenclature spéciale. Nous devrons donc examiner séparément les règles qui servent à dénommer les *composés oxygénés* et celles qui s'appliquent aux composés ne contenant pas d'oxygène.

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

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

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* (sous) 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 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'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 ;
Sesquioxyde de manganèse, de fer, de chrome ;
Bioxyde 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 3/2, 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 porportions de base relativement à celle qui entre dans le sel neutre seront 3/2, 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 *brome*, 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, brome, etc., d'après la convention généralement adoptée dans la nomenclature.

COMPOSÉS BINAIRES NON ACIDES.

Lorsqu'un métalloïde se combine avec un métal, on nomme la combinaison qui en résulte 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*.

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 1/3/2, 2, 3, 4, 5, on dira : *protosulfure, sesquisulfure, bisulfure, trisulfure, quadrisulfure, pentasulfure de potassium*.

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.

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 en donnant la terminaison *ure* au corps électro-négatif, c'est-à-dire à celui qui se porte au pôle positif de la pile, quand on soumet le composé à l'action d'un courant électrique. Exemple : *sulfure d'arsenic*, *chlorure de phosphore*, etc.

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 phosphoré*, *arsénié*, *carboné*, au lieu de : *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 patassium, 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*.

NOTATION CHIMIQUE

Berzelius a eu le premier l'idée de représenter par des symboles les corps simples et composés. Les corps simples sont désignés par une lettre majuscule qui est en général la première de leur nom, ou par cette lettre suivie d'une minuscule, lorsque les noms de plusieurs corps commencent par la même lettre. Ainsi l'oxygène est représenté par O, l'hydrogène par H, le soufre par S, le carbone par C, le chlore par Cl, le calcium par Ca, etc.

Ces symboles expriment en même temps un poids déterminé du corps, qu'on appelle son équivalent, et dont nous donnerons bientôt la signification.

Pour représenter les corps composés, on écrit les uns à côté des autres les symboles des corps qui les constituent, en plaçant le premier le corps électro-positif. On remarquera que dans la nomenclature parlée, on suit précisément l'ordre inverse, et que c'est le corps électro-négatif que l'on énonce tout d'abord : le protoxyde de fer, par exemple, aura pour formule FeO, l'eau (protoxyde d'hydrogène) sera représentée par HO.

Si un corps simple peut s'unir avec un autre en plusieurs proportions, on écrit ces divers composés en plaçant les chiffres qui expriment ces proportions à la droite du symbole du premier corps, à la manière des exposants algébriques.

AzO	indique le	premier	degré	d'oxydation	de	l'azote
AzO^2	—	un composé	2	fois plus	oxygéné	que le premier.
AzO^3	—	—	3	—	—	—
AzO^4	—	—	4	—	—	—
AzO^5	—	—	5	—	—	—

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.

La potasse, en se combinant à une proportion double d'acide sulfurique, donne naissance à un autre composé, le bisulfate de potasse. On écrira ce nouveau corps en plaçant le coefficient 2 à la gauche du symbole de l'acide sulfurique : $KO,2SO^3$.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN ® DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Lorsqu'on veut indiquer que des corps sont mis en présence, ou qu'ils résultent d'une réaction, on sépare les formules de ces corps par le signe +. Ainsi $Cu+S,Zn+SO^3HO$ indiquent que l'on a mis en présence du cuivre et du soufre, du zinc et de l'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 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 108 parties d'oxyde de mercure donnent en se décomposant 100 parties de mercure et 8 parties d'oxygène : en effet, on trouve dans la table des équivalents : $Hg = 100$ et $O = 8$.

La formule $KO,ClO^5 = O^5 + KCl$, représentant la décomposition du chlorate de potasse par la chaleur, indique que : 122,5 parties de chlorate de potasse donnent en se décomposant 48 p. d'oxygène et 74,5 p. de chlorure de potassium. En se reportant à la table des équivalents, on trouve en effet que :

$$KO,ClO^5 = \begin{cases} 39,0 = K \\ 8,0 = O \\ 35,5 = Cl \\ 40,0 = O^5 \\ \hline 122,5 \end{cases}$$

et que :

$$O^5 = 48 \text{ et } KCl = \begin{cases} 39,0 = K \\ 35,5 = Cl \\ \hline 74,5 \end{cases}$$

THÉORIE DES ÉQUIVALENTS. — LOIS DES COMBINAISONS

LOI DE WENZEL.

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 40, et former ainsi des sels neutres aux réactifs colorés, on trouve qu'il faut employer des quantités de bases exprimées par les nombres suivants :

28 de chaux;
20 de magnésie;
31 de soude;
47 de potasse;
76,5 de baryte;
111,5 d'oxyde de plomb, etc.

D'un autre côté, en déterminant les poids des divers acides qui peuvent saturer la quantité de chaux indiquée par le tableau ci-dessus, c'est-à-dire 28, on trouve :

54 d'acide azotique;
32 d'acide sulfureux;
40 d'acide sulfurique;
72 d'acide hyposulfurique;
22 d'acide carbonique;
75,5 d'acide chlorique;
91,5 d'acide perchlorique, etc.

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

Telle est l'observation par laquelle Wenzel est arrivé à démontrer 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'acides 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

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN ® DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Lorsqu'on veut indiquer que des corps sont mis en présence, ou qu'ils résultent d'une réaction, on sépare les formules de ces corps par le signe +. Ainsi $Cu+S,Zn+SO^3HO$ indiquent que l'on a mis en présence du cuivre et du soufre, du zinc et de l'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 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 108 parties d'oxyde de mercure donnent en se décomposant 100 parties de mercure et 8 parties d'oxygène : en effet, on trouve dans la table des équivalents : $Hg = 100$ et $O = 8$.

La formule $KO,ClO^5 = O^5 + KCl$, représentant la décomposition du chlorate de potasse par la chaleur, indique que : 122,5 parties de chlorate de potasse donnent en se décomposant 48 p. d'oxygène et 74,5 p. de chlorure de potassium. En se reportant à la table des équivalents, on trouve en effet que :

$$KO,ClO^5 = \begin{cases} 39,0 = K \\ 8,0 = O \\ 35,5 = Cl \\ 40,0 = O^5 \\ \hline 122,5 \end{cases}$$

et que :

$$O^5 = 48 \text{ et } KCl = \begin{cases} 39,0 = K \\ 35,5 = Cl \\ \hline 74,5 \end{cases}$$

THÉORIE DES ÉQUIVALENTS. — LOIS DES COMBINAISONS

LOI DE WENZEL.

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 40, et former ainsi des sels neutres aux réactifs colorés, on trouve qu'il faut employer des quantités de bases exprimées par les nombres suivants :

28 de chaux;
20 de magnésie;
31 de soude;
47 de potasse;
76,5 de baryte;
111,5 d'oxyde de plomb, etc.

D'un autre côté, en déterminant les poids des divers acides qui peuvent saturer la quantité de chaux indiquée par le tableau ci-dessus, c'est-à-dire 28, on trouve :

54 d'acide azotique;
32 d'acide sulfureux;
40 d'acide sulfurique;
72 d'acide hyposulfurique;
22 d'acide carbonique;
75,5 d'acide chlorique;
91,5 d'acide perchlorique, etc.

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

Telle est l'observation par laquelle Wenzel est arrivé à démontrer 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'acides 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

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN ® DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

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.

Q, Q′, Q″ sont donc des quantités d'acides *équivalentes* par rapport au poids P de l'une de ces bases, de même que les poids P, P′, P″, des différentes bases sont *équivalents* eu égard au poids Q de l'un de ces acides. 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, 28 parties de chaux *équivalent* à 20 parties de magnésie et à 76,6 parties de baryte, etc.; et, de l'autre, 40 parties d'acide sulfurique *équivalent* à 54 parties d'acide azotique, à 22 parties d'acide carbonique, à 75,5 parties d'acide chlorique; c'est-à-dire que, dans une combinaison saline, et sans changer la neutralité du sel, 28 parties de chaux peuvent être remplacées par 20 parties de magnésie, 76,6 de baryte, comme aussi 40 parties d'acide sulfurique peuvent être remplacées par 54 parties d'acide azotique, 22 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 rapports entre les quantités d'acides qui saturent une quantité déterminée d'une même base, sont les mêmes pour toutes les bases.

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 :

54 d'acide azotique + 76,6 de baryte = 130,6 d'azotate de baryte;
40 d'acide sulfuriq. + 31 de soude = 71 de sulfate de soude.

Puisque 54 et 40 représentent les quantités d'acides azotique et sulfurique qui peuvent former des sels neutres avec 76,6 de baryte, et que 40 d'acide sulfurique neutralisent 31 de soude, 54 parties d'acide azotique neutraliseront nécessairement la même quantité de soude, c'est-à-dire 31. 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 8 le poids de l'oxygène contenu dans l'oxyde d'argent, l'expérience prouve que le poids du sel est représenté par 156 et celui de l'acide par 40 :

$$\underbrace{40}_{\text{Acide sulfurique.}} + \underbrace{8}_{\text{Oxygène.}} + \underbrace{108}_{\text{Argent.}} = \underbrace{156}_{\text{Sulfate d'argent.}}$$

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, à l'état 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 :

$$\underbrace{\underbrace{40}_{\text{Acide sulfurique.}} + \underbrace{8}_{\text{Oxygène.}} + \underbrace{108}_{\text{Argent.}}}_{\text{Sulfate d'argent.}} + \underbrace{31,7}_{\text{Cuivre.}} = \underbrace{108}_{\text{Argent.}} + \underbrace{40 + 8 + 31,7}_{\text{Sulfate de cuivre.}}$$

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 8 à 40.

Dans la réaction précédente, 108 parties d'argent ont été remplacées par 31,7 de cuivre; c'est un nombre qu'on peut déterminer

en pesant la lame de cuivre avant et après l'expérience. Il s'est donc formé :

$$40 + 8 + 31{,}7 = 79{,}7 \text{ de sulfate de cuivre.}$$

Lorsqu'on introduit dans le sulfate de 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 40 + 8 + Cd. On constate dans ce nouveau sel le même rapport de 8 à 40 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 55,7, on peut représenter le nouveau sel par

$$40 + 8 + 55{,}7 = 103{,}7 \text{ de sulfate de cadmium.}$$

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 :

$$\underbrace{40 + 8 + \overbrace{55{,}7}^{\text{Cadmium.}}}_{\text{Sulfate de cadmium.}} + \overbrace{33{,}5}^{\text{Zinc.}} = \overbrace{55{,}7}^{\text{Cadmium.}} + \underbrace{40 + 8 + 33{,}5}_{\text{Sulfate de zinc.}}$$

Dans le sulfate de zinc, le rapport de 8 à 40 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 108, 31,7, 55,7, 33,5.

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 8 à 54.

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 :

40 + 8 + M = un sulfate neutre ;
54 + 8 + M = un azotate neutre ;
22 + 8 + M = un carbonate neutre ;
36 + 8 + M = un oxalate neutre ;
75,5 + 8 + M = un chlorate neutre ;
91,5 + 8 + M = un perchlorate neutre ;
167 + 8 + 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 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 périodates	1 : 7
Dans les bromates	1 : 5
Dans les acétates	1 :
Dans les azotites	1 : 3

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN ® DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

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 $\bar{F}e$ 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 $\dot{S}$, $\bar{\dot{F}}e$, $\ddot{\dot{S}}$... 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 divers composés formés par ces deux corps seront exprimés par A + B, 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 bioxyde d'azote;
2 vol. d'azote et 4 vol. d'oxygène = 4 vol. d'acide hypoazotique;
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 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 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.

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 ma-

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN ® DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

nière 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 contenus dans cet oxyde.

L'alumine est isomorphe avec le sesquioxyde 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 de 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 chrome, 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 chrome, est la même. Si donc on connait 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 entend 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.

La notion des *équivalents chimiques* découle naturellement des lois des combinaisons que nous venons de résumer. Si, comme nous l'avons déjà fait remarquer à propos de la loi de Wenzel, 40 d'acide sulfurique se sont substitués à 54 d'acide nitrique dans un nitrate, pour donner un sulfate, les 40 d'acide sulfurique sont l'équivalent de 54 d'acide nitrique, car on a toujours un sel neutre, l'acide seul a changé. Si, dans les expériences de Richter, 31,7 de cuivre ont remplacé 108 d'argent dans le sulfate d'argent pour former du sulfate de cuivre, il en résulte que 31,7 de cuivre équivalent à 108 d'argent ; de même 55,7 de cadmium, 33,5 de zinc équivalent à 108 d'argent. Si on avait mis ce zinc en présence de l'acide sulfurique hydraté, on eût observé que ces 33,5 parties de zinc déplaçaient 1 partie d'hydrogène. Or ce poids 1 d'hydrogène était uni à 8 d'oxygène dans l'eau de l'acide sulfurique comme les métaux précédents étaient unis à 8 d'oxygène dans la constitution des sulfates correspondants.

Les nombres qui expriment ces rapports sont appelés *nombres proportionnels*. Pour passer de ces rapports aux nombres déterminés, que nous connaissons sous le nom d'*équivalents*, il suffit de les rattacher à la même unité.

Cette unité conventionnelle a d'abord été 100 d'oxygène, mais elle a l'inconvénient de conduire à des nombres très-élevés pour les équivalents des différents corps. On a généralement adopté aujourd'hui 1 d'hydrogène, cette substance étant celle qui possède le poids spécifique le plus faible. Les nombres qui représenteront les équivalents seront dans ce système douze fois et demi moins forts que dans le précédent, car 12,50 est l'équivalent de l'hydrogène par rapport à 100 d'oxygène ; mais il ne faut pas oublier que si les nombres sont changés, le rapport entre ces nombres reste le même, et si l'on veut passer de l'équivalent d'un corps rapporté à 100 d'oxygène à son équivalent rapporté à 1 d'hydrogène, il suffit de le diviser par l'équivalent de l'hydrogène rapporté à 100 d'oxygène, c'est-à-dire par 12,50.

Equivalents en volumes. — En s'appuyant sur la loi de Gay-Lussac précédemment énoncée, on peut déterminer les volumes relatifs des gaz ou des vapeurs qui peuvent se combiner ou se remplacer, c'est-à-dire leurs *équivalents en volumes*. Ainsi nous avons vu que 2 volumes d'hydrogène et 1 volume d'oxygène s'unissent pour former 2 volumes de vapeur d'eau ; on en conclura que l'équivalent en volume de l'hydrogène est 2 volumes, et celui de l'oxygène 1 volume. De même 1 volume d'oxygène se combinant à 2 volumes d'azote pour former 2 volumes de protoxyde d'azote, et à 2 volumes de chlore pour former 2 volumes d'acide hypochloreux, les équivalents en volumes de l'azote et du chlore seront deux volumes.

La comparaison des équivalents en volumes et des équivalents en poids des différents corps conduit à des considérations remarquables au sujet de leurs densités. En effet, la densité de l'azote doit être 14 fois plus grande que celle de l'hydrogène, puisque l'azote pèse 14 fois plus que l'hydrogène sous le même volume; mais la densité de l'oxygène sera 16 fois celle de l'hydrogène, puisqu'il pèse 8 fois plus que ce dernier gaz sous un volume 2 fois plus petit.

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

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	Bioxyde d'argent.
Arsenic	As.	AsO^3	Acide arsénieux.
		AsO^5	Acide arsénique.
Azote	Az.	AzO	Protoxyde d'azote.
		AzO^2	Bioxyde d'azote.
		AzO^3	Acide azoteux.
		AzO^4	Acide hypoazotique.
		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 bismutique.
Bore	B.	BO^3	Acide borique.
Brome	Br.	BrO	Acide hypobromeux.
		BrO^5	Acide bromique.
Cadmium	Cd.	CdO	Oxyde de cadmium.
Cæsium	Cs.	CsO	Oxyde de cæsium.
Calcium	Ca.	CaO	Chaux.
		CaO^2	Bioxyde de calcium
Carbone	C.	CO	Oxyde de carbone.
		CO^2	Acide carbonique.
Cérium	Ce.	CeO	Protoxyde de cérium.
		Ce^2O^3	Sesquioxyde 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.
Chrome	Cr.	CrO	Protoxyde de chrome.
		Cr^3O^4	Deutoxyde de chrome,
		Cr^2O^3	Sesquioxyde de chrome.
		CrO^2	Bi-oxyde de chrome.
		CrO^3	Acide chromique.
		Cr^2O^7	Acide perchromique.

Cobalt	Cb.	CbO	Protoxyde de cobalt.
		Cb^2O^3	Sesquioxyde de cobalt.
		Cb^3O^5	Acide cobaltique.
Columbium ou tantale	Ta.	Ta^2O^3 (?)	Oxyde de tantale.
		TaO^2	Acide tantalique.
Cuivre	Cu.	Cu^2O	Protoxyde de cuivre.
		CuO	Bioxyde de cuivre.
		CuO^2	Peroxyde de cuivre.
		—	Acide cuivrique.
Didyme	Di.	—	—
Erbium	Er.	—	—
Étain	Sn.	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	Bioxyde 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	Sesquioxyde d'iridium.
		IrO^2	Bioxyde 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	Sesquioxyde de manganèse.
		MnO^2	Bioxyde 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	Bioxyde de molybdène.
		MbO^3	Acide molybdique.
Nickel	Ni.	NiO	Protoxyde de nickel.
		Ni^2O^3	Sesquioxyde 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.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN ® DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Osmium	Os.	OsO	Protoxyde d'osmium.
		Os^2O^3	Sesquioxyde d'osmium.
		OsO^2	Bioxyde d'osmium.
		OsO^3	Acide osmieux.
		OsO^4	Acide osmique.
Palladium	Pd.	Pd^2O	Sous-oxyde de palladium.
		PdO	Protoxyde de palladium.
		PdO^2	Bioxyde de palladium.
Phosphore	Ph.	PhO	Acide hypophosphoreux.
		PhO^3	Acide phosphoreux.
		PhO^5	Acide phosphorique.
Platine	Pt.	PtO	Protoxyde de platine.
		PtO^2	Bioxyde de platine.
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	Sesquioxyde de rhodium.
		RhO^2	Bioxyde de rhodium.
		RhO^3	Acide rhodique.
Rubidium	Rb.	RbO	Oxyde de rubidium.
Ruthénium	Ru.	RuO	Protoxyde de ruthénium.
		Ru^2O^3	Sesquioxyde de ruthénium
		RuO^2	Bioxyde 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	Sesquioxyde 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	Bioxyde 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	Sesquioxyde 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	Bioxyde 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

MÉTALLOÏDES.

		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	1000	80
Carbone	C	75	6
Chlore	Cl	443,2	35,50
Fluor	Fl	237,5	19
Hydrogène	H	12,5	1
Iode	I	1586,2	127
Oxygène	O	100	8
Phosphore	Ph	387,5	31
Sélénium	Se	495,3	39,6
Silicium	Si	266,7	21,34
Soufre	S	200	16
Tellure	Te	801,76	64,14

MÉTAUX.

Aluminium	Al	171	13,68
Antimoine	Sb	751	60,97
Argent	Ag	1350	108
Baryum	Ba	858	68,64
Bismuth	Bi	1330,4	106,43
Cadmium	Cd	696,8	55,74
Cæsium	Cs	1550	123,34
Calcium	Ca	250	20
Cérium	Ce	590,8	47,26
Chrome	Cr	328,5	26,28
Cobalt	Co	369	29,52
Cuivre	Cu	396,6	31,73
Didyme	Di	»	»
Erbium	Er	»	»
Etain	Sn	737,5	59
Fer	Fe	350	28
Glucinium	Gl	87,1	6,96

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

		Par rapport à l'oxygène = 100	Par rapport à l'hydrogène = 1
Iridium	Ir	1233,1	98,57
Lanthane	La	588,30	47,06
Lithium	Li	80,33	6,43
Magnésium	Mg	150	12
Manganèse	Mn	344,7	27,57
Mercure	Hg	1250	100
Molybdène	Mo	575,83	46,07
Nickel	Ni	369,75	29,58
Niobium		»	»
Or	Au	1229,16	98,33
Osmium	Os	1242,62	99,41
Palladium	Pd	665,47	53,24
Pélopium	Pe	»	»
Platine	Pt	1232	98,57
Plomb	Pb	1294,5	103,56
Potassium	K	488,93	39,11
Rhodium	Rh	651,96	52,16
Rubidium	Rb	1067	85,36
Ruthénium	Ru	651,96	52,16
Sélénium	Se	495,28	39,62
Silicium	Si	266,74	21,34
Sodium	Na	287,5	23,00
Strontium	St	548	43,84
Tantale	Ta	1331,25	106,5
Tellure	Te	801,76	64,14
Terbium	Te	»	»
Thallium	Tl	1300	104
Thorium	Th	743,9	59,50
Titane	Ti	314,7	25,18
Tungstène	W	1150,78	92,06
Uranium	Ur	750	60,00
Vanadium	Vn	855,8	68,47
Yttrium	Y	402,3	32,18
Zinc	Zn	406,5	33,52
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.



Fig. 1.

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 spontané-

		Par rapport à l'oxygène = 100	Par rapport à l'hydrogène = 1
Iridium	Ir	1233,1	98,57
Lanthane	La	588,30	47,06
Lithium	Li	80,33	6,43
Magnésium	Mg	150	12
Manganèse	Mn	344,7	27,57
Mercure	Hg	1250	100
Molybdène	Mo	575,83	46,07
Nickel	Ni	369,75	29,58
Niobium		»	»
Or	Au	1229,16	98,33
Osmium	Os	1242,62	99,41
Palladium	Pd	665,47	53,24
Pélopium	Pe	»	»
Platine	Pt	1232	98,57
Plomb	Pb	1294,5	103,56
Potassium	K	488,93	39,11
Rhodium	Rh	651,96	52,16
Rubidium	Rb	1067	85,36
Ruthénium	Ru	651,96	52,16
Sélénium	Se	495,28	39,62
Silicium	Si	266,74	21,34
Sodium	Na	287,5	23,00
Strontium	St	548	43,84
Tantale	Ta	1331,25	106,5
Tellure	Te	801,76	64,14
Terbium	Te	»	»
Thallium	Tl	1300	104
Thorium	Th	743,9	59,50
Titane	Ti	314,7	25,18
Tungstène	W	1150,78	92,06
Uranium	Ur	750	60,00
Vanadium	Vn	855,8	68,47
Yttrium	Y	402,3	32,18
Zinc	Zn	406,5	33,52
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.



Fig. 1.

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 spontané-

ment, à l'air libre ou dans le vide jusqu'à ce que le corps solide se dépose ; les cristaux obtenus 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.

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 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 ; 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'Ebelmen, 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 loie 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 entreeux.

Pour les autres systèmes, la régularité va pour ainsi dire en décroissant, jusqu'au sixième système, dont les formes se rapportent à troix 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*.

CHIMIE INORGANIQUE

MÉTALLOÏDES

OXYGÈNE

Equivalent en poids = 8. Équiv. en vol. = 1 vol.

Historique.— L'oxygène a été découvert par Priestley en 1774, et peu de temps après par Scheele, 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.

État naturel. — L'oxygène est un des corps les plus répandus dans la nature. Il constitue le cinquième du volume de l'air atmosphérique; il entre dans la composition de l'eau et de la plupart des minéraux; enfin c'est un des éléments de presque toutes les substances végétales ou minérales.

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, et en même temps il est le plus magnétique de tous les gaz. Il est à peine soluble dans l'eau, qui en dissout, à la température ordinaire, 1/27 de son volume. On n'a pu encore le liquéfier, c'est donc un gaz *permanent*. Comme nous le verrons, ces deux der-

nières propriétés sont corrélatives : les gaz peu solubles dans l'eau sont toujours difficiles à liquéfier, et réciproquement les gaz facilement liquéfiables sont toujours assez solubles.

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 encore quelques points rouges, se rallume immédiatement et avec une petite explosion quand on la plonge dans une éprouvette pleine d'oxygène. Le dégagement de lumière et de chaleur qui se produit est dû à la combinaison de l'oxygène avec le charbon et l'hydrogène de l'allumette et de la bougie.

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 en tombant, 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.* 2).

Le phosphore enflammé que l'on porte dans un flacon plein



Fig. 2.



Fig. 3.

d'oxygène y brûle avec une lumière si vive, que les yeux ont peine à en supporter l'éclat (*fig.* 3).

La combustion du soufre, du charbon, du phosphore dans l'oxygène, s'opère en introduisant dans un flacon de verre, de 2 litres environ, rempli de ce gaz, une petite coupelle de terre

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

Lorsque, dans ces expériences, la combustion des métalloïdes précédents, soufre, charbon, phosphore, est terminée, il est facile de constater que des acides ont pris naissance, il suffit de verser dans les flacons de la teinture de tournesol, qui prend aussitôt une teinte rouge, sous l'action des acides sulfureux, carbonique et phosphorique produits.

Les différents corps, en s'unissant à l'oxygène, ne présentent pas toujours des phénomènes calorifiques et lumineux. Ainsi une lame de fer, plongée dans de l'oxygène humide, au bout d'un temps suffisant, se couvre de rouille. Ce corps est un hydrate de sesquioxyde de fer. Il y a donc eu oxydation du fer, combustion ; mais comme cette oxydation est très-lente, elle n'est pas accompagnée d'un dégagement de chaleur sensible. La chaleur a pu se dissiper à mesure qu'elle se produisait. On donne à ce genre de combustion le nom de *combustion lente*, pour la distinguer des précédentes, qui sont appelées, par opposition, *combustions vives*.

Ces combustions, vives ou lentes, peuvent s'effectuer non-seulement dans l'oxygène, mais encore dans l'air ; chaque jour nous sommes témoins de ces phénomènes. La cause est toujours la même, car la combustion n'a lieu dans l'atmosphère qu'en raison de l'oxygène qu'elle renferme, et si elle est moins vive, c'est que l'oxygène y est délayé dans de l'azote.

La respiration des animaux est aussi un phénomène de combustion ; c'est Lavoisier qui le premier a montré cette analogie remarquable. Le sang veineux arrive aux poumons chargé d'acide carbonique et possédant une teinte brune caractéristique. Là, au travers de la membrane des capillaires, l'oxygène de l'air déplace en partie cet acide carbonique qui est éliminé par la respiration, et se fixe aux globules sanguins, en leur communiquant la teinte rouge propre au sang artériel. Le sang artériel va porter cet oxygène dans les différentes parties du corps, siége des combustions organiques, où se fait un échange inverse : l'oxygène est absorbé par les tissus, et l'acide carbonique, produit ultime de ces oxydations, est repris par le sang pour être ramené aux poumons. C'est grâce à ces combustions incessantes que le corps des différents animaux se maintient à une température supérieure à celle du milieu ambiant.

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 4. 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

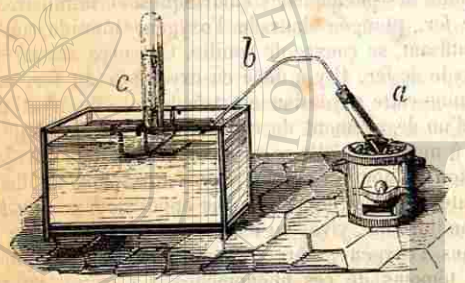


Fig. 4.

qu'il peut être regardé comme résultant de la combinaison du protoxyde basique avec le sesquioxyde, 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.* 5), 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.

Les premières portions de gaz qui se dégagent sont mélangées d'air atmosphérique et d'acide carbonique. L'air atmosphérique 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 est assez pur pour rallumer une allumette présentant quelques points en ignition. Pour débarrasser l'oxygène de l'acide carbonique qu'il contient, il suffit d'agiter le gaz avec une dissolution 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 27,57 ; cette quantité de manganèse est unie à 2 équivalents d'oxygène = 16 : le peroxyde de manganèse MnO^2 a donc pour équivalent 43,57.

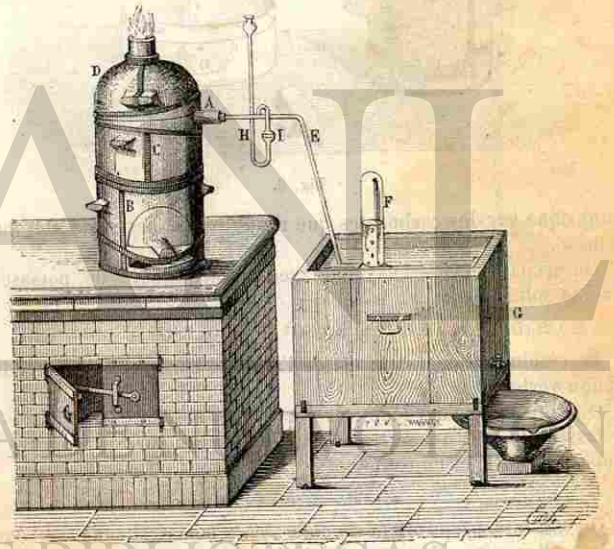


Fig. 5.

Le peroxyde de manganèse perd, par la chaleur, le tiers de son oxygène ; le tiers de 16 est 5,33 ; 43,57 de peroxyde de manganèse supposé pur donneront donc 5,33 d'oxygène.

On peut retirer 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 qui communique avec une éprouvette remplie d'eau (*fig.* 6). 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 de l'acide

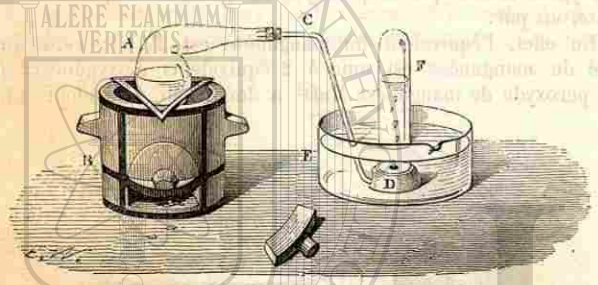


Fig. 6.

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.* 7). 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, sel moins fusible que le premier, et 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 bioxyde de cuivre, de peroxyde de manganèse ou de platine divisé. L'influence de ces corps est restée, jusqu'à présent, sans explication; le chlorate de

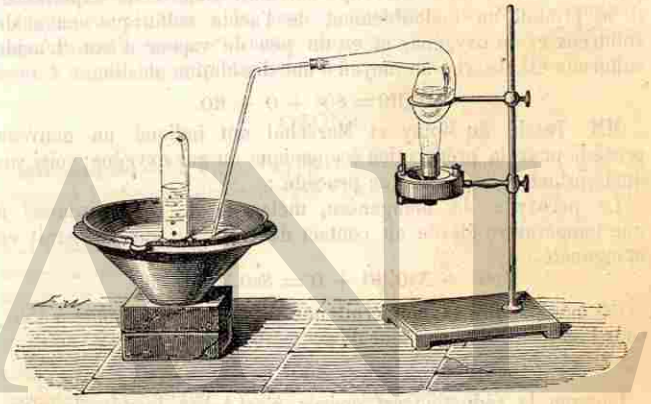


Fig. 7.

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 gran-

des 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, en faisant tomber cet acide goutte à goutte dans une cornue en grès remplie de fragments de porcelaine, et chauffée au rouge naissant. 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. L'acide sulfureux est absorbé au moyen d'une dissolution alcaline.

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

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

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

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

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

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

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.

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 de l'acide chlorhydrique à l'oxychlorure de cuivre pour obtenir du chlore.

Nous n'insisterons pas sur l'importance du rôle que joue l'oxygène dans la plupart des réactions chimiques.

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

OZONE

Historique.— En 1785, Van Marum avait reconnu que l'oxygène, soumis à l'influence de décharges électriques acquiert la propriété de s'unir au mercure à la température ordinaire, et qu'en même temps il prend une odeur particulière. Mais ces faits étaient tombés dans l'oubli, lorsqu'en 1840 Schœnbein annonça que l'oxygène obtenu dans la décomposition de l'eau par la pile était odorant et jouissait d'un pouvoir oxydant plus énergique que l'oxygène obtenu par les procédés ordinaires. Il lui donna le nom d'*ozone* (de ὄζω, *je sens*), fit connaître ses principales propriétés et donna le moyen d'en constater facilement la présence.

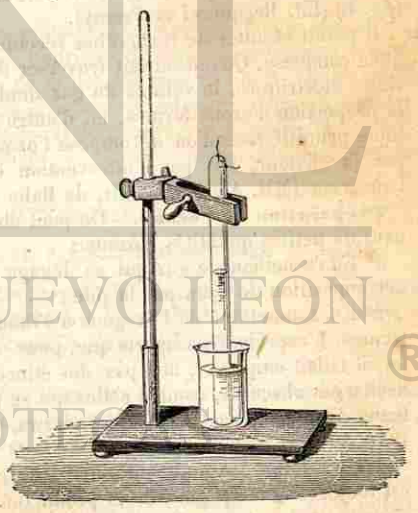


Fig. 8.

Propriétés. — L'odeur de l'ozone rappelle celle du phosphore;

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN ®
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

c'est elle que l'on sent dans le voisinage d'une machine électrique qui fonctionne depuis quelque temps.

L'ozone oxyde l'azote en présence des bases et forme de l'acide azotique; en présence de l'eau, il oxyde à froid la plupart des métaux, et même le mercure et l'argent. Il décompose l'iodure de potassium en mettant l'iode en liberté. Quelques gouttes de dissolution ammoniacale, versées dans un flacon d'ozone, donnent immédiatement naissance à des fumées blanches d'azotate d'ammoniaque.

Il décolore l'indigo, le tournesol et la plupart des matières colorées; il attaque presque toutes les substances organiques, par exemple, le liége et le caoutchouc, ce qui oblige à le préparer dans des appareils en verre, dont les diverses parties sont soudées.

Schœnbein pensait que la présence de l'azote était nécessaire à la production de l'ozone, et que par suite ce gaz était un composé azoté. 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 déterminé d'oxygène 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 (*fig.* 8) (Ed. Becquerel et Fremy).

Il paraît résulter de recherches récentes que l'ozone est de l'oxygène condensé. Quand on fait traverser de l'oxygène par des étincelles électriques, le volume du gaz diminue à mesure que croît la proportion d'ozone formée, et, d'autre part, on retrouve le volume primitif lorsqu'on décompose l'ozone qui s'est produit, soit par la chaleur, soit par l'intervention d'un corps incapable de l'absorber (MM. Andrews, Tait, de Babo et Soret).

Préparation de l'ozone.—On peut obtenir de l'oxygène contenant de petites quantités d'ozone :

1° En recueillant le gaz qui se dégage au pôle positif dans la décomposition de l'eau par la pile;

2° En soumettant de l'oxygène à l'influence de décharges électriques. L'expérience a appris que, pour obtenir le maximum d'effet, il fallait employer, non pas des étincelles brillantes, mais des décharges obscures, comme celles qui se produisent entre les plateaux d'un condensateur (MM. Andrews, de Babo, Houzeau, Tait, P. et A. Thenard).

3° L'oxydation lente du phosphore, au contact de l'air humide, est toujours accompagnée de la production d'une certaine quantité d'ozone (Schœnbein). De même, lorsqu'on expose au soleil un flacon contenant un peu d'essence de térébenthine et de l'air, cette essence s'oxyde lentement, et l'oxygène de l'air s'ozonise.

4° Lorsqu'on fait agir l'acide sulfurique concentré sur du bioxyde de baryum ou du permanganate de potasse, à la température la plus basse possible, on obtient un dégagement d'oxygène assez riche en ozone (M. Houzeau).

Présence de l'ozone dans l'air. — Nous avons vu que l'ozone décompose l'iodure de potassium et met l'iode en liberté.

$$IK+O+HO=KO,HO+I.$$

L'iode jouissant de la propriété de colorer l'amidon en bleu intense, Schœnbein fonda sur cette propriété une méthode permettant de constater facilement la présence de très-faibles proportions d'ozone. Elle consiste dans l'emploi de papier ordinaire, collé à l'amidon et imbibé d'une solution d'iodure de potassium; ce papier bleuit aussitôt qu'il est placé dans une atmosphère contenant des traces d'ozone.

Cette coloration se produisant presque toujours, lorsque le papier, dont nous venons d'indiquer la préparation, est exposé à l'air, Schœnbein avait cru pouvoir en conclure la présence normale de l'ozone dans l'atmosphère. Mais il a été reconnu que diverses influences autres que l'ozone déterminaient la coloration du papier ioduré amidonné, telles sont les vapeurs nitreuses, les huiles essentielles exhalées par certaines plantes et même une vive insolation (M. Cloëz).

Depuis, M. Houzeau a proposé d'employer comme réactif du papier rouge de tournesol, imprégné d'iodure de potassium, lequel devra bleuir sous l'action de la potasse mise en liberté par l'ozone; mais encore dans ce cas la présence des vapeurs nitreuses pourrait induire en erreur (M. Cloëz). Il en résulte que jusqu'ici l'existence de l'ozone dans l'atmosphère n'a pu être démontrée d'une façon incontestable.

HYDROGÈNE

Équivalent en poids = 1. Équivalent en volume = 2 vol.

Historique. — 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.

Etat naturel.— L'hydrogène se rencontre parmi les gaz qui se dégagent dans les éruptions volcaniques, dans les *suffioni* de la Toscane, etc. On a constaté sa présence dans le soleil.

Combiné à l'oxygène, il forme l'eau; uni au carbone, à l'oxygène et aussi à l'azote, il constitue les différentes substances organiques.

c'est elle que l'on sent dans le voisinage d'une machine électrique qui fonctionne depuis quelque temps.

L'ozone oxyde l'azote en présence des bases et forme de l'acide azotique; en présence de l'eau, il oxyde à froid la plupart des métaux, et même le mercure et l'argent. Il décompose l'iodure de potassium en mettant l'iode en liberté. Quelques gouttes de dissolution ammoniacale, versées dans un flacon d'ozone, donnent immédiatement naissance à des fumées blanches d'azotate d'ammoniaque.

Il décolore l'indigo, le tournesol et la plupart des matières colorées; il attaque presque toutes les substances organiques, par exemple, le liége et le caoutchouc, ce qui oblige à le préparer dans des appareils en verre, dont les diverses parties sont soudées.

Schœnbein pensait que la présence de l'azote était nécessaire à la production de l'ozone, et que par suite ce gaz était un composé azoté. 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 déterminé d'oxygène 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 (*fig.* 8) (Ed. Becquerel et Fremy).

Il paraît résulter de recherches récentes que l'ozone est de l'oxygène condensé. Quand on fait traverser de l'oxygène par des étincelles électriques, le volume du gaz diminue à mesure que croît la proportion d'ozone formée, et, d'autre part, on retrouve le volume primitif lorsqu'on décompose l'ozone qui s'est produit, soit par la chaleur, soit par l'intervention d'un corps incapable de l'absorber (MM. Andrews, Tait, de Babo et Soret).

Préparation de l'ozone.—On peut obtenir de l'oxygène contenant de petites quantités d'ozone :

1° En recueillant le gaz qui se dégage au pôle positif dans la décomposition de l'eau par la pile;

2° En soumettant de l'oxygène à l'influence de décharges électriques. L'expérience a appris que, pour obtenir le maximum d'effet, il fallait employer, non pas des étincelles brillantes, mais des décharges obscures, comme celles qui se produisent entre les plateaux d'un condensateur (MM. Andrews, de Babo, Houzeau, Tait, P. et A. Thenard).

3° L'oxydation lente du phosphore, au contact de l'air humide, est toujours accompagnée de la production d'une certaine quantité d'ozone (Schœnbein). De même, lorsqu'on expose au soleil un flacon contenant un peu d'essence de térébenthine et de l'air, cette essence s'oxyde lentement, et l'oxygène de l'air s'ozonise.

4° Lorsqu'on fait agir l'acide sulfurique concentré sur du bioxyde de baryum ou du permanganate de potasse, à la température la plus basse possible, on obtient un dégagement d'oxygène assez riche en ozone (M. Houzeau).

Présence de l'ozone dans l'air. — Nous avons vu que l'ozone décompose l'iodure de potassium et met l'iode en liberté.

$$IK+O+HO=KO,HO+I.$$

L'iode jouissant de la propriété de colorer l'amidon en bleu intense, Schœnbein fonda sur cette propriété une méthode permettant de constater facilement la présence de très-faibles proportions d'ozone. Elle consiste dans l'emploi de papier ordinaire, collé à l'amidon et imbibé d'une solution d'iodure de potassium; ce papier bleuit aussitôt qu'il est placé dans une atmosphère contenant des traces d'ozone.

Cette coloration se produisant presque toujours, lorsque le papier, dont nous venons d'indiquer la préparation, est exposé à l'air, Schœnbein avait cru pouvoir en conclure la présence normale de l'ozone dans l'atmosphère. Mais il a été reconnu que diverses influences autres que l'ozone déterminaient la coloration du papier ioduré amidonné, telles sont les vapeurs nitreuses, les huiles essentielles exhalées par certaines plantes et même une vive insolation (M. Cloëz).

Depuis, M. Houzeau a proposé d'employer comme réactif du papier rouge de tournesol, imprégné d'iodure de potassium, lequel devra bleuir sous l'action de la potasse mise en liberté par l'ozone; mais encore dans ce cas la présence des vapeurs nitreuses pourrait induire en erreur (M. Cloëz). Il en résulte que jusqu'ici l'existence de l'ozone dans l'atmosphère n'a pu être démontrée d'une façon incontestable.

HYDROGÈNE

Équivalent en poids = 1. Équivalent en volume = 2 vol.

Historique. — 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.

Etat naturel.— L'hydrogène se rencontre parmi les gaz qui se dégagent dans les éruptions volcaniques, dans les *suffioni* de la Toscane, etc. On a constaté sa présence dans le soleil.

Combiné à l'oxygène, il forme l'eau; uni au carbone, à l'oxygène et aussi à l'azote, il constitue les différentes substances organiques.

Propriétés physiques. — L'hydrogène est un gaz incolore, insipide, inodore lorsqu'il a été purifié : souvent il exhale une odeur légèrement alliacée due à la présence de traces d'acide sulfhydrique et d'hydrogène arsénié ou phosphoré. 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 $0^m,76$, celle de l'hydrogène est 0,06926 (M. Regnault). Un litre d'hydrogène pèse $0^{gr},08957$.

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

Pour constater la légèreté de ce gaz, on prend 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 contenait 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.* 9). Une bougie enflamme l'hydrogène dès qu'on l'approche de l'éprouvette supérieure.



Fig. 9.

Tous les gaz peuvent traverser plus ou moins facilement les membranes poreuses. C'est en cela que consiste le phénomène de l'*endosmose* des gaz. L'hydrogène possède cette propriété au plus haut degré en raison de sa faible pesanteur spécifique. On sait, en effet, que les quantités de gaz qui traversent une membrane sont en raison inverse des racines carrées de leurs densités. Or la densité de l'hydrogène étant 14 fois et demie moindre que la densité de l'air, il passera dans le même temps 3 fois et demie plus d'hydrogène que d'air. Cette propriété de l'hydrogène explique pourquoi les ballons gonflés au moyen de ce gaz se dégonflent si rapidement ; elle nous permettra encore d'interpréter les deux observations suivantes.

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 on peut l'enflammer de l'autre côté de la feuille de papier. 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 très-combustible : ainsi, une bougie plongée dans l'hydrogène enflamme les premières couches de gaz, qui sont en contact avec l'air, puis s'éteint en pénétrant dans son intérieur.

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

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.

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 la pression. 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 300 ou 400 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 1 volume d'oxygène.

Pour faire l'expérience, on enflamme, à l'aide d'une bougie, le mélange des deux gaz contenu dans un flacon de verre. Il se produit une violente explosion, qui quelquefois détermine la rupture du flacon : aussi doit-on prendre la précaution de l'entourer d'un linge mouillé.

On peut expliquer facilement l'explosion produite par l'inflammation de ce mélange. L'hydrogène et l'oxygène, en se combinant, donnent naissance à de l'eau en produisant une très-grande quantité de chaleur. Aussi l'eau est-elle, au moment de la combinaison, à l'état de vapeur tellement dilatée, que le flacon est insuf-

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN ® DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

fisant pour la contenir. Une grande partie de cette vapeur s'échappe donc au dehors en poussant violemment l'air devant elle, mais aussitôt la vapeur qui reste dans le flacon se condense à l'état d'eau liquide par suite du contact des parois froides, l'air extérieur se précipite alors dans le flacon ; de là un double ébranlement de l'air, qui produit le bruit intense que perçoit l'oreille.

La combinaison de l'hydrogène avec l'oxygène se produit aussi sous l'influence de l'étincelle électrique ou de la mousse de platine.

L'hydrogène, en se combinant avec l'oxygène, produit une température très-élevée. La chaleur dégagée par la combustion d'un kilogramme d'hydrogène porterait de 0° à 100° 345 kilogrammes d'eau, ce que l'on exprime en disant que l'hydrogène dégage en brûlant 34 500 calories. 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 Richemond 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*.

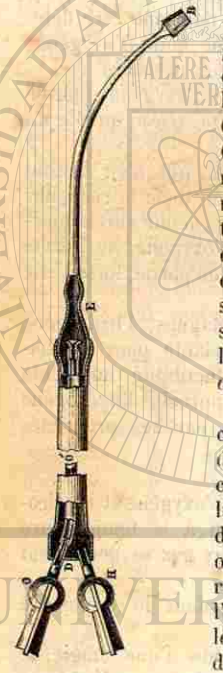


Fig. 10.

Pour opérer la fusion du platine et d'autres corps réfractaires, on place ces substances dans une cavité creusée à la surface d'un morceau de chaux vive, et au moyen d'un chalumeau (*fig.* 10) on dirige dans cette cavité le dard produit par la combustion des deux gaz oxygène et hydrogène, contenus dans deux récipients séparés, en ayant soin de régler l'ouverture des robinets d'émission pour que les volumes débités soient dans le rapport de deux d'hydrogène pour un d'oxygène.

La flamme que produit en brûlant le mélange d'hydrogène et d'oxygène est très-pâle, mais comme elle est excessivement chaude, si on la dirige sur certains corps solides, tels que le platine ou mieux la chaux, elle les porte au rouge blanc et produit ainsi une lumière très-éclatante, que l'œil supporte avec peine. Cette lumière, produite pour la première fois par Drummond, a été appliquée à l'éclairage des microscopes dits *microscopes à gaz*.

Si on enflamme l'hydrogène qui se dégage à l'extrémité effilée

d'un tube de verre droit, adapté sur un appareil producteur de ce gaz, et si on entoure la flamme d'un tube de verre que l'on abaisse peu à peu (*fig.* 11), on la voit d'abord se rétrécir, sans augmenter beaucoup de longueur, puis on entend un son déchirant ou agréable, suivant la position de la flamme dans l'intérieur du tube. En même temps, les bords de celle-ci présentent des dentelures visiblement animées d'un mouvement de vibration. Faraday explique la production du son, en admettant que le courant d'air ascendant entraîne avec lui de l'hydrogène et produit un mélange

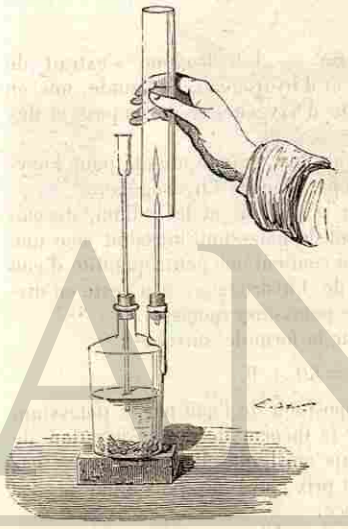


Fig. 11.

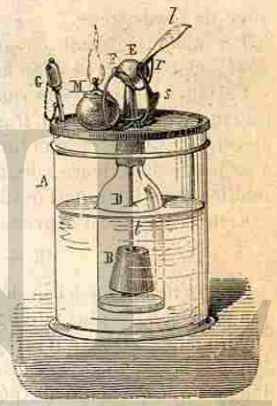


Fig. 12.

qui s'enflamme un instant après, au-dessus de la flamme, en produisant une série d'explosions très-rapprochées, d'où résulte le son. La masse gazeuse du tuyau doit donc entrer en vibration, de là le tremblement de la flamme ; son rétrécissement serait dû à ce qu'une portion de l'hydrogène est entraînée par l'air qui est au contact de la flamme et ne détone qu'au-dessus.

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

La propriété que possède la mousse de platine d'enflammer l'hydrogène a été utilisée pour la construction d'un briquet particulier, qui porte le nom de *briquet à hydrogène*, et dont l'invention est due à Gay-Lussac (*fig.* 12).

Cet appareil se compose d'une cloche D, contenant un cylindre

de zinc B suspendu par une tige *t*, que l'on fait plonger dans un vase A rempli d'eau acidulée. Le zinc, au contact de ce liquide, dégage de l'hydrogène, qui remplit la cloche, en déprimant le niveau de l'eau, jusqu'à ce que le métal soit soustrait à son action. En pressant sur la tige *l*, on ouvre le robinet *r*, le gaz s'échappe, va rencontrer de la mousse de platine, placée dans une petite cage G, la porte au rouge et prend feu. La mèche d'une petite lampe à huile M se trouve alors dans ce jet enflammé et s'allume. Si maintenant on ferme le robinet *r*, le gaz, cessant de se dégager, remplit de nouveau la cloche, refoule le liquide et par suite fait cesser la réaction.

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 sous 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 :

$$Fe^3 + 4HO = \underbrace{Fe^3O^4}_{\text{Oxyde de fer magnétique.}} + H^4$$

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.* 13).

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

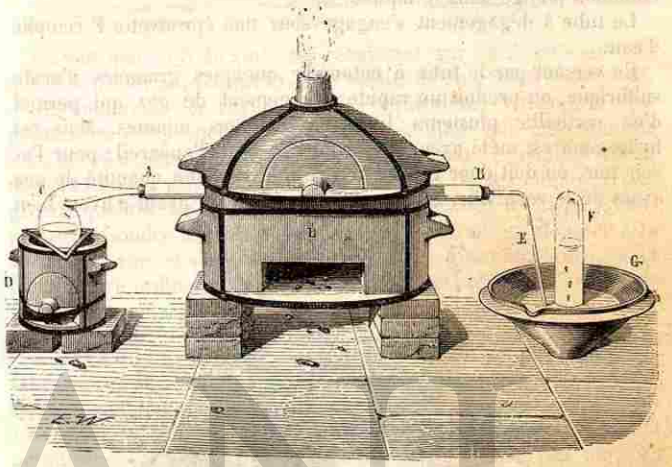


Fig. 13.

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.

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 métal, 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, C, dans

lequel on introduit du zinc en grenaille ou en lames (*fig.* 14).

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 D, 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

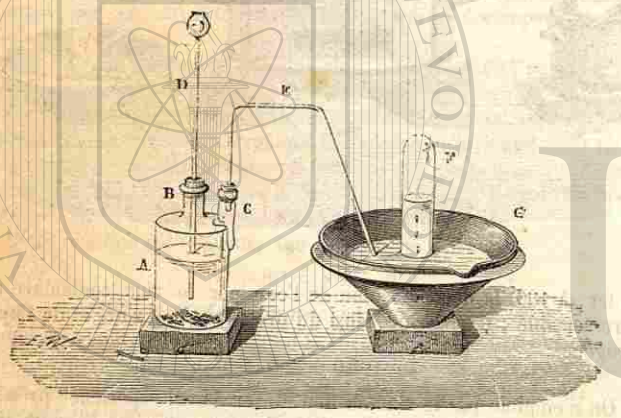


Fig. 14.

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.

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 huit à dix 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 = 1 et d'un équivalent d'oxygène = 8; l'équivalent du zinc est 33,5; et l'acide sulfurique contient un équivalent de soufre = 16, plus

trois équivalents d'oxygène = 24. On peut donc poser la formule suivante :

$$\underset{33,5}{Zn} + \underbrace{\underset{16}{SO^3} + \underset{24}{}}_{40} + \underbrace{\underset{1}{HO} + \underset{8}{}}_{9} = \underbrace{\underset{41,5}{ZnO} + \underset{40}{SO^3}}_{81,5} + \underset{1}{H}$$

Un voit que 33,5 de zinc, en réagissant sur 40 d'acide sulfurique et 9 d'eau, produisent 81,5 de sulfate de zinc et 1 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.

Usages 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 sesquioxyde 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.

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'oxy-

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN ® DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

lequel on introduit du zinc en grenaille ou en lames (*fig.* 14).

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 D, 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

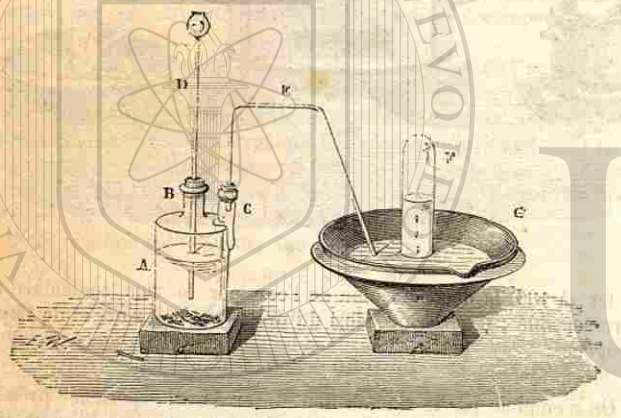


Fig. 14.

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.

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 huit à dix 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 = 1 et d'un équivalent d'oxygène = 8; l'équivalent du zinc est 33,5; et l'acide sulfurique contient un équivalent de soufre = 16, plus

trois équivalents d'oxygène = 24. On peut donc poser la formule suivante :

$$\underset{33,5}{Zn} + \underbrace{\underset{16}{SO^3} + \underset{24}{}}_{40} + \underbrace{\underset{1}{HO} + \underset{8}{}}_{9} = \underbrace{\underset{41,5}{ZnO} + \underset{40}{SO^3}}_{81,5} + \underset{1}{H}$$

Un voit que 33,5 de zinc, en réagissant sur 40 d'acide sulfurique et 9 d'eau, produisent 81,5 de sulfate de zinc et 1 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.

Usages 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 sesquioxyde 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.

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'oxy-

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN ® DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

gène, 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.* 15);

2° En mettant l'eau en contact avec des métaux qui la décomposent, soit à froid, comme le potassium, soit à une température élevée, comme le fer, l'étain, etc. : dans cette décomposition,

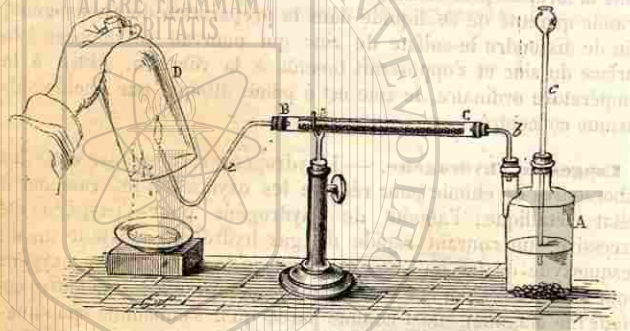


Fig. 15.

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.* 16).

a représente une pile; *b*, un vase de verre dont le fond est traversé par deux fils de platine *c*, qui sont recouverts de petites cloches graduées *b* remplies d'eau.

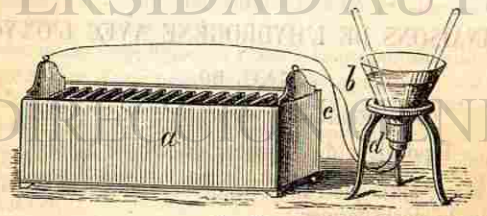


Fig. 16.

On rend ce liquide bon conducteur de l'électricité en l'aiguisant 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 plus tard 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.* 17).

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,

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

de l'eau et de l'acide sulfurique du commerce, peut contenir des vapeurs nitreuses, de l'acide sulfureux, de l'acide sulfhydrique et des hydrogènes arsénié et silicié.

Pour avoir l'hydrogène dans un état de pureté absolue, il est indispensable d'opérer avec un acide sulfurique débarrassé d'acide sulfureux et d'acide azotique (voir *Acide sulfurique*).

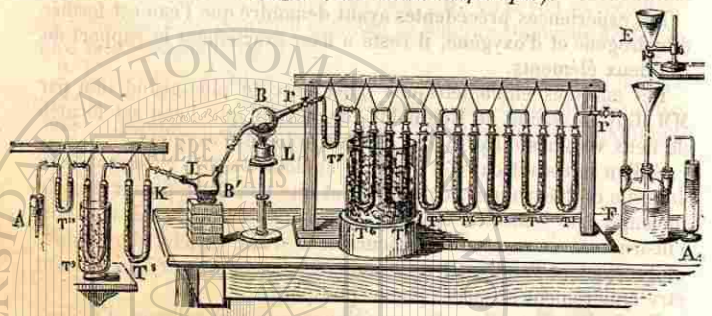


Fig. 17.

Les autres corps étrangers proviennent du soufre, de l'arsenic et du silicium contenus souvent en petite quantité dans le zinc du commerce. Le gaz produit dans le flacon F 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 silicié 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 divisés 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 :

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 de nombreuses expériences faites par M. Dumas que l'eau est formée de 8 d'oxygène et de 1 d'hydrogène, et que par conséquent l'équivalent de l'hydrogène est 1.

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 1 et 8.

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 = 8 et d'un équivalent d'hydrogène = 1.

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 9.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN ® DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

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'étoiles 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° centigr. 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 la 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 absorde 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 bleuâtre. 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 0m,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 $5^{k},500$ d'eau à zéro, produit $6^{k},500$ 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. 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, comme nous l'avons déjà vu, est décomposée sous l'influence de l'électricité; elle est aussi décomposée par la chaleur.

Grove, le premier, a réalisé cette expérience en plongeant dans de l'eau une boule de platine fortement chauffée; il a pu constater autour de cette boule le dégagement de bulles formées d'un mélange d'hydrogène et d'oxygène.

Plus récemment, M. H. Sainte-Claire Deville a montré que de la vapeur d'eau chauffée à 1000° dans un espace vide, se décompose partiellement en ses éléments, mais que cette décomposition est limitée et cesse dès que la tension du mélange d'oxygène et d'hydrogène produit a acquis une certaine valeur. Vient-on à élever la température à 1200°, une nouvelle quantité de gaz hydrogène et oxygène se trouve mise en liberté, jusqu'à ce que la tension du mélange ait pris une nouvelle valeur supérieure à la première. Enfin, si la température redescend à 1000°, il y aura recomposition d'une certaine proportion de gaz, jusqu'à ce que la tension du mélange ait repris sa valeur primitive. C'est à ce mode de décomposition partielle, limitée par le phénomène inverse de la combinaison des éléments à la même température, que M. Deville a donné le nom de *dissociation*, et il a appelé *tension de dissociation* pour une température donnée, la tension des gaz provenant de la dissociation de la substance à cette température.

Il est fort difficile de mettre en évidence cette décomposition de la vapeur d'eau par la chaleur et d'isoler les gaz qui en proviennent. En effet, il est impossible de recueillir ces gaz à la température de 1100° environ, nécessaire à leur production; or, dès qu'ils seront ramenés à la température de 300 ou 400°, à laquelle ils se combinent, ils reformeront nécessairement de l'eau.

M. Deville a surmonté cette difficulté, en utilisant la propriété endosmotique de l'hydrogène pour séparer les deux gaz dans l'appareil même où la dissociation s'est produite. A cet effet, de la vapeur d'eau est introduite dans un tube cylindrique chauffé à une température de 1200° environ. Dans l'axe de ce premier tube s'en trouve un second, en terre poreuse, qui est traversé par un courant continu d'acide carbonique. L'hydrogène, à mesure de sa production, passe par endosmose au travers des parois du tube poreux et se trouve entraîné par le courant d'acide carbonique, tandis que l'oxygène reste dans le tube extérieur. Ces deux éléments de l'eau échappent, de cette façon, à toute recomposition ultérieure, et si l'on recueille les gaz provenant de l'un et l'autre tube, après absorption de l'acide carbonique par la potasse, il restera de l'hydrogène et de l'oxygène résultant de la décomposition d'une partie de l'eau introduite.

L'eau se combine avec un grand nombre de corps en proportions 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 bases 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 donne 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 dans certaines eaux, 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 calcaire sont formés par ce mode de précipitation lente. Les dépôts que laissent certaines eaux dans les tuyaux de conduite ont la même origine.

Les grandes quantités d'eau évaporées dans les chaudières à vapeur déposent contre les parois de ces appareils des sels calcaires qui présentent le grave inconvénient d'amener rapidement leur détérioration; en effet, ces sels empêchent le contact de l'eau avec les parois des chaudières, qui, dès lors, au contact de la flamme, peuvent rougir; d'autre part, ces dépôts acquièrent quelquefois une telle dureté, qu'ils doivent être enlevés à l'aide du burin ou des acides. 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 A de 2 litres environ de capacité (*fig.* 18). On met le ballon en communication par un bouchon avec un tube également rempli d'eau B, et qui s'engage sous une cloche pleine de mercure C. 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 3,8 volumes de gaz.



Fig. 18.

En analysant les gaz extraits d'eau, on reconnaît que les volumes de l'azote et de l'oxygène qu'ils contiennent 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.*

Ainsi, de l'eau à 0° placée en présence d'une atmosphère indéfinie de gaz oxygène, en dissout une proportion qui est 0,04114

du volume de cette eau; c'est-à-dire qu'un litre d'eau à 0° dissout 41cc, 14 d'oxygène.

Dans les mêmes conditions, l'eau ne dissout que 0,02035 de son volume d'azote, donc 1 litre d'eau à 0° dissout 20cc,35 de ce gaz.

Le volume d'un gaz, ramené à la pression de 0m,760, dissous par un litre d'eau à 0°, est ce qu'on nomme le *coefficient de solubilité* du gaz. Ce coefficient diminue lorsque la température de l'eau augmente.

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.* 19).

L'eau introduite dans la cornue, qu'elle remplit aux trois quarts, est portée à l'ébullition. La vapeur qui se produit se con-

dense dans le ballon, qu'il convient de placer dans une terrine pleine d'eau, ou, au moins, de refroidir en l'entourant d'un linge mouillé.

Les premières portions d'eau distillée sont rejetées; celles que l'on recueille ensuite sont pures : la distillation doit être arrêtée 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

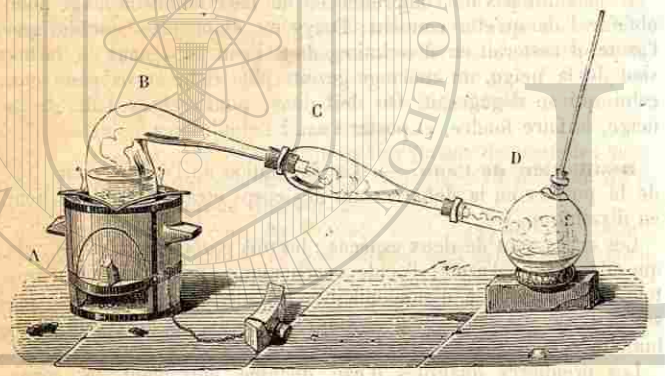


Fig. 19.

calcium, qui ne se décompose pas par l'ébullition. La chaux, ayant de plus la propriété 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 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 entretient 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.* 20).

On doit à Gay-Lussac un petit appareil qui peut s'appliquer

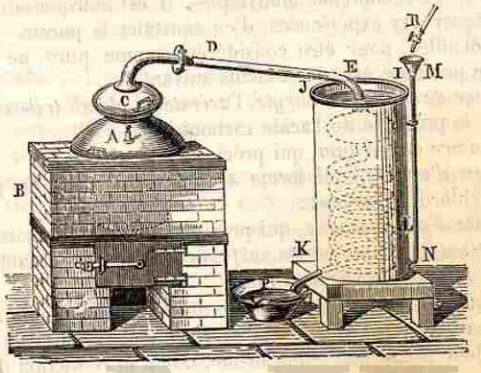


Fig. 20.

non-seulement à la distillation de l'eau, mais encore à la distillation de toutes sortes de liquides (*fig.* 21).

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

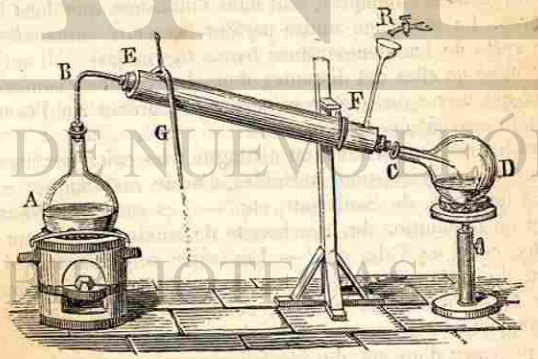


Fig. 21.

réfrigérant légèrement incliné EF, qui reçoit de l'eau froide par le robinet R et qui perd son eau chaude par le tube G.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN ®
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

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 dissoudre, 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.

Parmi les eaux minérales, on distingue : les *eaux gazeuses,* qui renferment des proportions variables d'acide carbonique, comme les eaux de Seltz, de Soulzmatt, etc. — Les *eaux alcalines,* qui tiennent en dissolution du bicarbonate de soude, telles que l'eau de Vichy, celle de Vals, etc. — Les *eaux sulfureuses,* qui contiennent du sulfure de sodium ou de calcium et qui présentent l'odeur fétide des œufs pourris, comme les eaux de Baréges, d'Enghien, etc. — Les *eaux ferrugineuses,* qui sont caractérisées par la présence d'un sel de fer, telles que les eaux de Spa, de Passy, de Forges, etc. — Les *eaux salines,* qui contiennent du chlorure de sodium, du sulfate de soude ou du sulfate de magnésie (eaux de Kreuznach, de Carlsbad, de Sedlitz, de Pullna, d'Epsom, etc.).

Eau oxygénée ($HO^2 = 17$).

La découverte de l'eau oxygénée, que l'on doit à 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.

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 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 bioxyde 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 bioxyde de

manganèse, le platine, l'osmium et l'argent. Pour que cette expérience réussisse, il faut que ces corps soient en poudre sèche et très-fine, et que l'eau oxygénée tombe sur eux goutte à goutte.

Comme l'eau oxygénée se décompose lentement lorsqu'on la fait traverser par un courant d'air, on peut expliquer l'action des corps pulvérulents dont nous venons de parler, par la présence dans leurs pores d'air condensé, lequel agirait comme atmosphère pouvant faciliter la décomposition de ce liquide, à la manière d'un courant d'air (M. Gernez).

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.

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 certains oxydes, mis en contact avec l'eau oxygénée, la décomposent en perdant eux-même 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 à la haute température qui se produit au moment du contact de ces oxydes avec l'eau oxygénée cette substance étant un corps *explosif*, c'est-à-dire dégageant de la chaleur en se décomposant.

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. — Pour préparer l'eau oxygénée, on fait un mélange de 100 gr. d'acide chlorhydrique et de 100 gr. d'eau,

puis on ajoute, petit à petit, dans cet acide refroidi à 0°, 15 gr. de bioxyde de baryum préalablement pulvérisé et réduit en pâte au moyen d'un peu d'eau; il se forme du chlorure de baryum et de l'eau oxygénée :

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

Il est nécessaire de verser le bioxyde de baryum dans l'acide chlorhydrique, et non pas l'acide sur le bioxyde, car cet oxyde étant une des nombreuses substances qui décomposent l'eau oxygénée, il faut faire en sorte qu'il ne se trouve jamais en excès dans le mélange.

L'eau oxygénée obtenue après cette opération, est très-étendue; pour augmenter sa richesse, on verse dans la liqueur, goutte à goutte, de l'acide sulfurique, qui précipite la baryte et régénère l'acide chlorhydrique :

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

On peut alors ajouter une nouvelle proportion de bioxyde de baryum, qui donnera lieu à la même réaction que ci-dessus. Quand 90 gr. de bioxyde de baryum ont été ainsi successivement employés, on arrête l'opération, mais il faut alors se débarrasser du chlorure de baryum que contient la liqueur; pour cela, on y verse du sulfate d'argent, qui formera du sulfate de baryte, et du chlorure d'argent, tous deux insolubles :

$$BaCl + AgO,SO^3 = BaO,SO^3 + AgCl.$$

Il n'y a plus alors qu'à concentrer l'eau oxygénée, ainsi préparée et filtrée, en la plaçant dans le vide en présence d'acide sulfurique concentré.

[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 bioxyde 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 (Barreswil).

Ce réactif, très-sensible, permet de constater la formation de l'eau oxygénée dans toutes les oxydations lentes qui se produisent au contact de l'air et à la température ordinaire (Schœnbein). Ainsi, il suffit d'abandonner dans un flacon, pendant quelque temps, du zinc amalgamé, de l'air et un peu d'eau légèrement acidulée, pour que cette eau renferme une certaine quantité d'eau oxygénée.

Analyse. — On introduit dans un petit ballon (*fig.* 22) un poids déterminé d'eau oxygénée, étendue d'un poids également connu d'eau distillée. Ce ballon est muni d'un tube de dégagement qui aboutit à la partie supérieure d'une cloche graduée placée sur le mercure, et contenant un volume d'air préalablement mesuré. En chauffant le ballon, on décompose l'eau oxygénée en oxygène qui se rend

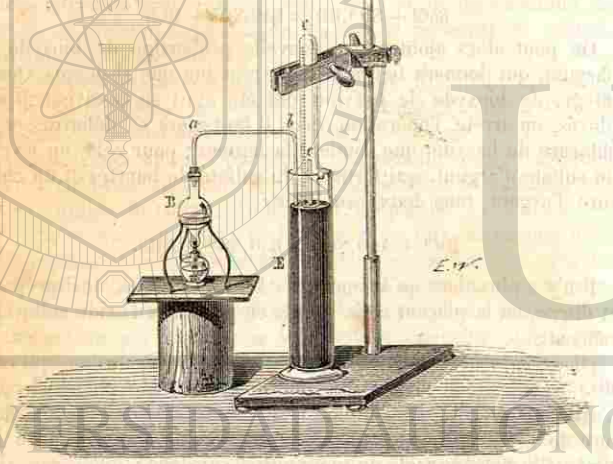


Fig. 22.

sous la cloche et en eau qui reste dans le petit matras. Le poids du vase, après l'expérience, peut donner le poids de cette eau, et, d'autre part, l'augmentation de volume du gaz de la cloche donnera le volume de l'oxygène dégagé, dont il sera facile de conclure le poids. On trouve ainsi que la quantité d'oxygène obtenu est égale à celle que contient l'eau provenant de la décomposition.

La formule de l'eau oxygénée est donc HO^2.

Usages. — 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.

Équival. en poids = 14. Équival. en vol. = 2 vol.

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.

Propriétés. — 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, l'oxygène, l'hydrogène, le bore et le titane.

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

En remplaçant l'oxygène par l'hydrogène et opérant dans les mêmes conditions, on obtient de l'ammoniaque.

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. Boussingault ont prouvé que l'azote 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 notable 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.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
UANL
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Ce réactif, très-sensible, permet de constater la formation de l'eau oxygénée dans toutes les oxydations lentes qui se produisent au contact de l'air et à la température ordinaire (Schœnbein). Ainsi, il suffit d'abandonner dans un flacon, pendant quelque temps, du zinc amalgamé, de l'air et un peu d'eau légèrement acidulée, pour que cette eau renferme une certaine quantité d'eau oxygénée.

Analyse. — On introduit dans un petit ballon (*fig.* 22) un poids déterminé d'eau oxygénée, étendue d'un poids également connu d'eau distillée. Ce ballon est muni d'un tube de dégagement qui aboutit à la partie supérieure d'une cloche graduée placée sur le mercure, et contenant un volume d'air préalablement mesuré. En chauffant le ballon, on décompose l'eau oxygénée en oxygène qui se rend

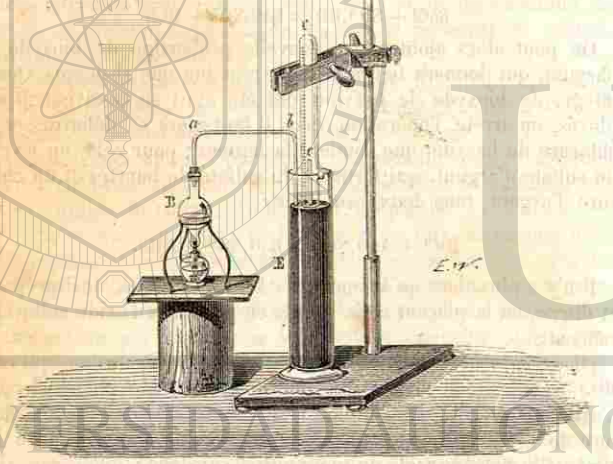


Fig. 22.

sous la cloche et en eau qui reste dans le petit matras. Le poids du vase, après l'expérience, peut donner le poids de cette eau, et, d'autre part, l'augmentation de volume du gaz de la cloche donnera le volume de l'oxygène dégagé, dont il sera facile de conclure le poids. On trouve ainsi que la quantité d'oxygène obtenu est égale à celle que contient l'eau provenant de la décomposition.

La formule de l'eau oxygénée est donc HO^2.

Usages. — 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.

Équival. en poids = 14. Équival. en vol. = 2 vol.

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.

Propriétés. — 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, l'oxygène, l'hydrogène, le bore et le titane.

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

En remplaçant l'oxygène par l'hydrogène et opérant dans les mêmes conditions, on obtient de l'ammoniaque.

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. Boussingault ont prouvé que l'azote 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 notable 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.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
UANL
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

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.* 23). 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. 23.

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.* 24).

On emploie l'appareil suivant :

A est un flacon rempli d'air : on fait passer cet air, au moyen

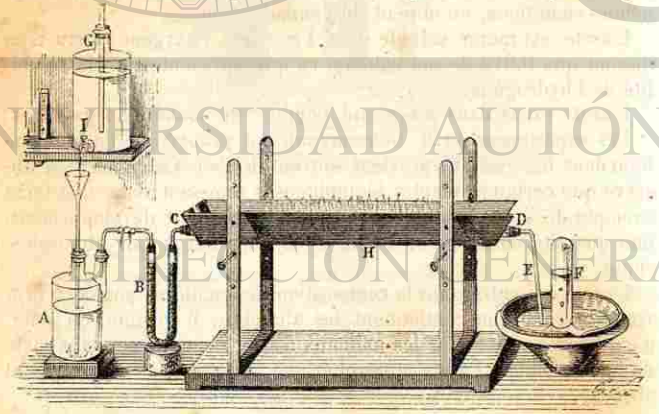


Fig. 24.

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 F.

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

Applications. — 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 est absorbé par certains végétaux, par les légumineuses principalement. Il est, à l'état de combinaisons diverses, le principe le plus essentiel des engrais.

AIR ATMOSPHÉRIQUE.

Historique. — 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 Scheele.

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.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN ®
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Composition. — 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 dont le col très-long, recourbé en S, s'engageait sous une cloche graduée, placée sur une cuve à mercure (*fig.* 25).

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

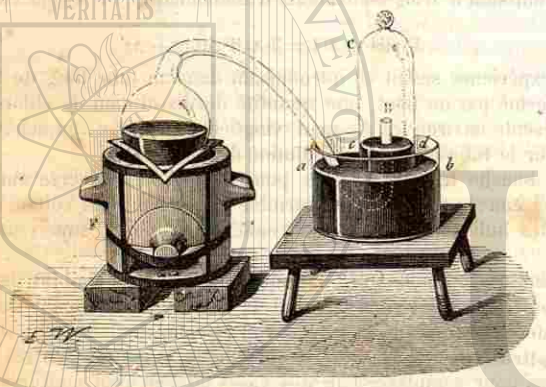


Fig. 25.

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 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 on 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 ces expériences sur la composition de l'air, Scheele 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 Scheele 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 Scheele, si remarquables d'ailleurs, laissent à désirer sous le rapport de la précision.

Ainsi, dans leurs analyses de l'air, Lavoisier trouvait pour l'oxygène de l'air un nombre trop faible, le mercure ne pouvant absorber les dernières traces de ce gaz dilué dans une grande quantité d'azote, tandis que Scheele obtenait un nombre trop fort, la solution du sulfure alcalin pouvant dissoudre un peu d'azote. Leurs procédés ont été perfectionnés dans ce siècle et amenés à une exactitude presque absolue.

Nous examinerons successivement 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.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN ® DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

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.

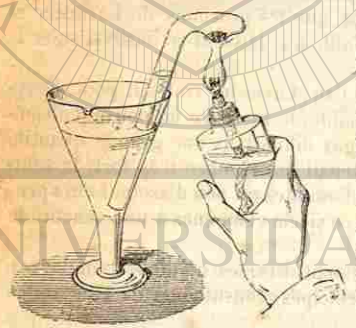


Fig. 26.

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.* 26).

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.* 27). 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 vaporiser l'eau qui le mouille, et ensuite plus fortement, de manière à enflammer la vapeur de phosphore. On voit alors dans le tube une flamme pâle qui descend jusqu'à la surface de l'eau : on laisse 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. 27.

L'analyse de l'air par le phosphore *n'est pas très-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 l'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 peut déterminer 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 de volume que le mélange a éprouvée après la détonation.

On emploie, 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.* 28).

Il se compose d'un tube de verre d'une épaisseur de 6 à 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 de conducteur pour permettre le passage de 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 d'air 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

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN ®
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

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

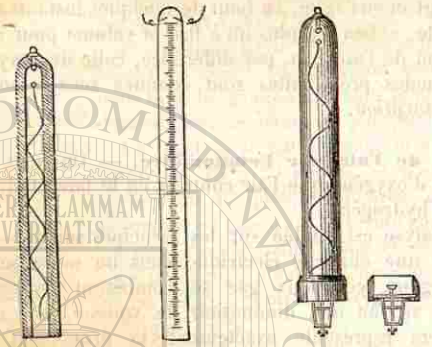


Fig. 28. Fig. 29. Fig. 30.

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.* 29).

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 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 qui

permet d'éviter la perte de gaz et le dégagement de l'air de l'eau.

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.* 30).

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.* 31).

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, puis qu'on y fasse passer une étincelle électrique ; il se produira 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.

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.



Fig. 31.

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.

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 le mode d'analyse de l'air atmosphérique que l'on doit à MM. Dumas et Boussingault.

Procédé de MM. Dumas et Boussingault. — MM. Dumas et Boussingault ont exclu toute appréciation de volume dans l'analyse de l'air atmosphérique, en dosant directement par la balance l'oxygène et l'azote de l'air (*fig.* 32).

L'appareil employé par ces chimistes consiste en un ballon

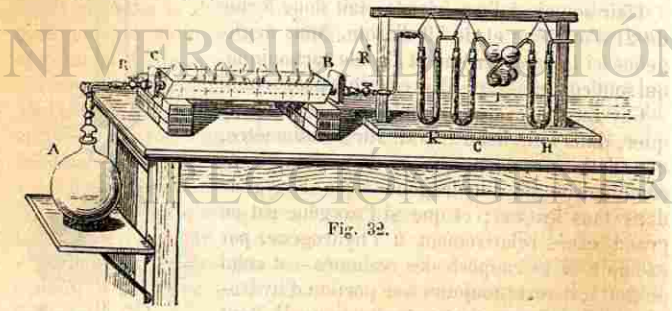


Fig. 32.

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. Soit p le poids de ce tube vide d'air.

Le cuivre étant chauffé au rouge, on ouvre le robinet R', par lequel arrive l'air, qui se dépouille préalablement de son acide carbonique et de sa vapeur d'eau en traversant une série de tubes H, I, C, K, contenant les uns des fragments de pierre ponce imbibés d'acide sulfurique très-concentré, les autres de la potasse en dissolution 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 entièrement rempli d'azote, on ferme les robinets. On pèse séparément le ballon et le tube qui sont pleins d'azote, soient P' et p' leurs poids; on y fait le vide, puis on pèse de nouveau. Appelons P le poids du ballon vide, et p'' le poids du tube contenant l'oxyde de cuivre et dans lequel on a fait également le vide. $p'' - p$ sera le poids de l'oxygène fixé sur le cuivre; $P' - P$, le poids de l'azote contenu dans le ballon; il faut ajouter à ce dernier chiffre, pour avoir tout l'azote correspondant au poids précédent d'oxygène, la portion de ce gaz qui existait dans le tube BC à la fin de l'expérience, c'est $p' - p''$. Donc le poids total de l'azote sera $P' - P + (p' - p'')$.

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.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN ® DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

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.

Thenard a le premier employé, en 1812, une méthode propre à déterminer avec exactitude la proportion de gaz acide carbonique contenu dans l'air.



Fig. 33.

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.* 33). Le poids du carbonate de baryte formé donne celui de l'acide carbonique.

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 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 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 formés 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 repro-

duisent, 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.

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.

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.

Les végétaux, en effet, sous l'influence de la lumière, décomposent l'acide carbonique, en fixant le carbone et mettant l'oxygène en liberté. C'est cette respiration des végétaux, inverse de celle des animaux, qui maintient sensiblement invariable la composition de l'atmosphère, qui, sans cela, se trouverait bientôt viciée, par suite de la respiration des animaux, des combustions et de la décomposition des matières organiques.

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.

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.

Or, 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. — L'air atmosphérique est donc un mélange.

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, 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*.

On sait que le bois brûle mal lorsque les produits de la combustion s'élèvent avec difficulté. Au contraire, il brûle avec énergie dans un courant d'air rapide. En soufflant sur un corps en ignition, 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

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN ® DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

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 dans 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.

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 (*fig.* 34). 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 de la lampe; mais l'inflammation ne se communique pas à l'extérieur, la flamme étant refroidie par la toile métallique (*fig.* 35).

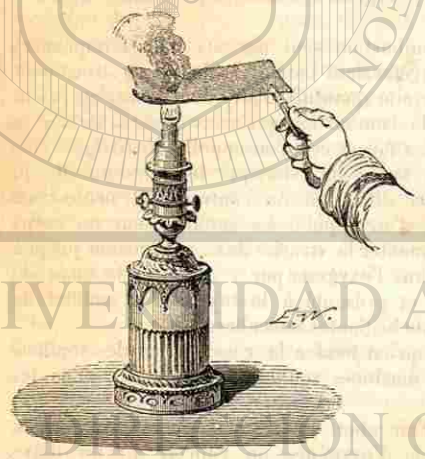


Fig. 34.

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.

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'un cylindre en 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.

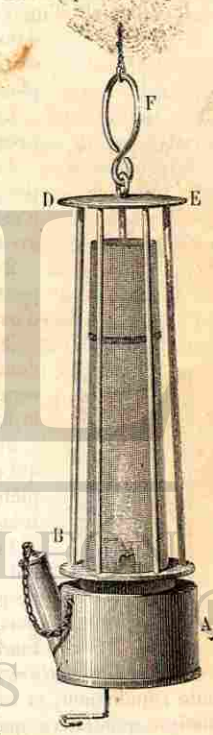


Fig. 35.

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 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.



Fig. 36.

Constitution de la flamme. — La flamme présente quatre parties distinctes (*fig.* 36) :

1° La base *d*, 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, *a* formé de vapeur combustible, qui ne brûle pas, faute d'oxygène;

3° Une enveloppe conique très-éclatante *b* : dans cette partie de la flamme, il se fait une combustion avec un dépôt de charbon qui rend la flamme éclairante.

4° Une enveloppe conique très-peu lumineuse, qui entoure la flamme *c* : 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 réductrice, 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 en laiton, qui s'assemblent à frottement (*fig.* 37) : 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 délié que l'on forme en soufflant sur la flamme avec le chalumeau est appelé *dard* (*fig.* 38). On expose à ce dard, dont la température est très-élevée, les substances à examiner, soit seules, soit mélangées à des flux.

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. La température est encore plus élevée lorsqu'on emploie l'oxygène sous 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 faible diamètre; 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.



Fig. 37.

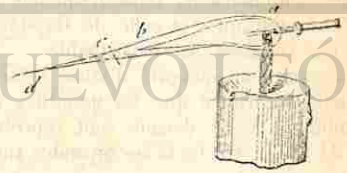


Fig. 38.

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

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

MM. Kirchhoff et Bunsen, consiste à examiner au moyen d'une lunette les rayons d'une flamme passant à travers une fente étroite et se réfractant dans un prisme, après avoir introduit dans cette flamme une petite quantité d'un composé métallique volatil. 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 avec la soude, qui offre une raie unique, 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. LXVII, 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 14 p., ou un équivalent, on trouve que les quantités en poids d'oxygène qui se combinent à 14 d'azote sont représentées par les nombres 8, 16, 24, 32 et 40. De là les formules suivantes :

Protoxyde d'azote.....	$AzO = 14 + 8$
Bioxyde d'azote.....	$AzO^2 = 14 + 16$
Acide azoteux.....	$AzO^3 = 14 + 24$
Acide hypoazotique.....	$AzO^4 = 14 + 32$
Acide azotique.....	$AzO^5 = 14 + 40$

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 bioxyde d'azote contient des volumes égaux d'azote et d'oxygène réunis sans condensation, et l'acide hypoazotique 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 bioxyde;
2 —	+	4 —	=	4 vol. d'acide hypoazotique.

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, qui est formé de 2 vol. d'azote unis à 5 vol. d'oxygène.

Tous ces composés sont facilement détruits par la chaleur, excepté l'acide hypoazotique, 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 :

$$4AzO = AzO^4 + 3\,Az$$
$$2AzO^2 = AzO^4 + Az$$
$$4AzO^3 = 3AzO^4 + Az$$
$$AzO^5 = AzO^4 + O.$$

Tous les corps réducteurs, comme l'hydrogène, par exemple, décomposent les combinaisons oxygénées de l'azote, en s'emparant de l'oxygène et mettant l'azote en liberté, lorsqu'ils agissent sur eux à une température élevée. L'hydrogène, à la température ordinaire et en présence de la mousse de platine, se combine avec l'azote de ces produits pour former de l'ammoniaque.

Tous les composés oxygénés de l'azote s'obtiennent à l'aide de l'acide azotique ou des azotates; aussi commencerons-nous leur étude par celle de cet acide.

Acide azotique. $AzO^5 = 54$.

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.

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.

MM. Kirchhoff et Bunsen, consiste à examiner au moyen d'une lunette les rayons d'une flamme passant à travers une fente étroite et se réfractant dans un prisme, après avoir introduit dans cette flamme une petite quantité d'un composé métallique volatil. 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 avec la soude, qui offre une raie unique, 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. LXVII, 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 14 p., ou un équivalent, on trouve que les quantités en poids d'oxygène qui se combinent à 14 d'azote sont représentées par les nombres 8, 16, 24, 32 et 40. De là les formules suivantes :

Protoxyde d'azote.....	$AzO = 14 + 8$
Bioxyde d'azote.....	$AzO^2 = 14 + 16$
Acide azoteux.....	$AzO^3 = 14 + 24$
Acide hypoazotique.....	$AzO^4 = 14 + 32$
Acide azotique.....	$AzO^5 = 14 + 40$

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 bioxyde d'azote contient des volumes égaux d'azote et d'oxygène réunis sans condensation, et l'acide hypoazotique 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 bioxyde;
2 —	+	4 —	=	4 vol. d'acide hypoazotique.

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, qui est formé de 2 vol. d'azote unis à 5 vol. d'oxygène.

Tous ces composés sont facilement détruits par la chaleur, excepté l'acide hypoazotique, 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 :

$$4AzO = AzO^4 + 3\,Az$$
$$2AzO^2 = AzO^4 + Az$$
$$4AzO^3 = 3AzO^4 + Az$$
$$AzO^5 = AzO^4 + O.$$

Tous les corps réducteurs, comme l'hydrogène, par exemple, décomposent les combinaisons oxygénées de l'azote, en s'emparant de l'oxygène et mettant l'azote en liberté, lorsqu'ils agissent sur eux à une température élevée. L'hydrogène, à la température ordinaire et en présence de la mousse de platine, se combine avec l'azote de ces produits pour former de l'ammoniaque.

Tous les composés oxygénés de l'azote s'obtiennent à l'aide de l'acide azotique ou des azotates; aussi commencerons-nous leur étude par celle de cet acide.

Acide azotique. $AzO^5 = 54$.

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.

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 salpêtrés*.

Acide anhydre. — 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 :

$$AgO,AzO^5 + Cl = AgCl + AzO^5 + O$$

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 hypoazotique et en oxygène. Il attaque fortement le caoutchouc et les autres matières organiques (M. Deville).

Acide hydraté. — L'acide hydraté, aussi concentré que possible, retient 14 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 1,520. 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. Mitscherlich).

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. Cette action de la lumière sur l'acide azotique monohydraté permet d'expliquer la coloration jaune que présente ordinairement cet acide.

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 peut exercer sur cet acide une action plus remarquable encore.

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, puis au bout de quelque temps le dégagement recommence :

$$AzO^5 + 8H = AzH^3 + 5HO.$$

L'hydrogène dans cette expérience 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 hypoazotique.

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 cherche à lui enlever 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 hypoazotique 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 qui résulte de la combinaison de l'eau avec l'acide.

L'acide azotique très-concentré entre en ébullition à la température de 86° ; si l'on continue à le faire bouillir pendant quelque temps, il se décompose en acide hypoazotique 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 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 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 hypoazotique, 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, mis en liberté, se combine avec l'azote de l'acide azotique pour former de l'ammoniaque :

$$2(AzO^5,2HO) + 4Sn = 4SnO^2 + \underbrace{AzH^3,HO,AzO^5}_{\text{Azotate d'ammoniaque.}}$$

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 pouvait 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 il n'en est pas ainsi. La faible solubilité des azotates dans l'acide concentré permet, jusqu'à un certain point, d'expliquer cette anomalie.

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 hypoazotique AzO^4 ; ces acides, étant moins stables que l'acide azotique, augmentent par leur présence les propriétés oxydantes de l'acide azotique.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN ® DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Millon a examiné 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 39. 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. 39.

Gay-Lussac a déterminé exactement la composition de l'acide azotique en se fondant sur la composition du bioxyde d'azote, et en recherchant la quantité d'oxygène qu'absorbe le bioxyde d'azote pour se transformer en présence de l'eau en acide azotique.

L'expérience a démontré que 4 volumes de bioxyde d'azote absorbent 3 volumes d'oxygène pour se changer en acide azotique. Comme 4 volumes de bioxyde 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 apprécier la quantité d'eau que contient l'acide azotique en le combinant avec une base anhydre, comme l'oxyde de plomb, qui se substitue à l'eau contenue dans l'hydrate, et pesant ensuite l'azotate de plomb formé après sa dessiccation. 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 47 de potasse, est égale à 54 : elle se compose

de 5 équivalents d'oxygène = 40 et de 1 équivalent d'azote = 14. 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 100 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 Berzelius 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 conséquent, 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*, poids égaux de nitre et d'acide sulfurique du commerce (*fig.* 40). Un

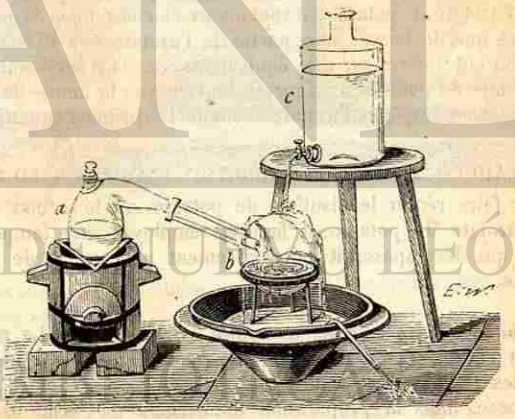


Fig. 40.

réservoir *c* rempli d'eau refroidit constamment le ballon. Voici la formule qui représente cette réaction :

$$KO,AzO^5 + 2(SO^3,HO) = AzO^5,HO + KO,HO,2SO^3.$$

Bisulfate de potasse.

L'acide azotique, volatil à la température où l'on opère, est déplacé par l'acide sulfurique, beaucoup plus fixe, et se dégage.

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, pour décomposer les dernières portions de l'azotate de potasse, il faut chauffer plus fortement de manière à maintenir en fusion le bisulfate de potasse qui englobe le nitre, et que cette température est suffisante pour décomposer partiellement l'acide azotique.

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 des équivalents égaux d'acide sulfurique et 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 :

$$2(KO,AzO^5) + 2(SO^3,HO) = KO,HO,2SO^3 + AzO^5,HO + KO,AzO^5.$$

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, 31, étant plus léger que celui de la potasse, 47, l'azotate de soude contient sous le même poids plus d'acide azotique que l'azotate de potasse.

Cette opération s'exécute dans des cornues en fonte A, d'une

capacité qui leur permet de recevoir une charge de 100 à 150 kilogrammes d'azotate de soude (*fig.* 41).

Ce sel est mélangé avec 80 p. 100 d'acide sulfurique à 60 ou 62° de l'aréomètre de Baumé.

La cornue 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, la cornue est chauffée 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 hypoazotique.

Pour rendre l'acide azotique incolore et propre à être livré au

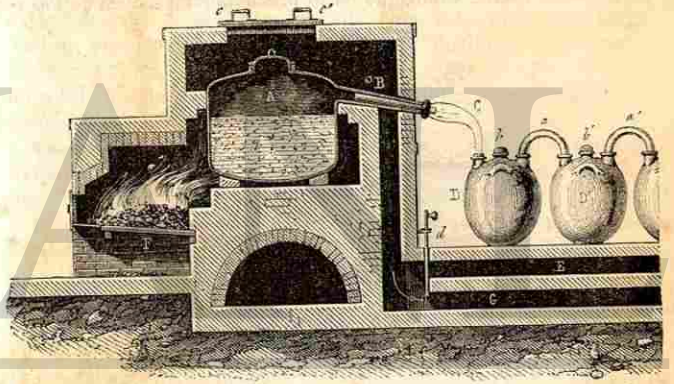


Fig. 41.

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 hypoazotique un peu de vapeur d'acide azotique, que l'on peut 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 120 kilogrammes d'acide azotique à 36°, et 85 kilogrammes de sulfate de

soude. Ce dernier sel est utilisé dans la fabrication du verre ou dans la préparation de la soude artificielle. Il contient des quantités notables de fer emprunté à la matière même des cornues; aussi ces appareils subissent-ils une altération assez prompte, surtout dans la partie qui est exposée aux vapeurs. Pour conserver les cornues, 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 hypoazotique qui se produisent dans les circonstances indiquées précédemment.

On enlève l'acide sulfurique en le précipitant au moyen de l'azotate de baryte, ou même simplement en distillant l'acide azotique (*fig.* 42).

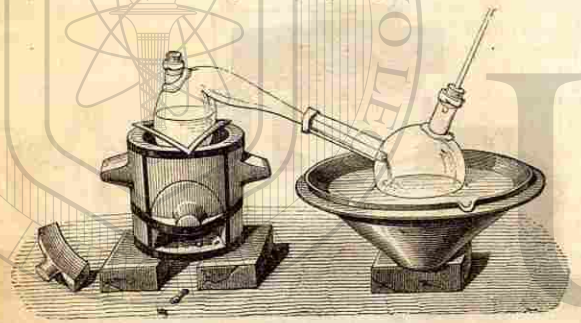


Fig. 42.

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 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.

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

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'essence d'amandes amères en acide benzoïque, le camphre en acide camphorique, l'indigo en acide indigotique, etc.

Acide hypoazotique. AzO^4.

Équiv. en poids = 46. Équiv. en vol. = 4 vol.

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 hypoazotique.

Propriétés. — Cet acide est liquide à la température ordinaire; sa couleur varie avec la température ambiante : jaunâtre à 0°, il est jaune rougeâtre à 15°, et rouge brun à 20°. 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 tache la peau en jaune et la désorganise; il n'est décomposé qu'à la température rouge.

L'acide hypoazotique 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. 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 hypoazotique.

L'acide hypoazotique se combine avec l'acide sulfurique, et donne naissance à un composé cristallin (acide azotosulfurique).

L'acide azotique peut dissoudre l'acide hypoazotique et prendre des teintes qui varient avec sa densité. Cette dissolution contient d'autant plus d'acide hypoazotique 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 hypoazotique, 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 hypoazotique; 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 ajoutée qu'en très-petite quantité et froide, on obtient deux couches liquides superposées : celle du fond est bleue, c'est de l'acide azoteux; la couche supérieure est sensiblement incolore, elle est constituée par de l'acide azotique :

$$2AzO^4 + HO = AzO^3 + AzO^5,HO.$$

L'acide hypoazotique, mis en présence des bases, se comporte de même; il se dédouble, et donne naissance à un mélange d'azotite et d'azotate; ce n'est donc pas un acide distinct :

$$2MO + 2AzO^4 = MO,AzO^3 + MO,AzO^5.$$

On peut considérer l'acide hypoazotique 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 hypoazotique 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 hypoazotique :

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 hypoazotique 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 hypoazotique, 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 hypoazotique en chauffant jusqu'au rouge l'azotate de plomb, qui se décompose alors en oxygène, en oxyde de plomb et en acide hypoazotique :

$$PbO,AzO^5 = AzO^4 + PbO + O.$$

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 sec ondense sous la forme d'un liquide jaune (*fig.* 43).

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 hypoazotique obtenu par cette méthode reste-t-il toujours liquide, et ne peut-il jamais

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN ® DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

cristalliser à une température de — 9° comme l'acide anhydre.

Pour obtenir l'acide hypoazotique 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.

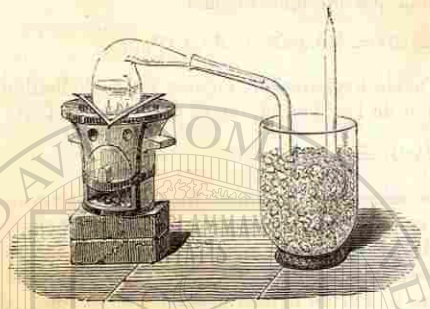


Fig. 42.

On voit alors se déposer dans le récipient des prismes transparents d'acide hypoazotique, qui disparaissent aussitôt qu'il arrive des traces d'humidité dans l'appareil.

Acide azoteux. AzO^3.

Équivalent = 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 peut être cependant préparé dans un état de pureté assez grand en faisant arriver dans un tube refroidi à — 40° un mélange de 4 volumes de bioxyde d'azote et d'un volume d'oxygène.

C'est un liquide couleur indigo foncé, bouillant au-dessous de — 10° et se décomposant à la distillation, ainsi qu'au contact de l'eau :

$$3AzO^3 = 2AzO^2 + AzO^5.$$

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 bioxyde d'azote sur le bioxyde de baryum, par exemple :

$$BaO^2 + AzO^2 = BaO,AzO^3.$$

Deutoxyde d'azote ou bioxyde d'azote. AzO^2.

Équiv. en poids = 30. Équiv. en vol. = 4 vol.

Le bioxyde d'azote a été découvert en 1772 par Hales.

Propriétés. — Le bioxyde 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 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 est immédiatement transformé par l'oxygène de l'air en acide hypoazotique :

$$AzO^2 + 2O = AzO^4.$$

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 bioxyde 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; mais il faut que le phosphore soit bien allumé pour décomposer ce gaz et s'unir à son oxygène. 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.

Si l'on agite du sulfure de carbone avec du bioxyde d'azote et qu'on mette le feu au mélange, il brûle avec une grande rapidité en produisant une belle flamme bleue violacée, très-riche en rayons chimiques, dont on a tiré parti pour opérer certaines réactions, notamment pour obtenir des épreuves photographiques lorsque la lumière solaire fait défaut.

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).

Sous l'influence de la chaleur, le sulfate de fer laisse dégager

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

le bioxyde d'azote qu'il a absorbé. C'est par suite un excellent moyen d'obtenir ce gaz à l'état de pureté parfaite.

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 hypoazotique dans l'acide azotique. Ce phénomène s'explique facilement, car le deutoxyde d'azote est transformé en acide hypoazotique 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 bioxyde d'azote, ce volume est réduit de moitié, et le résidu est de l'azote pur (*fig.* 44).



Fig. 44.

La demi-densité de l'azote 0,48565, 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. On emploie l'appareil qui nous a déjà servi pour la préparation de l'hydrogène (*fig.* 45).

L'acide azotique convenablement étendu est décomposé par le cuivre, qui s'empare d'une partie de son oxygène et le transforme en bioxyde d'azote. L'oxyde de cuivre s'unit à l'acide non décomposé pour former de l'azotate de cuivre. On peut représenter ces réactions par la formule :

$$4(AzO^5,HO) + 3Cu = 3\,(CuO,AzO^5) + AzO^2 + 4HO.$$

Si l'acide azotique était trop concentré, le deutoxyde d'azote serait mêlé d'azote, de protoxyde d'azote et de vapeurs nitreuses.

Le mercure et l'argent traités par l'acide azotique faible produisent du deutoxyde d'azote très-pur.

Aussitôt que le bioxyde d'azote se dégage, on voit se produire dans le flacon une vapeur rougeâtre d'acide hypoazotique qui ré-

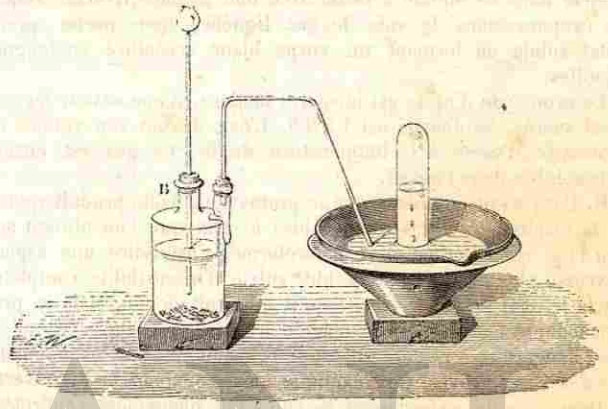


Fig. 45.

sulte de l'union du bioxyde d'azote avec l'oxygène de l'air contenu dans l'appareil, vapeur qui se dissout facilement dans l'acide nitrique employé pour la préparation. Il en résulte une diminution de volume du gaz contenu dans le flacon; aussi voit-on le niveau du liquide s'élever dans le tube abducteur et s'abaisser dans le tube à entonnoir. Souvent même il rentre par ce tube une petite quantité d'air. Mais bientôt tout l'oxygène est absorbé, le bioxyde d'azote qui continue à se former remplit le flacon avec l'azote de l'air; à partir de ce moment, le gaz commence à se dégager. Il faut laisser perdre les premières portions, qui contiennent naturellement de l'azote.

Usages. — L'affinité du bioxyde d'azote pour l'oxygène intervient dans la préparation industrielle de l'acide sulfurique.

Protoxyde d'azote. AzO.

Équiv. en poids = 22. Équiv. en vol. = 2 vol.

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, Faraday a pu non-seulement le liquéfier, mais encore le solidi-

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN ®
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

fier. 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. L'eau dissout son volume de protoxyde d'azote à la température de 5°. Ce gaz est encore plus soluble dans l'alcool.

H. Davy avait remarqué que le protoxyde d'azote produit, quand on le respire, des effets comparables à ceux que l'on obtient aujourd'hui avec l'éther et le chloroforme, c'est-à-dire une espèce d'ivresse plus ou moins agréable, suivie d'insensibilité complète. De là le nom de gaz *hilarant* qu'il lui avait donné. Mais la présence d'une faible quantité d'acide hypoazotique dans ce gaz le rend dangereux à respirer et peut provoquer dans les poumons des désordres graves. On s'explique ainsi comment la découverte de Davy, que des expériences récentes ont pleinement confirmée, a pu être contestée pendant longtemps.

Le protoxyde d'azote possède, comme l'oxygène, la propriété de rallumer une allumette présentant encore quelques points en ignition. Il doit cette propriété à la facilité avec laquelle, sous l'influence de la chaleur, il se décompose en ses éléments, en formant ainsi un mélange beaucoup plus riche en oxygène que l'air ordinaire. La combustion des corps qui peuvent brûler dans l'air sera donc plus vive dans le protoxyde d'azote.

On met en évidence le pouvoir comburant du protoxyde d'azote en plongeant dans des flacons remplis de ce gaz un fragment de phosphore, de soufre ou de charbon, enflammé préalablement à l'air. La combustion de ces différents corps s'effectue avec éclat, et les produits de la combustion ne diffèrent de ceux que l'on a obtenus dans l'oxygène pur que par l'azote du protoxyde employé.

Cette propriété comburante du protoxyde d'azote pourrait faire confondre ce composé avec l'oxygène. Rien n'est plus facile que de distinguer ces deux gaz, si l'on se rappelle que le protoxyde d'azote ne peut être décomposé et par suite fournir l'oxygène nécessaire à une combustion ou une oxydation qu'à une température rouge. Donc si nous mettons le gaz en présence de bioxyde d'azote, rien ne se produira si nous avons affaire au protoxyde d'azote, tandis que l'oxygène donnera de suite des vapeurs orangées d'acide hypoazotique.

Composition. — L'analyse de ce gaz se fait comme celle du deutoxyde d'azote (*fig.* 46).

On chauffe dans une cloche courbe du sulfure de baryum avec un volume déterminé de protoxyde d'azote.

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 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.



Fig. 46

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.* 47).

Si la décomposition était conduite trop rapidement, le protoxyde d'azote serait mêlé d'azote, de bioxyde d'azote ou de va-

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN ® DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

peurs rutilantes, et le dégagement de gaz se ferait avec une rapidité qui pourrait déterminer une détonation.

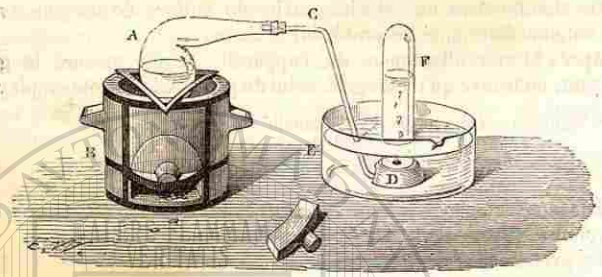


Fig. 47.

On peut encore préparer le protoxyde d'azote en faisant agir l'acide azotique très-étendu sur le zinc, et chauffant légèrement :

$$5(AzO^5,HO) + 4Zn = 4(ZnO.AzO^5) + AzO + 5HO.$$

COMBINAISON DE L'AZOTE AVEC L'HYDROGÈNE.

Ammoniaque. AzH^3.

Équiv. en poids = 17. Équiv. en vol. = 4 vol.

Historique. — Le gaz ammoniac est connu depuis fort longtemps, mais on le confondait avec le carbonate d'ammoniaque. Black distingua ces deux corps, et Priestley fit voir que l'ammoniaque renferme de l'azote et de l'hydrogène, mais ce fut Berthollet qui établit sa composition en 1785.

État naturel. — L'ammoniaque existe en petite quantité dans l'air, à l'état de carbonate et d'azotate. On en trouve dans le guano. Ce gaz se produit toujours dans la décomposition des matières animales.

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 dans plusieurs circonstances 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, on peut remplacer le platine par du sesquioxyde 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 que l'hydrogène mis en liberté 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 sesquioxyde, 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.

La présence de l'ammoniaque dans l'eau de pluie, aussi bien que dans les différentes substances citées précédemment, s'explique sans difficulté, puisqu'on a constaté dans l'air l'existence constante de ce gaz.

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 se rencontrent au moment où ils sortent d'une combinaison.

Propriétés. — L'ammoniaque est un gaz incolore, d'une odeur

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN ® DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

peurs rutilantes, et le dégagement de gaz se ferait avec une rapidité qui pourrait déterminer une détonation.

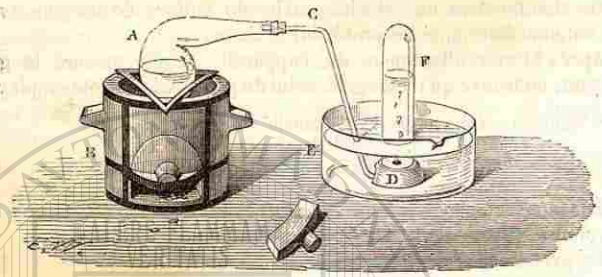


Fig. 47.

On peut encore préparer le protoxyde d'azote en faisant agir l'acide azotique très-étendu sur le zinc, et chauffant légèrement :

$$5(AzO^5,HO) + 4Zn = 4(ZnO.AzO^5) + AzO + 5HO.$$

COMBINAISON DE L'AZOTE AVEC L'HYDROGÈNE.

Ammoniaque. AzH^3.

Équiv. en poids = 17. Équiv. en vol. = 4 vol.

Historique. — Le gaz ammoniac est connu depuis fort longtemps, mais on le confondait avec le carbonate d'ammoniaque. Black distingua ces deux corps, et Priestley fit voir que l'ammoniaque renferme de l'azote et de l'hydrogène, mais ce fut Berthollet qui établit sa composition en 1785.

État naturel. — L'ammoniaque existe en petite quantité dans l'air, à l'état de carbonate et d'azotate. On en trouve dans le guano. Ce gaz se produit toujours dans la décomposition des matières animales.

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 dans plusieurs circonstances 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, on peut remplacer le platine par du sesquioxyde 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 que l'hydrogène mis en liberté 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 sesquioxyde, 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.

La présence de l'ammoniaque dans l'eau de pluie, aussi bien que dans les différentes substances citées précédemment, s'explique sans difficulté, puisqu'on a constaté dans l'air l'existence constante de ce gaz.

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 se rencontrent au moment où ils sortent d'une combinaison.

Propriétés. — L'ammoniaque est un gaz incolore, d'une odeur

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN ® DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

vive et pénétrante, tout à fait caractéristique ; il a une saveur âcre.

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 fait arriver ce gaz 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. Faraday a liquéfié le gaz ammoniac par une autre méthode : ce procédé consiste à faire passer d'abord du gaz ammoniac sur du chlorure d'argent parfaitement sec. A la température ordinaire, ce chlorure peut absorber environ 320 fois son volume d'ammoniaque, et il laisse dégager tout ce gaz quand on le chauffe vers 40°. On introduit donc ce chlorure d'argent ammoniacal dans un tube de verre à parois épaisses, courbé sous forme de V et fermé à l'une de ses extrémités (*fig.* 48) ; après l'introduction du composé, l'autre branche est également scellée à la lampe. — Pour faire l'expérience, il suffit de plonger dans de l'eau à 40° la branche du tube qui contient le chlorure, tout en refroidissant l'autre branche avec de la glace ; au bout de quelques instants, on voit s'y condenser un liquide incolore, transparent, qui est l'ammoniaque liquide. En effet, la tension exercée par le gaz ammoniac liquéfié n'est à 0° que de 4 atmosphères $^1/_2$; par suite, dès que le chlorure d'argent aura dégagé assez de gaz pour exercer cette pression, c'est-à-dire un volume qui, mesuré à la pression de $0^m,760$, équivaudrait à 4 fois $^1/_2$ la capacité du tube, tout le gaz qu'il pourra encore émettre se liquéfiera nécessairement.



Fig. 48.

Lorsqu'on cesse de chauffer le chlorure d'argent, l'ammoniaque liquide repasse à l'état de gaz, qui est absorbé au fur et à mesure, et le composé $AgCl + 3AzH^3$ se reforme.

La densité du gaz ammoniac liquéfié est 0,76. 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.

M. Carré fabrique depuis quelques années 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 A (*fig.* 49), communiquant par un tube C avec un récipient vide B. 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 *t* marque 130° environ. On plonge alors dans un baquet d'eau froide le cylindre A, et on place au milieu du récipient B 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 A. 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.

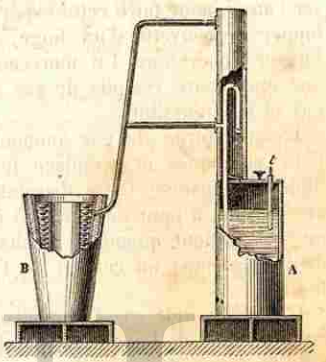


Fig. 49.

Quand l'opération est terminée, l'appareil est prêt à servir de nouveau.

Indépendamment de ces petits réfrigérants à marche intermittente, M. Carré construit de grands appareils à marche continue, que l'on emploie dans l'industrie.

L'ammoniaque se comporte comme une base énergique ; elle forme avec les acides des sels bien définis, qu'on nomme *sels ammoniacaux*.

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 un faisceau de fils 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 fond aussitôt.

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 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.

L'oxygène agit sur l'ammoniaque sous l'influence de l'électricité, et forme de l'eau et de l'azote : $AzH^3 + O^3 = Az + 3HO$.

Il se forme toujours dans ces circonstances un peu d'azotate d'ammoniaque.

Sous l'influence de la mousse de platine légèrement chauffée, un mélange de gaz ammoniac et d'oxygène se transforme en acide azotique : $AzH^3 + O^5 = AzO^5 + 3HO$ (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 :

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

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, il se forme du chlorure d'azote, $AzCl^3$, substance très-détonante.

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 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 chauffé, 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 chauffé 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 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.

Théorie de l'ammonium. — Nous avons vu que l'ammoniaque formait avec les différents acides des sels bien définis : ainsi, avec l'acide chlorhydrique, on obtient le chlorhydrate d'ammoniaque, AzH^3HCl; avec l'acide sulfurique, AzH^3,HO,SO^3, etc. Les sels ammoniacaux sont entièrement analogues par leurs propriétés, par leur forme cristalline, avec les composés correspondants du potassium ou du sodium. De plus, le sulfate d'ammoniaque, en s'unissant au sulfate d'alumine, donne un sel double appelé *alun* d'ammoniaque,

parfaitement isomorphe avec les aluns correspondants fournis par la combinaison du même sulfate d'alumine avec les sulfates de potasse ou de soude. Cependant les formules de ces sulfates ne sont nullement comparables; tandis que nous écrivons le sulfate d'ammoniaque AzH^3,HO,SO^3, nous avons la formule du sulfate de potasse KO,SO^3. Ce serait là une exception à la loi de l'isomorphisme que nous avons formulée au commencement de cet ouvrage : deux corps isomorphes ne posséderaient pas toujours une constitution correspondante.

Afin de faire disparaître cette anomalie, Ampère a proposé d'admettre l'existence d'un radical AzH^4, qu'il a appelé l'*ammonium*, corps composé qui jouerait entièrement le rôle d'un corps simple, d'un métal, comme le potassium ou le sodium.

Si l'on adopte cette hypothèse, on pourra représenter par des formules correspondantes des composés analogues; ainsi :

$(AzH^4)Cl$ correspondant à KCl.
$(AzH^4)O,SO^3$ — KO,SO^3.

Depuis Ampère, bien des tentatives ont été faites pour isoler l'ammonium; jusqu'ici on a échoué, mais cependant, lorsque nous parlerons des sels ammoniacaux, dans la seconde partie de ce livre, nous citerons certaines expériences qui semblent prouver l'existence de ce radical, mais en même temps son extrême instabilité.

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 17. — En effet :

1 équivalent d'azote. ..... = 14
3 équivalents d'hydrogène..... = 3
1 équivalent d'ammoniaque AzH^3... ..... = 17

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, ou le sulfate 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,

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

destinés à dessécher le gaz. Le gaz est recueilli sur le mercure dans l'éprouvette C (*fig.* 50).

On ne peut employer, pour dessécher l'ammoniaque, le chlo-

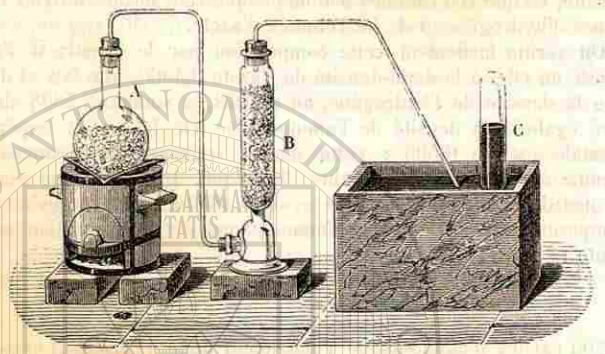


Fig. 50.

rure 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

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 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 nombreuses 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'ablettes 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.

L'ammoniaque jetée dans un espace vicié par l'acide carbonique rend à l'air sa salubrité.

CHLORE. Cl.

Équiv. en poids = 35,5. Équiv. en vol. = 2 vol.

Historique. — 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.

Ampère lui a donné le nom de *chlore*, que tous les chimistes ont adopté.

État naturel. — Le chlore se trouve dans la nature combiné avec les métaux. On le rencontre surtout à l'état de chlorure de sodium, que l'on appelle *sel gemme*, lorsqu'on l'extrait du sein de la terre, et *sel marin*, quand on le retire des eaux de la mer.

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 : lorsqu'on introduit une bougie allumée

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN ®

dans une cloche remplie de ce gaz, sa flamme devient fuligineuse et s'éteint au bout d'un instant.

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 crachements 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.* 51).



Fig. 51.

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 dissout 3,07 à 8°; c'est à cette température que la solubilité de ce gaz est maxima. Cette solubilité diminue rapidement avec la température : à 50°, 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 chlore 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 hypochloreux et de l'acide perchlorique dans l'action du chlore sur l'eau. La dissolution de chlore doit être 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.

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.

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. D'autre part, nous avons vu qu'on peut déterminer la combinaison instantanée de ces deux gaz en les soumettant à l'influence de la lumière bleue que produit la combustion d'un mélange de bioxyde d'azote et de vapeur de sulfure de carbone.

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).

Toutefois certains chimistes pensent que cette énergie plus considérable tient à ce que le chlore contient de l'acide hypochloreux produit, sous l'influence de la radiation solaire, par l'action du chlore sur un peu d'eau restant dans le gaz.

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 est décomposée, 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. En même temps, l'oxygène de l'eau est mis en liberté. Cette décomposition de l'eau par le chlore joue un rôle considérable; elle explique une des propriétés les plus utiles du chlore, c'est son pouvoir oxydant. La solution d'acide sulfureux et celle de sulfate de protoxyde de fer, qui s'oxydent lentement à l'air, s'oxydent instantanément en présence du chlore. L'acide arsénieux ne se change pas à l'air en acide arsénique à la température ordinaire; le chlore en présence de l'eau opère de suite cette transformation.

Les égalités suivantes rendent compte de ces oxydations, basées sur la mise en liberté de l'oxygène dans la décomposition de l'eau par le chlore :

$$Cl + SO^3 + 2HO = SO^3,HO + HCl.$$
$$2\,FeO + Cl + HO = Fe^2O^3 + HCl.$$
$$AsO^3 + 2HO + 2Cl = AsO^5 + 2HCl.$$

Le chlore pourra donc être employé, tantôt comme un agent d'oxydation, tantôt comme un agent de déshydrogénation.

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.

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 les substances hydrogénées; il se combine directement avec plusieurs corps simples,

tels que l'arsenic, le phosphore, l'antimoine, le potassium, etc., qui s'enflamment lorsqu'on les introduit dans un flacon rempli de chlore (*fig.* 52).

Comme on le voit, dans un grand nombre de cas, le chlore se montre plus comburant que l'oxygène lui-même. Car pour s'unir à ce dernier gaz, les corps précédents ont besoin d'avoir été préalablement chauffés. D'ailleurs, le chlore chasse l'oxygène de beaucoup de ses combinaisons.

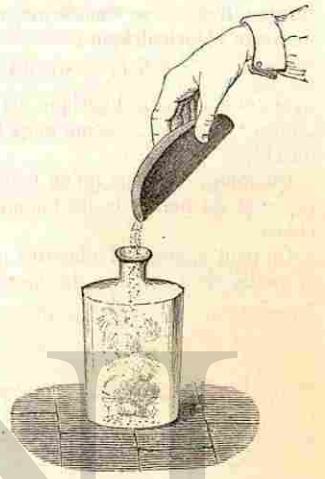


Fig. 52.

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.

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 :

$$MnO^2 + 2HCl = MnCl + 2HO + Cl.$$

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN ® DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

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 bioxyde 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 :

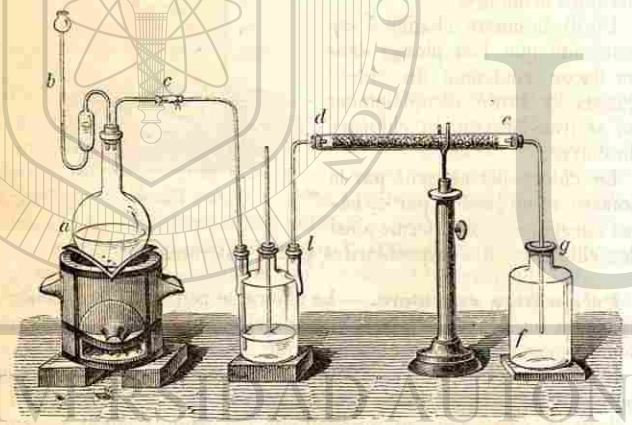


Fig. 53.

$$NaCl + 2\,(SO^3,HO) + MnO^2 = NaO,SO^3 + MnO,SO^3 + Cl + 2HO.$$

Le chlore peut être obtenu à l'état gazeux ou en dissolution.

Pour préparer le chlore gazeux on emploie l'appareil suivant (*fig.* 53).

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 reconnaît 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.

On ne recueille pas le chlore sur le mercure, comme cela se fait pour les autres gaz que l'on veut avoir secs, parce qu'il attaque ce métal à la température ordinaire, en formant avec lui un chlorure.

Quand on ne tient pas à avoir le gaz sec, on peut le recueillir sur l'eau salée, qui en dissout moins que l'eau pure.

La dissolution de chlore se prépare dans un appareil appelé *appareil de Woulf* (*fig.* 54).

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 contient une

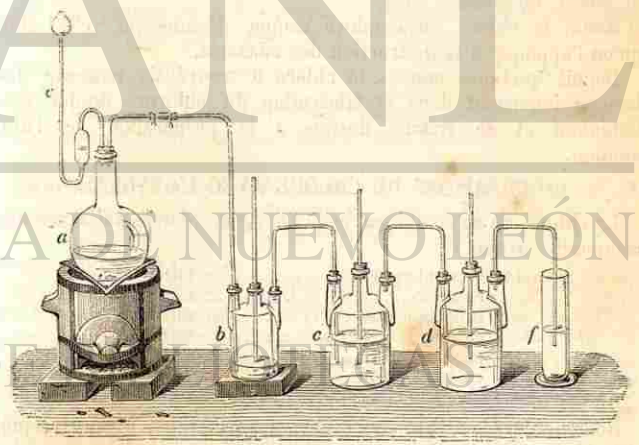


Fig. 54.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

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 rentrer 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 flacons *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 CHLORE 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	$= 2ClO^5,ClO^3$;
—	chloroperchlorique	$= 2ClO^7,ClO^3$.

Nous ne parlerons que des acides hypochloreux, hypochlorique, chlorique et perchlorique.

Acide chlorique. ClO^5.

Équiv. = 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.

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 acide perchlorique, en chlore et en oxygène.

L'acide chlorique, ayant peu de stabilité, doit être considéré 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 décolore ensuite. Il est décomposé par les acides chlorhydrique, sulfhydrique et sulfureux, qui mettent en liberté son chlore et donnent respectivement de l'eau, de l'eau et du soufre, et enfin de l'acide sulfurique.

L'acide chlorique neutralisé par les bases possède encore des propriétés comburantes énergiques. Les chlorates déflagrent sur des charbons ardents ; le soufre, le phosphore, le sulfure d'antimoine, mêlés à ces sels, puis frottés ou frappés sur une enclume avec un marteau, détonent avec violence.

Parmi ces sels, le chlorate de potasse est à peu près le seul employé. On l'obtient en faisant passer un courant de chlore dans une solution concentrée de potasse. On a la réaction :

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

Le chlorate se dépose en paillettes nacrées pendant l'opération, le chlorure de potassium reste dissous dans la liqueur.

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	= 35,5	46,90
5 équivalents d'oxygène	= 40	53,10
1 équivalent d'acide chlorique anhydre	= 75,5	100,00

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 rentrer 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 flacons *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 CHLORE 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	$= 2ClO^5,ClO^3$;
—	chloroperchlorique	$= 2ClO^7,ClO^3$.

Nous ne parlerons que des acides hypochloreux, hypochlorique, chlorique et perchlorique.

Acide chlorique. ClO^5.

Équiv. = 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.

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 acide perchlorique, en chlore et en oxygène.

L'acide chlorique, ayant peu de stabilité, doit être considéré 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 décolore ensuite. Il est décomposé par les acides chlorhydrique, sulfhydrique et sulfureux, qui mettent en liberté son chlore et donnent respectivement de l'eau, de l'eau et du soufre, et enfin de l'acide sulfurique.

L'acide chlorique neutralisé par les bases possède encore des propriétés comburantes énergiques. Les chlorates déflagrent sur des charbons ardents ; le soufre, le phosphore, le sulfure d'antimoine, mêlés à ces sels, puis frottés ou frappés sur une enclume avec un marteau, détonent avec violence.

Parmi ces sels, le chlorate de potasse est à peu près le seul employé. On l'obtient en faisant passer un courant de chlore dans une solution concentrée de potasse. On a la réaction :

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

Le chlorate se dépose en paillettes nacrées pendant l'opération, le chlorure de potassium reste dissous dans la liqueur.

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	= 35,5	46,90
5 équivalents d'oxygène	= 40	53,10
1 équivalent d'acide chlorique anhydre	= 75,5	100,00

C'est cette quantité d'acide chlorique 75,5 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 :

$$KO,ClO^5 + SiFl^2,HFl = SiFl^2,KFl + ClO^5,HO.$$

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.

Équiv. = 91,5.

L'acide perchlorique a été découvert par le comte Frédéric Stadion, et examiné principalement par Serullas et Gay-Lussac.

Propriétés. — L'acide perchlorique, ClO^7,HO, est, d'après M. Roscoë, un liquide très-mobile et incolore, s'il est pur; sa densité est 1,782 à 15° 5. Il est très-avide d'humidité; aussi, quand on le met en contact avec l'eau, fait-il entendre le bruit d'un fer rouge plongé dans ce liquide. Il fait explosion au contact du papier, du bois et surtout du charbon de bois; il se décompose même spontanément au bout d'un certain temps.

Si l'on ajoute à l'acide monohydraté deux équivalents d'eau, la masse se prend en cristaux volumineux par le refroidissement. On obtient ainsi l'acide perchlorique solide, $ClO^7,3HO$, que, depuis Serullas, on considérait comme étant l'acide perchlorique monohydraté. Ces cristaux fument à l'air et y tombent en déliquescence. Ils fondent vers 50°; en se dissolvant dans l'eau, ils dégagent une quantité de chaleur sensible. Leur action sur les matières organiques est moins énergique que celle de l'acide monohydraté, mais ils peuvent cependant allumer le papier ou le bois, lorsqu'on les fond au contact de ces substances.

Lorsqu'on distille de l'acide perchlorique très-étendu, il passe d'abord de l'eau, puis des vapeurs acides et enfin, à 200°, un acide de composition constante, qui répond sensiblement à la formule $ClO^7,5HO$. Cet acide est sirupeux, sa densité est 1,65. L'acide perchlorique étendu ne décolore pas le papier de tournesol, il n'est décomposé ni par la lumière, ni par les acides sulfureux, sulfhydrique et chlorhydrique. Il est donc plus stable que l'acide chlorique.

Le perchlorate de potasse se produit dans la calcination ménagée du chlorate de potasse, comme nous l'avons dit en parlant de la préparation de l'oxygène :

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

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.....	= 35,5	38,77
Oxygène...	= 56	61,23
ClO^7.....	= 91,5	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

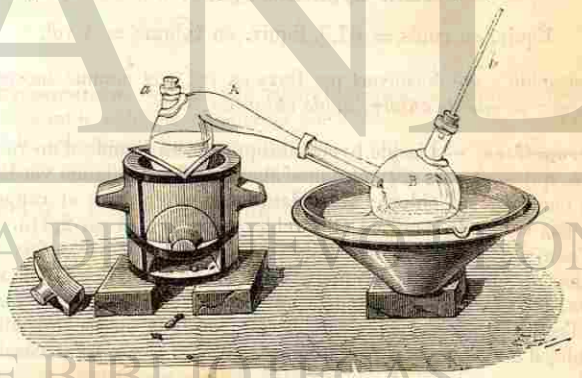


Fig. 55.

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.

3° Enfin il est préférable d'utiliser pour cette préparation la décomposition de l'acide chlorique sous l'influence de la chaleur. On traite le chlorate de potasse par l'acide hydrofluosilicique, comme s'il s'agissait de préparer l'acide chlorique, on sépare par filtration l'hydrofluosilicate de potasse, puis on concentre par la chaleur la liqueur obtenue, jusqu'à formation d'épaisses fumées blanches; on distille alors ce liquide dans un appareil distillatoire (*fig.* 55), dans le récipient duquel vient se condenser l'acide perchlorique aqueux (M. Roscoë).

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. en poids = 67,5. Équiv. en volume = 4 vol.

Cet acide a été découvert par Davy en 1814, 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 2,315.

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. 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 60°, 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

avec détonation. Si l'on met dans un verre à pied du chlorate de potasse, de l'eau et un fragment de phosphore, qu'on y fasse tomber ensuite avec un tube effilé de l'acide sulfurique concentré, il se forme dans le fond du verre de l'acide hypochlorique, qui se décompose au contact du phosphore; celui-ci prend feu et brûle sous l'eau.

L'acide hypochlorique décolore le tournesol et les autres matières organiques colorées. L'acide hypochlorique ne se combine pas avec les bases, et donne toujours un mélange de chlorite et de chlorate :

$$2ClO^4 + 2MO = MO,ClO^3 + MO,ClO^5.$$

(Millon.)

L'acide hypochlorique peut donc être considéré comme un acide double, analogue à l'acide hypoazotique : $2ClO^4 = ClO^5,ClO^3$.

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, qu'in'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, il se produit du bisulfate et du perchlorate de potasse :

$$3(KO,ClO^5) + 4(SO^3,HO) = 2(KO,HO,2SO^3) + 2HO + KO.ClO^7 + 2ClO^4.$$

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.* 56). La température ne doit pas dépasser 30°.



Fig. 56.

Quand on n'a besoin que d'une dissolution de ce corps, on remplace l'acide sulfurique par l'acide

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN ® DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

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. en poids = 43,5. Équiv. en vol. = 2 vol.

On doit la découverte de cet acide à M. Balard.

Propriétés. — L'acide hypochloreux est un liquide d'un 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'acide hypochloreux est extrêmement instable; un choc un peu fort suffit quelquefois pour le décomposer. Il détone au soleil et par une légère chaleur. Le phosphore, l'arsenic, le potassium, le décomposent avec explosion lorsqu'on les met en contact avec lui. L'eau dissout environ deux cents fois son volume de vapeur d'acide hypochloreux, ou plus des 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.

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 produit des phénomènes d'oxydation que l'oxygène et le chlore n'opèrent pas, et que l'on obtient seulement avec le bioxyde d'hydrogène. 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).

La dissolution d'acide hypochloreux doit être conservée à l'abri des rayons du soleil, parce que sans cela elle réagirait sur l'eau pour former de l'acide chlorhydrique et de l'acide perchlorique. Elle est détruite aussi par l'ébullition.

Gay-Lussac a reconnu que le pouvoir décolorant d'un volume d'acide hypochloreux est égal au pouvoir décolorant de deux volumes de chlore, ou, ce qui revient au même, que l'acide hypochloreux décolore deux fois plus que le chlore qu'il renferme. I

faut donc admettre que l'acide hypochloreux agit non-seulement par son chlore, mais encore par l'oxygène que contient la liqueur au moment où la décoloration a lieu, et qu'un volume d'oxygène décolore précisément comme deux volumes de chlore.

On comprend dès lors l'immense importance de l'acide hypochloreux et la préférence dont il doit jouir, comparativement au chlore.

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 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 décompo-

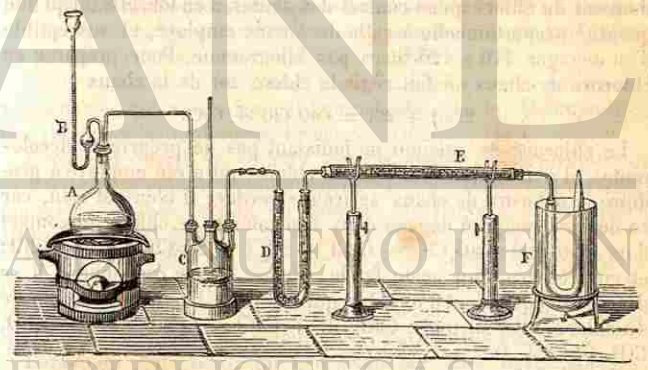


Fig. 57.

ser, vers 300° (*fig.* 57). A est le ballon à chlore, B le tube qui sert 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 déve-

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN ® DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

loppe assez de chaleur pour décomposer quelquefois l'acide hypochloreux : aussi doit-on maintenir le tube qui contient l'oxyde de mercure à une basse température en l'entourant de glace :

$$2HgO + 2Cl = HgO,HgCl + ClO.$$

Le gaz acide hypochloreux est reçu dans des flacons remplis d'air, parce qu'il attaque lentement 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 combinaisons de cet acide avec les bases; elles portent le nom de chlorures décolorants et désinfectants.

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 $CaO, ClO + CaCl$.

Le chlorure de chaux est de beaucoup le plus important, ce qu'il faut attribuer à son bas prix et à la commodité de son emploi. C'est une poudre blanche, facilement transportable dans des barils, ne donnant du chlore qu'au contact des acides, n'en fournissant qu'une quantité proportionnelle à celle de l'acide employé, et susceptible d'en dégager 110 à 120 litres par kilogramme. Pour préparer ce chlorure de chaux on fait régir le chlore sur de la chaux :

$$2CaO + 2Cl = CaO,ClO + CaCl.$$

Le chlorure de calcium ne jouissant pas de propriétés décolorantes, il semble que la moitié du chlore qui a été employé à produire le chlorure de chaux se trouve perdue. Il n'en est rien, car ce dernier composé dégage deux équivalents de chlore au contact d'un acide fort : $CaO,ClO + CaCl + 2HCl = 2CaCl + 2HO + 2Cl$; et en présence d'un acide faible, comme l'acide carbonique, il se dégage un équivalent d'oxygène qui remplace l'équivalent de chlore du chlorure de calcium : $CaO,ClO + CaCl + CO^2 = CaCl + CaO, CO^2 + Cl + O$.

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 connaît 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 sélénhydrique..... 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

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN ® DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

loppe assez de chaleur pour décomposer quelquefois l'acide hypochloreux : aussi doit-on maintenir le tube qui contient l'oxyde de mercure à une basse température en l'entourant de glace :

$$2HgO + 2Cl = HgO,HgCl + ClO.$$

Le gaz acide hypochloreux est reçu dans des flacons remplis d'air, parce qu'il attaque lentement 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 combinaisons de cet acide avec les bases; elles portent le nom de chlorures décolorants et désinfectants.

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 $CaO, ClO + CaCl$.

Le chlorure de chaux est de beaucoup le plus important, ce qu'il faut attribuer à son bas prix et à la commodité de son emploi. C'est une poudre blanche, facilement transportable dans des barils, ne donnant du chlore qu'au contact des acides, n'en fournissant qu'une quantité proportionnelle à celle de l'acide employé, et susceptible d'en dégager 110 à 120 litres par kilogramme. Pour préparer ce chlorure de chaux on fait régir le chlore sur de la chaux :

$$2CaO + 2Cl = CaO,ClO + CaCl.$$

Le chlorure de calcium ne jouissant pas de propriétés décolorantes, il semble que la moitié du chlore qui a été employé à produire le chlorure de chaux se trouve perdue. Il n'en est rien, car ce dernier composé dégage deux équivalents de chlore au contact d'un acide fort : $CaO,ClO + CaCl + 2HCl = 2CaCl + 2HO + 2Cl$; et en présence d'un acide faible, comme l'acide carbonique, il se dégage un équivalent d'oxygène qui remplace l'équivalent de chlore du chlorure de calcium : $CaO,ClO + CaCl + CO^2 = CaCl + CaO, CO^2 + Cl + O$.

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 connaît 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 sélénhydrique..... 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

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN ® DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

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, soumise 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 sesquioxyde 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.

Équiv. en poids = 36,5. Équiv. en vol. = 4 vol.

Historique. — L'acide chlorhydrique a été nommé pendant longtemps *acide marin*, *acide muriatique*, *acide hydrochlorique*. Il paraît avoir été connu des premiers alchimistes; Basile Valentin le décrit sous le nom d'*esprit de sel*, et indique comme moyen de l'obtenir la calcination d'un mélange de vitriol vert et de sel ordinaire. Glauber le prépara plus tard, comme on le fait encore aujourd'hui, en traitant le sel par l'acide sulfurique. Enfin les travaux de Gay-Lussac, Thenard et Davy permirent de fixer exactement sa composition.

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 1 à 2 millièmes.

Propriétés. — Cet acide est gazeux et incolore; son odeur est irritante. Il excite la toux lorsqu'il est introduit dans les voies aériennes; sa densité est 1,2474. Il rougit fortement la teinture de tournesol. Au contact de l'air humide, il répand d'épaisses fumées blanches, dues à ce que le gaz, s'emparant de la vapeur d'eau qui existe dans l'atmosphère, forme avec elle un composé ayant une force élastique faible et par suite se condensant sous forme de brouillard. 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 (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 1,12 à 14°, et entre en ébullition à 106°, sous la pression de 0m,760 (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 HCl + M = MCl + H.

L'acide chlorhydrique, à une température élevée, est décomposé par l'argent.

L'acide chlorhydrique réagit sur les protoxydes en donnant de l'eau et des chlorures : HCl + MO = MCl + HO.

En agissant sur les oxydes plus riches en oxygène que les protoxydes, ou bien il donne encore des chlorures correspondants : $Fe^2O^3 + 3HCl = Fe^2Cl^3 + 3HO$; ou bien, si le chlorure correspondant n'existe pas, il dégage du chlore : $MnO^2 + 2HCl = MnCl + 2HO + Cl$ (préparation du chlore); ou bien encore on peut obtenir du bioxyde d'hydrogène : $BaO^2 + HCl = BaCl + HO^2$ (préparation de l'eau oxygénée).



Fig. 58.

Synthèse et analyse de l'acide chlorhydrique. — Si l'on expose à la lumière diffuse un ballon plein d'hydrogène, adapté, par son col usé à l'émeri, à un flacon de même capacité plein de chlore (*fig.* 58), les deux gaz se combinent peu à peu, et si on sépare les deux vases sous le mercure on reconnaît que le volume gazeux n'a pas changé. De plus, le mer-

cure 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.* 59).



Fig. 59.

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 1,2128 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 47, il faut employer exactement 36,5 d'acide chlorhydrique supposé pur et sec. D'après la composition donnée ci-dessus, cette quantité d'acide se compose de 1 d'hydrogène ou un équivalent, et de 35,5 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.

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 y verse de l'acide sulfurique monohydraté, on adapte au ballon un tube à recueillir les gaz (*fig.* 60). La 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.

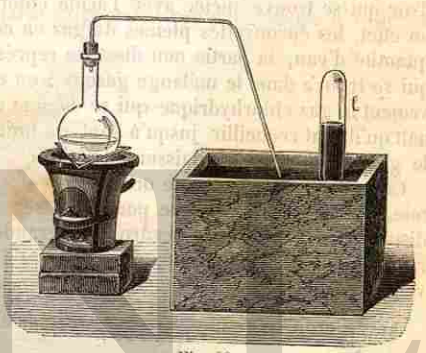


Fig. 60.

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

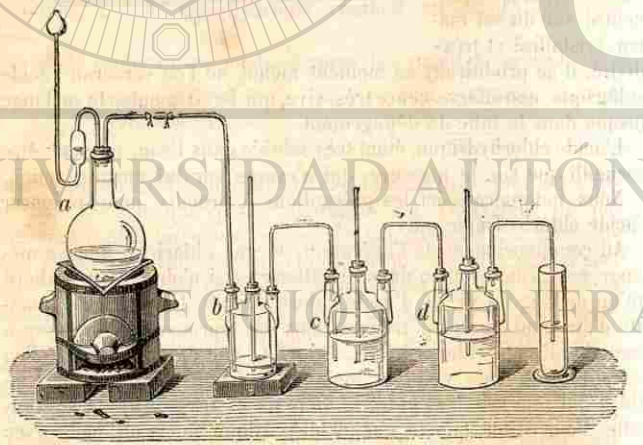


Fig. 61.

chlorhydrique en dissolution dans l'eau, qui est appelé souvent

acide chlorhydrique liquide, s'obtient dans les laboratoires au moyen de l'appareil de Woulf, qui sert à la préparation de presque toutes les dissolutions de gaz dans l'eau (*fig.* 61). 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 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 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 sul-

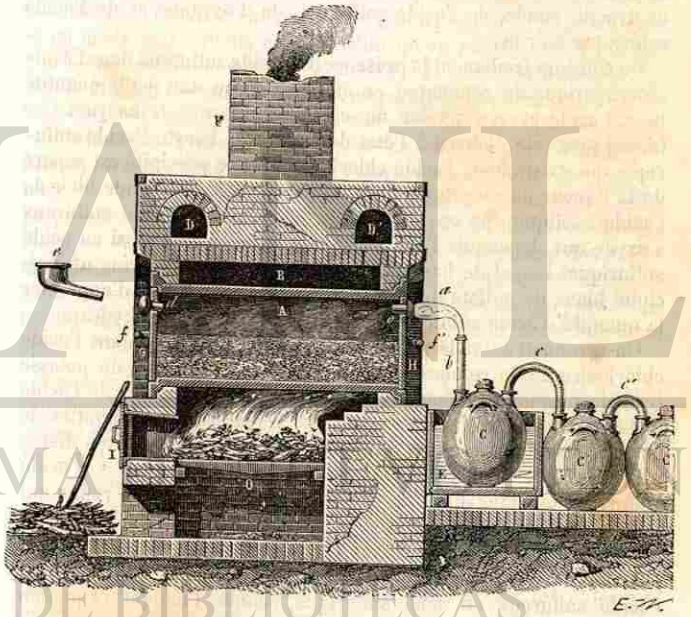


Fig. 62.

furique 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.* 62).

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 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 bioxyde 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 avec 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. Le mélange de ces deux acides constitue l'eau régale.

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, insoluble dans l'eau, plus lourd que ce liquide. 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 bouchant son extrémité avec le doigt, puis 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.

Eau régale.

Si l'on soumet une feuille d'or à l'action de l'acide chlorhydrique, même à la température de l'ébullition, le métal n'est pas attaqué; il en serait de même si l'on remplaçait l'acide chlorhydrique par l'acide azotique. Mais vient-on à faire agir sur le métal le mélange de ces deux acides, l'or se dissout promptement, en se transformant en chlorure. C'est à la propriété de dissoudre l'or, appelé par les alchimistes le roi des métaux, que ce mélange des deux acides azotique et chlorhydrique doit le nom d'*eau régale*. Dans le contact des deux acides précédents, il s'est produit des vapeurs nitreuses et du chlore qui s'est uni au métal :

$$AzO^5,HO + HCl = AzO^4 + Cl + 2HO.$$

L'eau régale est donc à la fois un réactif oxydant et chlorurant.

Outre le chlore et l'acide hypoazotique, il se produit dans l'action réciproque des acides azotique et chlorhydrique deux composés découverts par M. Baudrimont et étudiés par Gay-Lussac : l'acide chloroazoteux, AzO^2Cl, qui correspond à l'acide azoteux, et l'acide chlorohypoazotique, AzO^2Cl^2, qui correspond à l'acide hypoazotique.

L'eau régale, la plus fréquemment employée dans l'industrie, est formée de 3 parties d'acide chlorhydrique et de 1 partie d'acide azotique. On fait d'ailleurs varier ces proportions suivant l'usage auquel l'eau régale est destinée.

BROME. Br.

Équiv. en poids = 80. Équiv. en vol. = 2 vol.

Historique. État naturel. — 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.

Le brôme existe en effet, comme le chlore et l'iode, dans les eaux de la mer; il s'y rencontre en très-petite quantité, mais certains végétaux marins, tels que les fucus et les varechs, jouissent de la propriété de condenser dans leurs tissus des proportions assez notables de cette substance. Aussi a-t-on recours aujourd'hui à ces végétaux pour préparer le brôme aussi bien que l'iode.

C'est à l'état de bromure de sodium et de magnésium que le brôme existe dans l'eau de la mer. 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.

Un grand nombre de sources minérales salées, par exemple celles de Kreusnach, contiennent également des bromures.

Le bromure d'argent est associé au chlorure et à l'iodure dans les minerais du Mexique.

Les propriétés chimiques du brôme et de l'iode sont tellement semblables à celles du chlore, que nous pourrons en tracer l'histoire d'une manière très-rapide.

Propriétés. — Le brôme est un liquide d'un rouge brun, d'une odeur irritante et désagréable, assez analogue à celle du chlore. Son nom dérive du mot grec βρῶμος, fétidité.

La densité du brôme est 2,966. Il se solidifie à une température de — 20° en feuillets cristallins. Sa tension de vapeur est considérable à la température ordinaire; quelques gouttes de brôme tombant 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 vers la température de 0°.

L'affinité du brôme pour l'hydrogène et les métaux est moindre que celle du chlore, qui le déplace toujours de ses combinaisons : c'est sur cette propriété qu'est fondée la préparation du brôme. Le brôme et l'hydrogène ne se combinent pas sous l'influence de la lumière solaire; toutefois le potassium s'enflamme lorsqu'on le fait tomber dans un flacon rempli de vapeur de brôme. Le phosphore, l'arsenic et l'antimoine brûlent également dans la vapeur de brôme.

Le brôme détruit les matières colorantes.

Préparation. — On peut suivre pour cette préparation un procédé calqué sur celui qui nous a servi pour obtenir le chlore. Il suffit de traiter un bromure, le bromure de potassium par exemple, par 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 :

$$2(SO^3,HO) + KBr + MnO^2 = KO.SO^3 + MnO.SO^3 + 2HO + Br.$$

L'opération s'effectue dans un appareil distillatoire; on condense le brôme dans un ballon refroidi (*fig.* 63.)

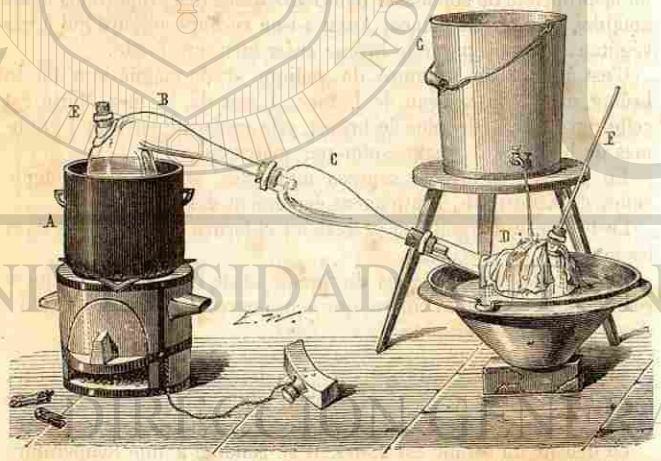


Fig. 63.

Pour obtenir le bromure de potassium, M. Balard faisait passer un courant de chlore dans les eaux mères des marais salants, qui contiennent du bromure de magnésium; le brôme est chassé par le chlore et se dissout dans l'eau, en la colorant en jaune. En agitant cette eau avec de l'éther, elle se décolore parce que le brôme se dissout dans l'éther. On décante cet éther et on le traite par la potasse, qui donne avec le brôme un mélange de bromure et de bromate de potasse, par une réaction analogue à celle qui permet d'obtenir le chlorate de potasse au moyen du chlore et de la potasse :

$$6Br + 6KO = 5KBr + KO,BrO^5.$$

Ce mélange calciné se transforme en bromure de potassium par la décomposition du bromate de potasse en bromure et oxygène. Il ne reste plus qu'à faire cristalliser ce corps, si on veut l'avoir pur.

Nous verrons, en parlant de l'extraction de l'iode, comment on prépare aujourd'hui le brôme à l'aide des soudes de varechs.

Usages. — Le brôme est employé en photographie concurremment avec l'iode. On l'a recommandé pour le traitement du croup et de l'angine couenneuse.

Composés oxygénés du brôme.

On ne connait que trois composés oxygénés du brôme; ce sont : l'*acide hypobromeux*, BrO, l'*acide bromique* BrO^5, et l'*acide perbromique*, BrO^7.

L'acide hypobromeux prend naissance dans les mêmes conditions que l'acide hypochloreux :

$$2Br + 2(KO,HO) = KBr + KO,BrO.$$

L'hypobromite de potasse est un décolorant comme l'hypochlorite.

L'acide bromique se produit quand on fait agir le brôme sur la potasse; on obtient un mélange de bromure de potassium et de bromate de potasse; ce dernier sel est peu soluble, on pourra donc le séparer du bromure et on en retirera l'acide bromique, en le décomposant par l'acide hydrofluosilicique. C'est un oxydant très-énergique, comme l'acide chlorique.

Enfin l'acide perbromique peut s'obtenir en faisant agir le brôme sur l'acide perchlorique :

$$Br + ClO^7 = BrO^7 + Cl.$$

Comme on le voit, le brôme chasse le chlore de ses combinaisons oxygénées.

Acide bromhydrique. HBr

Équiv. en poids = 81. Équiv. en vol. = 4 vol.

Propriétés. — L'acide bromhydrique est un gaz incolore, d'une

odeur piquante, comme l'acide chlorhydrique, répandant comme lui d'épaisses fumées au contact de l'air humide. 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.

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 lentement quand elle reste exposée à l'air, et prend une coloration brune; l'oxygène de l'air forme de l'eau avec l'hydrogène de l'acide bromhydrique, et le brôme isolé reste en dissolution à la faveur de l'acide non décomposé.



Fig. 64.

Analyse. — En procédant exactement comme pour l'acide chlorhydrique (*fig.* 64), 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 que si l'on fait passer ce mélange dans un tube de porcelaine chauffé au rouge.

On obtient encore directement de l'acide bromhydrique en faisant passer de l'hydrogène et de la vapeur de brôme sur de la mousse de platine chauffée à 300 ou 400 (M. Corenwinder).

On ne peut pas se servir pour obtenir cet acide du mode de préparation qui nous a servi pour l'acide chlorhydrique, car l'acide sulfurique concentré décompose l'acide bromhydrique :

$$HBr + SO^3,HO = Br + SO^2 + 2HO.$$

Mais on se le procurera aisément en décomposant par l'eau le bromure de phosphore :

$$PhBr^3 + 3HO = PhO^3 + 3HBr.$$

Pour obtenir le bromure de phosphore, comme cette combinaison se forme avec grand dégagement de chaleur lorsqu'on emploie, comme on était forcé de le faire autrefois, du phosphore ordinaire, il faut avoir soin de faire arriver lentement la vapeur de brôme sur le phosphore en petits fragments, divisés par du verre pilé et humecté d'eau.

Aujourd'hui, on peut se dispenser de ces précautions en employant du phosphore rouge, que l'on introduit dans une cornue (*fig.* 65) avec une très-petite quantité d'eau et du brôme. Sous l'influence d'une température peu élevée, le bromure de phosphore prend naissance et se décompose aussitôt en présence de l'eau.

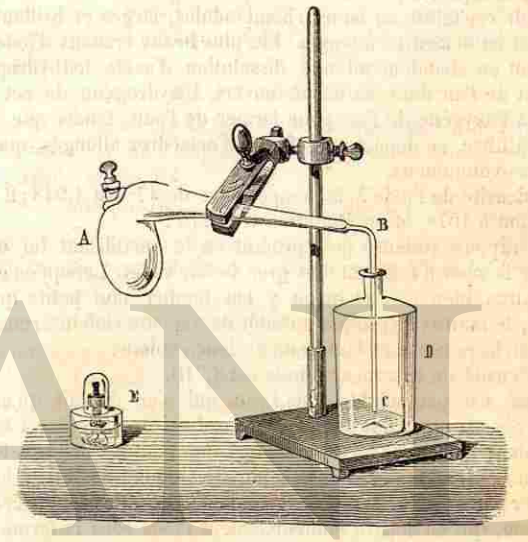


Fig. 56.

IODE. I.

Équiv. en poids = 127. Équiv. en vol. = 2 vol.

Historique. État naturel. — Ce corps a été découvert en 1811 par Courtois, salpétrier à Paris. Gay-Lussac en a examiné les principales propriétés et en a tracé une histoire complète dans un de ses mémoires les plus importants (1813).

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 ou au magnésium dans les plantes marines, telles que les varechs, les fucus, etc., dans les éponges, dans le foie des raies et des morues, dans l'eau de mer, dans quelques sources salées. Enfin on le trouve dans le règne minéral à

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN ® DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

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 encontre 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 175°.

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 trop longtemps prolongé.

L'iode possède les propriétés générales du chlore et du brôme. Son énergie est inférieure à la leur, quand on essaye de l'unir à l'hydrogène et aux métaux; aussi le chlore et le brôme décomposent-ils les iodures. Inversement l'iode a plus d'affinité qu'eux pour l'oxygène.

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.

Une trace de ce corps en solution dans l'eau communique à

l'empois d'amidon une coloration bleu-indigo excessivement intense. Si on chauffe le liquide vers 100°, il se décolore pour se colorer de nouveau en se refroidissant (M. Lassaigne).

Si l'on veut constater la présence d'un iodure dans une liqueur on y ajoute un peu d'empois d'amidon, puis une dissolution étendue de chlore. Le chlore met en liberté l'iode, lequel réagit sur l'amidon et donne la coloration bleue que nous venons d'indiquer. Un excès de chlore aurait fait disparaître la coloration, car il se serait formé de l'acide iodique et de l'acide chlorhydrique aux dépens des éléments de l'eau :

$$5Cl + 5HO + I = IO^5 + 5HCl.$$

On peut faire reparaître la teinte bleue en ajoutant à la liqueur de l'acide sulfureux qui s'emparera de l'oxygène de l'acide iodique et mettra l'iode en liberté :

$$IO^5 + 5SO^2 + 5HO = 5(SO^3,HO) + I.$$

Mais un excès d'acide sulfureux produirait également la décoloration, en transformant l'iode en acide iodhydrique par la décomposition de l'eau :

$$I + SO^2 + 2HO = HI + SO^3,HO.$$

Ces réactions mettent bien en évidence l'affinité à peu près égale de l'iode pour l'oxygène et pour l'hydrogène. Si ce corps ne se combine directement avec aucun d'eux, il décompose néanmoins l'eau comme le chlore, et s'unit indifféremment à l'hydrogène

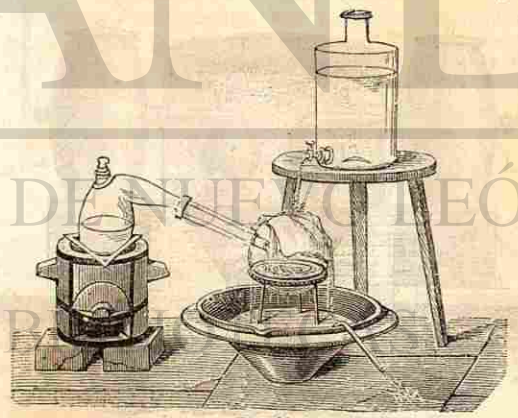


Fig. 66.

ou à l'oxygène, lorsqu'il est en présence d'un corps avide d'oxygène ou d'hydrogène.

Préparation de l'iode. — L'iode peut être obtenu, comme le

chlore, en décomposant un iodure alcalin, l'iodure de potassium par exemple, par l'acide sulfurique et le peroxyde de manganèse :

$$KI + 2(SO^3,HO) + MnO^2 = KO,SO^3 + MnO,SO^3 + 2HO + I.$$

Cette préparation s'exécute dans un appareil distillatoire (*fig.* 66); l'iode est entraîné par la vapeur d'eau et se condense dans le récipient.

Mais on extrait d'ordinaire l'iode des eaux mères des cendres de varechs. Ces eaux mères renferment des chlorures, bromures, iodures, sulfures de sodium et de magnésium, des sulfites et des hyposulfites. A l'aide d'un premier traitement par l'acide sulfurique, on transforme en sulfates ces sulfures, sulfites et hyposulfites, puis on fait passer dans la dissolution un courant de chlore qui déplace d'abord l'iode et que l'on arrête assez tôt pour ne pas décomposer les bromures. L'iode se dépose, il ne reste plus qu'à le laver et à le distiller.

Quant aux bromures qui sont restés dans la liqueur, on en retire le brôme en traitant cette solution par une quantité convenable de bioxyde de manganèse et d'acide sulfurique.

On distille l'iode dans des cornues en grès dont le col entre dans un récipient muni d'un couvercle par lequel on peut enlever la substance sublimée. Les cornues sont enterrées jusqu'au col dans un bain de sable, afin que l'iode cristallise seulement dans ces récipients (*fig.* 67).

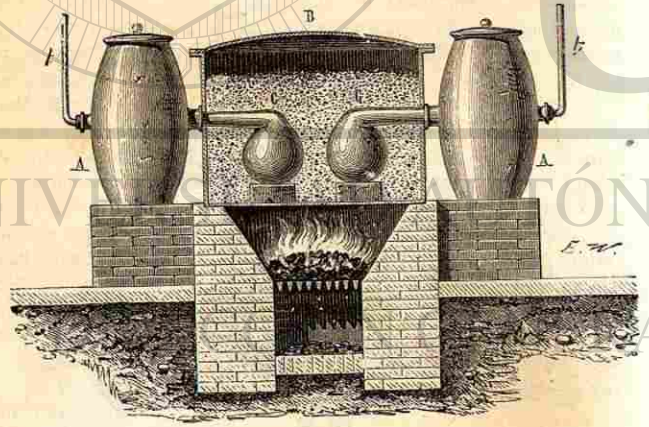


Fig. 67.

Usages de l'iode. — L'iode libre ou combiné avec le potassium est appliqué en médecine au traitement du goître 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.

Composés oxygénés de l'iode.

On connaît deux combinaisons oxygénées de l'iode : l'*acide iodique* IO^5 et l'*acide periodique*, IO^7.

L'acide iodique est un oxydant énergique; il est beaucoup plus stable que l'acide chlorique, car il résiste à la température de 170° sans se décomposer.

On l'obtient en chauffant de l'iode avec de l'acide azotique, ou bien à l'aide de l'iodate de potasse que l'on prépare en chauffant dans un ballon parties égales d'iode et de chlorate de potasse avec 5 parties d'eau : $KO,ClO^5 + I = KO,IO^5 + Cl$.

L'acide periodique se forme lorsqu'on fait passer un courant de chlore dans une solution bouillante d'iodate de soude, à laquelle on ajouté de la soude : $NaO,IO^5 + 2NaO + 2Cl = 2NaCl + NaO,IO^7$.

Acide iodhydrique. HI.

Équiv. en poids = 128. Équiv. en vol. = 4 vol.

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, puis se dépose lentement sous forme d'octaèdres volumineux et très-réguliers.

L'acide iodhydrique est décomposé par le chlore et par le brôme. Il est décomposé également par l'argent et le mercure.



Fig. 68.

Analyse. — Cette analyse se fait au moyen du potassium, comme celle de l'acide chlorhydrique (*fig.* 68); 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. — De même que pour l'acide bromhydrique, on ne peut pas préparer l'acide iodhydrique en traitant un iodure par l'acide sulfurique.

On obtient facilement cet acide en décomposant par l'eau l'iodure de phosphore; il se forme de l'acide phosphoreux et de l'acide iodhydrique :

$$PhI^3 + 3HO = PhO^3 + 3HI.$$

Il suffit pour cela de chauffer légèrement dans une cornue un mélange de phosphore rouge et d'iode additionné d'une petite quantité d'eau.

Si l'on veut préparer une dissolution étendue d'acide iodhydrique, on peut encore faire passer un courant d'acide sulfhydrique dans de l'eau distillée tenant en suspension de l'iode. Ce corps s'empare de l'hydrogène et met le soufre en liberté :

$$HS + I = HI + S.$$

Quand tout l'iode a disparu, il suffit de faire bouillir un instant la solution pour chasser l'acide sulfhydrique qui s'est dissous, et de filtrer pour séparer le soufre.

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

$$AzHI^2.$$

Le nom d'iodure d'azote que porte ce corps est donc impropre, car il ne paraît pas douteux que l'hydrogène entre dans sa constitution.

FLUOR. Fl.

Équiv. en poids = 19. Équiv. en vol. = 2 vol.

On trouve dans la nature une substance cristallisant très-nettement en cubes, que les minéralogistes ont appelée *spath fluor*, et que l'on considère comme formée de calcium et d'un radical, le fluor. Les raisons qui ont conduit Ampère, et après lui tous les chimistes, à admettre l'existence de ce radical, sont les suivantes : L'acide sulfurique, en agissant sur le spath fluor, dégage un gaz acide, fumant à l'air, comme les acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique; en outre, ce gaz forme avec les métaux des composés isomorphes des chlorures, bromures et iodures correspondants. Le fluor viendrait donc se placer à côté des trois métalloïdes dont nous venons d'esquisser l'étude; seulement jusqu'ici il n'a pu être isolé, faute de vases pouvant résister à son action. En effet, quand on traite par le chlore le fluorure d'argent (H. Davy), ou quand on décompose par la pile le fluorure de potassium fondu (M. Fremy), on obtient un gaz formant au contact de l'eau de l'acide fluorhydrique, mais s'unissant en majeure partie au platine du vase dans lequel se fait l'opération.

Acide fluorhydrique. HFl.

Équiv. en poids = 20. Équiv. en vol. = 4 vol.

Propriétés. — L'acide fluorhydrique anhydre est gazeux à la température ordinaire; il se liquéfie à — 20°, dans un mélange de glace et de sel. C'est alors un liquide, répandant à l'air des fumées abondantes, et très-avide d'eau; mis en contact avec elle, il produit le bruit d'un fer rouge.

L'acide monohydraté est liquide et a pour densité 0,987. Il entre en ébullition vers 20°, il fume au contact de l'air humide et se combine avec l'eau en produisant un sifflement.

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, l'argent et le plomb, décomposent l'acide fluorhydrique, s'emparent du fluor et dégagent l'hydrogène.

La propriété la plus remarquable de l'acide fluorhydrique hydraté, c'est son action sur la silice seule ou combinée. A la température ordinaire, l'acide fluorhydrique attaque la silice pour for-

mer de l'eau et un corps gazeux qui a reçu le nom de *fluorure de silicium* :

$$SiO^2 + 2HFl = SiFl^2 + 2HO.$$

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 ou 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 (*fig.* 69). 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.

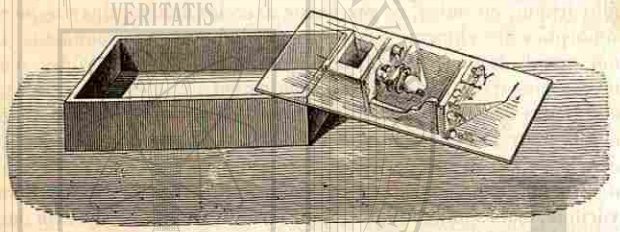


Fig. 69.

On utilise souvent dans l'analyse l'action de l'acide fluorhydrique pour attaquer les silicates, qui résistent à l'action de presque tous les acides.

L'acide fluorhydrique anhydre n'attaque pas le verre.

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.

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 :

$$CaFl + SO^3,HO = CaO,SO^3 + HFl.$$

L'opération ne peut être faite dans une cornue de verre, qui

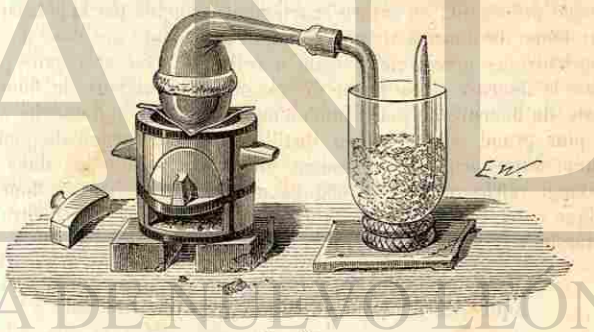


Fig. 70.

serait attaquée par l'acide fluorhydrique; on emploie ordinairement un appareil distillatoire en plomb, qui se compose d'une cornue pouvant se démonter en deux parties (*fig.* 70 et 71).

On introduit en A une partie de spath fluor pulvérisé sur lequel 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 join-

ture 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 150° 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.

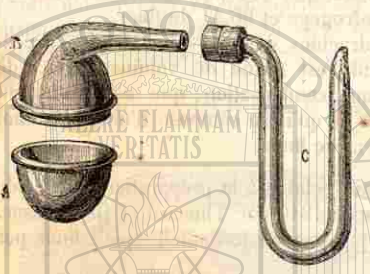


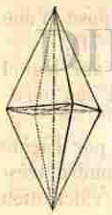
Fig. 71.

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 (Fremy).

SOUFRE. S.

Équiv. en poids = 16. Équiv. en vol. = 1 vol.

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 se trouve dans un grand nombre d'eaux minérales. On le rencontre aussi dans certaines substances animales, quelques huiles essentielles, etc.


Fig. 72.

Les plus beaux échantillons de soufre natif viennent de Sicile, où on les trouve en cristaux dérivant de l'octaèdre (*fig.* 72) et disséminés sur du sulfate de strontiane.

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 des ruptnres déterminées par des dilatations inégales de la masse.

Ce corps prend par le frottement l'électricité résineuse ou négative. Sa densité est représentée par le nombre 2,037.

Le soufre entre en fusion à la température de 110° et en ébullition à 440°. Sa volatilité permet de le débarrasser aisément par la distillation des substances étrangères qu'il peut contenir.

La densité de vapeur du soufre, prise vers 500°, comme l'a fait M. Dumas, est représentée par le nombre 6,654; prise vers 900°, comme l'ont fait MM. Bineau, H. Sainte-Claire Deville et Troost, cette densité n'est plus que le tiers de la précédente, c'est-à-dire 2,22. A partir de cette température, cette valeur reste constante. C'est donc ce nombre qui exprime la véritable densité de la vapeur de soufre. Beaucoup de vapeurs présentent cette particularité de ne posséder une densité constante qu'à partir d'une certaine température. C'est là un fait général, découvert par M. Cahours : les molécules d'une vapeur ne prennent leur écartement normal qu'à une température suffisamment éloignée du point d'ébullition du liquide qui l'a émise.

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 reconnaît 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 200°, 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. Lorsqu'on le porte à 100°, il revient immédiatement à son état normal, et dégage une certaine quantité de chaleur (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 ou 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 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 (*fig.* 72); elle appartient au quatrième système cristallin; l'autre est le prisme oblique à base rhomboïdale (*fig.* 73), et rentre dans le cinquième système cristallin (Mitscherlich).

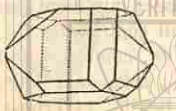


Fig. 73.

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 lentement, 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.

D'autre part, si l'on chauffe du soufre octaédrique vers 100° en le plongeant dans l'eau bouillante, il perd peu à peu sa transparence, et se change en soufre prismatique.

Ces faits montrent qu'il existe pour le soufre deux états d'équilibre moléculaire qui n'ont de stabilité, l'un qu'à la température ordinaire, l'autre qu'à une température voisine de 110°.

Quand on traite par le sulfure de carbone du soufre qui a été chauffé à une température élevée, puis refroidi brusquement, on obtient toujours un résidu qui refuse de se dissoudre, c'est du soufre amorphe (M. Ch. Sainte-Claire Deville). Le soufre amorphe, maintenu quelque temps à 100°, redevient soufre prismatique, et soluble dans le sulfure de carbone.

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 flacon rempli d'oxygène.

Le soufre joue également le rôle de corps combustible vis-à-vis du chlore, du brôme et de l'iode, mais il se comporte comme un agent comburant vis-à-vis des autres métalloïdes et surtout des métaux.

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'au moment où ils sortent d'une combinaison.

Quelques métaux, comme le fer, le cuivre, l'argent, peuvent 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 sulfocarbonique*, pour rappeler les analogies chimiques qu'il présente avec l'acide carbonique :

$$C + O^2 = CO^2 \qquad C + S^2 = CS^2.$$

La similitude de constitution et de propriété de ces deux com-

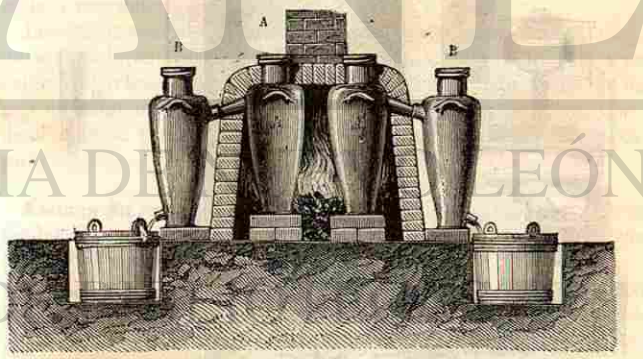


Fig. 74.

posés, l'un oxygéné, l'autre sulfuré, est un fait général; nous en rencontrerons à chaque pas des exemples : ainsi le potassium en s'unissant au soufre donne un sulfure KS, et un sulfhydrate de sulfure de potassium KS,HS, correspondant à l'oxyde de potassium

KO et à la potasse KO,HO. De même les sulfures de fer FeS, Fe^2S^3, Fe^3S^4, sont analogues aux oxydes FeO, Fe^2O^3, Fe^3O^4.

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 condenser (*fig.* 74). La seconde distillation s'exécute avec plus de soin,

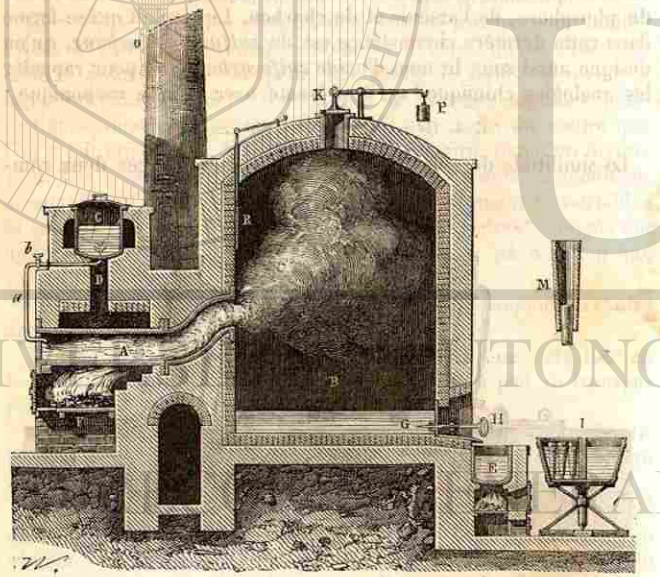


Fig. 75.

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. Lorsque 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.* 75). A représente la cornue dans laquelle se produit la volatilisation du soufre; C est une chaudière dans laquelle on introduit le soufre brut pour l'amener à l'état liquide. Le soufre abandonne dans ce vase la majeure partie de ses impuretés, et pénètre dans la cornue A à l'aide du conduit *a;* B est la chambre de condensation, G le trou de coulée, par lequel s'écoule le soufre fondu, E le vase qui reçoit le soufre que l'on doit mouler en canons, K une soupape par laquelle peut s'échapper l'excès d'air dilaté par la 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 cornues de terre réfractaire disposées horizontalement dans un *fourneau de galère.* Le soufre est condensé dans un récipient en fonte contenant de l'eau froide. La réaction qui se produit est la suivante : $3FeS^2 = 2S + Fe^3S^4$.

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.

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.

Usages du soufre. — Le soufre a des usages nombreux dans l'industrie; sa consommation annuelle, en France, est d'environ 40 millions de kilogrammes.

La majeure partie de ce soufre est employée pour la fabrication de l'acide sulfureux, de l'acide sulfurique et du sulfure de carbone.

Mélangé avec le charbon et le nitre, il constitue la poudre à tirer.

Le soufre est employé dans la fabrication des allumettes, et pour la vulcanisation du caoutchouc.

Il est utilisé souvent pour faire des moules et des médailles ou pour prendre des empreintes.

Il est classé enfin parmi les agents thérapeutiques; on l'applique en médecine au traitement des maladies de la peau.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

La fleur de soufre a plus récemment 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 ensuite; il a fallu leur donner des dénominations particulières. Ces nouveaux acides peuvent être placés à côté de l'acide hyposulfurique S^2O^5; ils contiennent tous le même nombre d'équivalents d'oxygène, tandis que les équivalents de 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 également par MM. Fordos et Gélis.

Enfin, dans ces derniers temps, M. Schutzenberger a découvert encore un nouvel acide ayant pour formule S^2O^3H, et qu'il a appelé acide hydrosulfureux.

Nous parlerons d'abord de l'acide sulfureux et de l'acide sulfurique, qui sont les plus importants des acides du soufre.

Acide sulfureux. SO^2.

Équiv. en poids = 32. Équiv. en vol. = 2 vol.

Historique. — L'acide sulfureux a été connu en même temps que le soufre, mais il n'a été distingué que par Stahl. Priestley l'a isolé à l'état de pureté en 1774. Gay-Lussac et Berzelius ont donné ses principales propriétés et sa composition.

Ce gaz se dégage en grande quantité des volcans.

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 2,234.

Il se liquéfie par un froid de — 15°. 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. On a cru remarquer même qu'un corps éteint dans l'acide sulfureux se rallume plus difficilement que lorsqu'il a été éteint dans un autre gaz. En se fondant sur cette propriété, on a conseillé l'emploi du soufre pour éteindre les feux de cheminée. Il suffit pour cela de jeter dans le foyer une certaine quantité de fleur de soufre et de boucher l'ouverture de la cheminée avec des draps mouillés. Le soufre brûle aux dépens de l'oxygène de l'air contenu dans la cheminée et produit de l'acide sulfureux qui éteint la suie enflammée.

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. En présence de l'eau, l'oxygène se combine rapidement avec l'acide sulfureux, et il y a formation d'acide sulfurique.

Cette avidité de l'acide sulfureux pour l'oxygène, en présence de l'eau, rend compte de l'existence de l'acide sulfurique dans l'eau de pluie qui tombe dans les grands centres manufacturiers; la houille, en brûlant, dégage dans l'air de l'acide sulfureux provenant du soufre des pyrites qui s'y trouvent généralement. L'eau pluviale à Manchester renferme environ 1 centigramme d'acide sulfurique par litre.

L'hydrogène décompose l'acide sulfureux au rouge, pour donner de l'eau et du soufre. Dans certaines circonstances, l'hydrogène peut s'unir aux deux éléments de l'acide sulfureux et former de l'eau et de l'acide sulfhydrique : $SO^2 + 3H = 2HO + HS$.

C'est ce qui arrive lorsqu'on verse une dissolution d'acide sulfureux dans un appareil à hydrogène contenant du zinc et de l'acide sulfurique étendu. Si l'on fait traverser au gaz hydrogène une solution d'acétate de plomb, on constate la production d'un précipité noir, qui est du sulfure de plomb.

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 : $SO^2Cl + 2HO = SO^3,HO + HCl$.

Le chlore humide agit aussi sur l'acide sulfureux et le transforme en acide sulfurique : $SO^2 + 2HO + Cl = SO^3,HO + HCl$.

La fleur de soufre a plus récemment 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 ensuite; il a fallu leur donner des dénominations particulières. Ces nouveaux acides peuvent être placés à côté de l'acide hyposulfurique S^2O^5; ils contiennent tous le même nombre d'équivalents d'oxygène, tandis que les équivalents de 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 également par MM. Fordos et Gélis.

Enfin, dans ces derniers temps, M. Schutzenberger a découvert encore un nouvel acide ayant pour formule S^2O^3H, et qu'il a appelé acide hydrosulfureux.

Nous parlerons d'abord de l'acide sulfureux et de l'acide sulfurique, qui sont les plus importants des acides du soufre.

Acide sulfureux. SO^2.

Équiv. en poids = 32. Équiv. en vol. = 2 vol.

Historique. — L'acide sulfureux a été connu en même temps que le soufre, mais il n'a été distingué que par Stahl. Priestley l'a isolé à l'état de pureté en 1774. Gay-Lussac et Berzelius ont donné ses principales propriétés et sa composition.

Ce gaz se dégage en grande quantité des volcans.

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 2,234.

Il se liquéfie par un froid de — 15°. 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. On a cru remarquer même qu'un corps éteint dans l'acide sulfureux se rallume plus difficilement que lorsqu'il a été éteint dans un autre gaz. En se fondant sur cette propriété, on a conseillé l'emploi du soufre pour éteindre les feux de cheminée. Il suffit pour cela de jeter dans le foyer une certaine quantité de fleur de soufre et de boucher l'ouverture de la cheminée avec des draps mouillés. Le soufre brûle aux dépens de l'oxygène de l'air contenu dans la cheminée et produit de l'acide sulfureux qui éteint la suie enflammée.

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. En présence de l'eau, l'oxygène se combine rapidement avec l'acide sulfureux, et il y a formation d'acide sulfurique.

Cette avidité de l'acide sulfureux pour l'oxygène, en présence de l'eau, rend compte de l'existence de l'acide sulfurique dans l'eau de pluie qui tombe dans les grands centres manufacturiers; la houille, en brûlant, dégage dans l'air de l'acide sulfureux provenant du soufre des pyrites qui s'y trouvent généralement. L'eau pluviale à Manchester renferme environ 1 centigramme d'acide sulfurique par litre.

L'hydrogène décompose l'acide sulfureux au rouge, pour donner de l'eau et du soufre. Dans certaines circonstances, l'hydrogène peut s'unir aux deux éléments de l'acide sulfureux et former de l'eau et de l'acide sulfhydrique : $SO^2 + 3H = 2HO + HS$.

C'est ce qui arrive lorsqu'on verse une dissolution d'acide sulfureux dans un appareil à hydrogène contenant du zinc et de l'acide sulfurique étendu. Si l'on fait traverser au gaz hydrogène une solution d'acétate de plomb, on constate la production d'un précipité noir, qui est du sulfure de plomb.

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 : $SO^2Cl + 2HO = SO^3,HO + HCl$.

Le chlore humide agit aussi sur l'acide sulfureux et le transforme en acide sulfurique : $SO^2 + 2HO + Cl = SO^3,HO + HCl$.

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 hypoazotique, suivant que l'acide azotique est étendu ou concentré :

$$3SO^2 + AzO^5,3HO = 3(SO^3,HO) + AzO^2.$$
$$SO^2 + AzO^5,HO = SO^3,HO + AzO^4.$$

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° (M. de la Rive). On a obtenu récemment deux 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 $0^m,760$.

La dissolution d'acide sulfureux présente toutes les propriétés chimiques du gaz sulfureux. 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 certaines 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 les 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 hypoazotique et forme un composé solide cristallisant en prismes droits rectangulaires à quatre pans que nous nommerons *acide azotosulfurique*. Ce corps a été examiné 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 hypoazotique. Il se dépose bientôt dans le tube des cristaux d'acide azotosulfurique, et il se forme en outre un liquide bleu qui est de l'acide azoteux : $2AzO^4 + 2SO^2 = S^2AzO^9 + AzO^3$.

L'acide azotosulfurique se produit encore, selon Gay-Lussac, en mettant en contact de l'acide sulfurique monohydraté et de l'acide hypoazotique :

$$2AzO^4 + 2(SO^3,HO) = AzO^5,2HO + S^2AzO^9.$$

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 :

$$S^2AzO^9 \begin{cases} 2SO^2 + AzO^5. \\ 2SO^3 + AzO^3. \\ S^2O^5 + AzO^4. \end{cases}$$

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 démontré 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 (Faraday).

L'acide sulfureux liquide, projeté dans une capsule de platine chauffée au rouge, ne disparaît pas subitement, et se conserve pen-

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

dant longtemps à l'état liquide, en affectant la 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. 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 est sensiblement la moitié de 2,22, nombre qui représente la densité du soufre. En conséquence, 1 vol. d'acide sulfureux contient 1 vol. d'oxygène et $^1/_2$ vol. de soufre.

La quantité d'acide sulfureux qui sature un équivalent de base est 32. Ce nombre se compose de 1 équivalent de soufre = 16 et de 2 équivalents d'oxygène = 16. La formule de l'acide sulfureux est SO^2, représentant 2 volumes, formés de 2 volumes d'oxygène et d'un volume de vapeur de soufre avec condensation de 1/3.

Préparation de l'acide sulfureux gazeux. — Dans l'industrie, on produit toujours l'acide sulfureux en brûlant à l'air du soufre ou des pyrites.

Lorsqu'on emploie les pyrites on a la réaction $2FeS^2 + 11O = Fe^2O^3 + 4SO^2$.

Dans les laboratoires, on prépare cet acide par différents procédés dont nous ferons connaître les principaux :

1° *Par oxydation du soufre.* — On chauffe dans une cornue de terre 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 (Berthier).

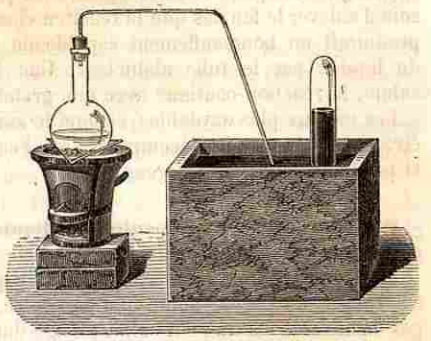


Fig. 76.

2° *Par réduction de l'acide sulfurique.* — 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, on ne peut donc employer cette méthode, d'ailleurs

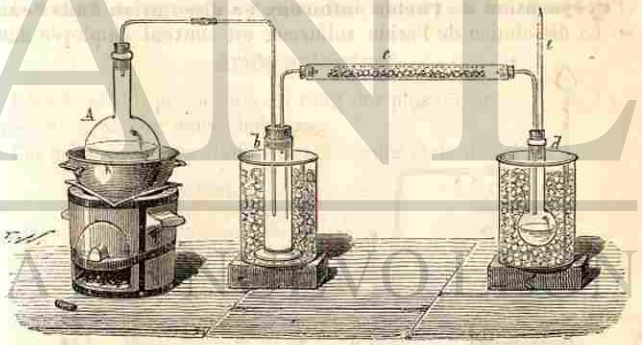


Fig. 77.

très-économique, que dans les cas où ce gaz ne peut pas nuire, par exemple lorsqu'on veut préparer une dissolution d'acide sulfureux.

Voici la formule qui représente cette réaction :

$2(SO^3,HO) + C = CO^2 + 2SO^2 + 2HO$.

3° En chauffant, dans un ballon de verre, du cuivre, du mercure ou de l'argent avec de l'acide sulfurique concentré (*fig.* 76) :

$2(SO^3,HO) + Cu = CuO,SO^3 + 2HO + SO^2$.
$2(SO^3,HO) + Hg = HgO,SO^3 + 2HO + SO^2$.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN ® DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Ce mode de préparation est le plus employé et celui qui donne de l'acide sulfureux pur.

Lorsqu'on emploie le cuivre pour cette préparation, il faut avoir soin d'enlever le feu dès que la réaction commence; sans quoi il se produirait un boursouflement capable de faire passer une partie du liquide par le tube abducteur. Une fois le boursouflement calmé, la réaction continue avec une grande régularité.

Les métaux plus oxydables, comme le zinc ou le fer, ne peuvent être employés, car ils décomposeraient l'eau de l'acide sulfurique et produiraient de l'hydrogène.

Préparation de l'acide sulfureux liquide. — L'acide sulfureux est un des gaz qui se liquéfient le plus facilement.

Pour l'obtenir à l'état liquide, on attaque dans un ballon du cuivre par de l'acide sulfurique concentré, et l'on fait arriver le gaz bien sec dans un petit ballon plongé dans un mélange de glace pilée et de sel marin (*fig.* 77).

On voit se condenser bientôt un liquide incolore et très-mobile qui est l'acide sulfureux. Ce corps doit être conservé dans des tubes scellés à la lampe.

Préparation de l'acide sulfureux en dissolution dans l'eau. — La dissolution de l'acide sulfureux est souvent employée dans

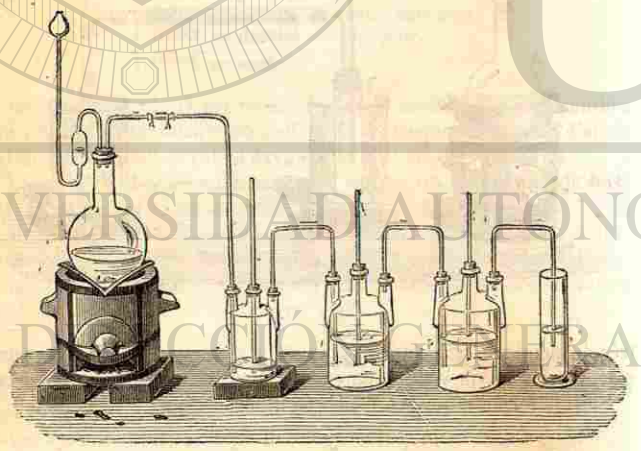


Fig. 78.

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 (*fig.* 78).

La dissolution d'acide sulfureux, étant altérée par l'oxygène de l'air, doit être conservée dans des flacons qu'elle remplit entièrement.

Malgré ces précautions, 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.

La présence de l'acide sulfurique est facile à constater à l'aide du chlorure de baryum, qui donnera un précipité blanc insoluble de sulfate de baryte; il ne se serait pas produit de précipité si la liqueur préalablement étendue avait contenu seulement de l'acide sulfureux.

Usages. — L'acide sulfureux est employé dans la fabrication de l'acide sulfurique, dans le blanchiment de la soie, de la laine, de la paille, 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.

Acide sulfurique anhydre. SO^3.

Équiv. en poids = 40. Équiv. en vol. = 2 vol.

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°, lorsqu'il vient d'être préparé; mais il se change peu à peu en une modification isomérique qui ne fond plus qu'à 100° environ. Il suffit d'ailleurs de le fondre pour lui rendre ses propriétés premières. 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

BIBLIOTECA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

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 (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 un 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.

Ces fumées sont dues à ce que ce corps possède une tension de vapeur très-forte à la température ordinaire et qu'ensuite, étant très-avide d'eau, il s'empare de l'humidité de l'air pour former un hydrate dont la tension de vapeur est à peu près nulle et qui par suite se précipite sous forme de brouillard.

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, comme on l'a vu précédemment, préparer l'acide sulfurique anhydre en faisant passer sur de la mousse de platine légèrement

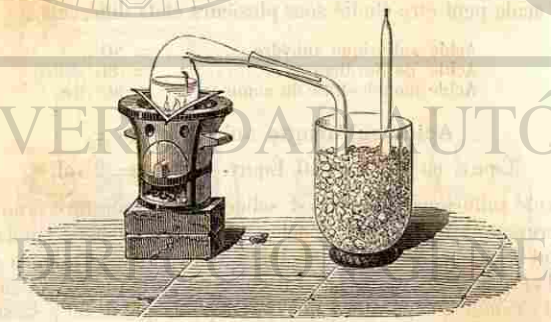


Fig. 79.

chauffée un mélange d'acide sulfureux et d'oxygène; mais on obtient ordinairement l'acide sulfurique anhydre en distillant, à une température de 150° environ, l'acide de Nordhausen, qui peut donner ainsi le quart de son poids d'acide sulfurique anhydre (*fig.* 79).

L'acide anhydre distille seul, car l'acide monohydraté bout à 325°.

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 :

$$NaO,2SO^3 = NaO,SO^3 + SO^3.$$

Acide sulfurique de Nordhausen. $(SO^3)^2,HO$.

Cet acide doit son nom à la petite ville de Nordhausen, en Saxe, près de laquelle, à l'origine, on le préparait.

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 protoxde 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

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN ®
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

des récipients dont la forme est à peu près la même que celle des cornues (*fig.* 80).

La formule suivante représente la réaction :

$$2(FeO,SO^3) = SO^2 + SO^3 + Fe^2O^3.$$

L'action de la chaleur sur le sulfate de fer a d'abord pour effet de le transformer en sous-sulfate de sesquioxyde, le protoxyde s'emparant d'une portion de l'oxygène de l'acide sulfurique comme

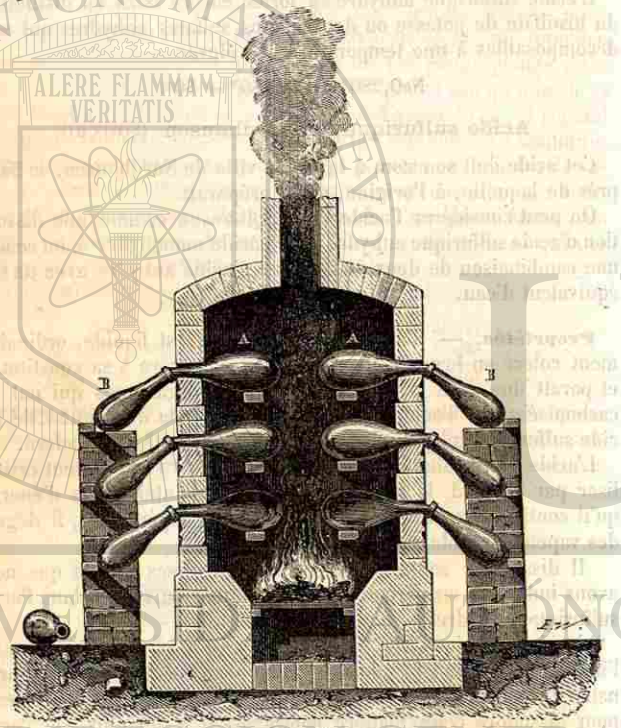


Fig. 80.

l'indique la formule : $2(FeO,SO^3) = SO^2 + Fe^2O^3,SO^3$. C'est ce qui explique le dégagement d'acide sulfureux au commencement de l'opération. On a donc intérêt à peroxyder l'oxyde de fer avant d'opérer la distillation ; c'est ce que l'on fait en Bohême, où l'on dessèche le sulfate de fer dans des fours à flamme oxydante ; on obtient dans ce cas un rendement plus considérable en acide sulfurique.

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 monohydraté. SO^3,HO.

Équivalent = 49.

Historique. — On attribue la découverte de l'acide sulfurique à Basile Valentin, qui vivait au XV^e^ siècle ; mais ce n'est que depuis Lavoisier qu'on connaît sa composition.

État naturel. — Combiné aux bases, l'acide sulfurique se rencontre abondamment dans la nature ; le plus répandu est le sulfate de chaux. Il existe à l'état libre dans quelques cours d'eau qui prennent leur source aux environs des volcans ; on cite le rio Vinagre (Amérique du Sud), qui contient environ 2 grammes de cet acide par litre.

Propriétés. — 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 agit si rapidement sur les membranes animales, qu'il doit être considéré comme un violent poison.

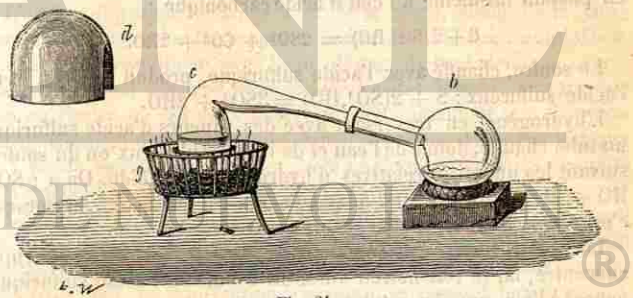


Fig. 81.

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.* 81), dont le col s'engage dans un 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

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

soubresauts qui l'accompagnent presque toujours, et qui peuvent briser la cornue. A cause de la viscosité du liquide et de son adhérence pour le verre, les bulles de vapeur prennent naissance seulement dans les parties le plus fortement chauffées, c'est-à-dire au fond de la cornue, et lorsque ces vapeurs ont acquis une tension notablement supérieure à celle de l'atmosphère. Une fois formées, elles soulèvent brusquement le liquide qu'elles traversent, de sorte que celui-ci, en retombant, produit un choc capable de briser l'appareil distillatoire. Gay-Lussac a proposé d'éviter ces 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 : $SO^3,HO = SO^2 + O + HO$.

Les métalloïdes exercent en général 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 :

$$C + 2(SO^3,HO) = 2SO^2 + CO^2 + 2HO.$$

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'hydrogène, en traversant avec des vapeurs d'acide sulfurique un tube chauffé, donne de l'eau et de l'acide sulfureux ou du soufre, suivant les quantités relatives d'hydrogène et d'acide. On a : $SO^3, HO + H = 2HO + SO^2$, quand l'acide est en excès, et lorsque c'est l'hydrogène : $SO^3,HO + 3H = 4HO + S$.

Lorsqu'on plonge un fragment de bois dans l'acide sulfurique concentré, on le voit noircir aussitôt. De même l'acide sulfurique, exposé à l'air, prend une teinte brune qui est due aux poussières organiques qui sont tombées à sa surface. On peut décolorer 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.

Exposé à l'air humide, il augmente considérablement de volume et absorbe jusqu'à 15 fois son poids d'eau. On utilise cette propriété, soit pour dessécher les gaz, en les faisant passer dans des tubes en U contenant de la pierre ponce imprégnée d'acide sulfurique concentré, soit pour activer l'évaporation des dissolutions salines en plaçant celles-ci sous une cloche au-dessus d'un vase contenant le même acide.

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.

Ce mélange doit être fait lentement, et en versant l'acide dans l'eau, car, si l'on versait l'eau dans l'acide, cette eau pourrait se réduire en vapeur et déterminer des projections dangereuses pour l'opérateur. En versant l'acide dans l'eau, on n'a pas cet inconvénient à redouter parce que la masse d'eau refroidit l'acide, qui, d'ailleurs, se rendant au fond du vase en raison de sa grande densité, ne se mélange que peu à peu.

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 1 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 se produit lorsqu'on mélange 2 équivalents d'eau avec 1 équivalent d'acide monohydraté ; c'est pour cette raison que l'on regarde $SO^3,3HO$ comme un hydrate défini. On obtient un autre hydrate défini en mêlant 1 équivalent d'acide monohydraté avec 1 équivalent d'eau, car par le refroidissement, cet acide cristallise en prismes hexagonaux, fusibles à 8°,5.

D'après M. Marignac, l'acide sulfurique ordinaire renfermerait $\frac{1}{12}$ d'équivalent d'eau de plus que ne le comporte la formule SO^3,HO. Pour obtenir l'acide monohydraté, il faudrait ajouter un peu d'acide anhydre à l'acide du commerce refroidi au-dessous de 0° ;

on obtiendrait ainsi des cristaux fusibles à 10°,5, et le point d'ébullition de ce nouvel acide serait à 338°.

Composition. — On peut déterminer 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 :

16 = 1 équivalent de soufre;
24 = 3 équivalents d'oxygène.
40 = 1 équivalent d'acide sulfurique.

La méthode que nous venons d'indiquer conduit difficilement à un résultat exact, car l'attaque du soufre par l'acide azotique étant lente, il faut faire bouillir cet acide, ce qui occasionne la perte d'une certaine proportion d'acide sulfurique entraînée par les vapeurs d'acide azotique.

Aussi vaut-il mieux, pour déterminer la composition de l'acide sulfurique, faire passer des vapeurs de cet acide anhydre dans un tube chauffé au rouge; on recueille un mélange gazeux formé de 2 volumes d'acide sulfureux et de 1 volume d'oxygene, ce que l'on vérifie en introduisant dans ce mélange une solution alcaline qui absorbe l'acide sulfureux : après l'absorption, le volume est réduit au tiers. Or, si l'on ajoute

2,234, densité de l'acide sulfureux,
0,553, demi-densité de l'oxygène,
2,787, densité de vapeur de l'acide anhydre.

Donc l'acide anhydre est composé de 2 vol. d'acide sulfureux et de 1 vol. d'oxygène, condensés en 2 vol., et comme 2 vol. d'acide sulfureux sont formés par 1 vol. de vapeur de soufre et 2 vol. d'oxygène, on peut dire que 2 vol. de vapeur d'acide sulfurique anhydre contiennent 1 vol. de vapeur de soufre et 3 vol. 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 49 d'acide monohydraté perdent très-sensiblement 9 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 décompose l'acide azotique; il se forme de l'acide sulfurique et de l'acide hypoazotique :

$$SO^2 + AzO^5,HO = SO^3,HO + AzO^4.$$

2° L'acide hypoazotique, mis en présence de l'eau, se change en deutoxyde d'azote et en acide azotique :

$$3(AzO^4) + 2HO = 2(AzO^5,HO) + AzO^2.$$

3° Le deutoxyde d'azote, en contact avec l'oxygène, se transforme en acide hypoazotique :

$$AzO^2 + O^2 = AzO^4.$$

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 hypoazotique peut aussi réagir sur l'acide sulfurique, en donnant naissance à de l'acide azotique et à de l'acide azotosulfurique :

$$2AzO^4 + 2(SO^3,HO) = AzO^5,2HO + S^2AzO^9.$$

5° L'acide azotosulfurique se produit aussi, comme on l'a vu, par l'action de l'acide sulfureux sur l'acide hypoazotique :

$$2SO^2 + 2AzO^4 = S^2AzO^9 + AzO^3.$$

6° L'acide azotosulfurique est décomposé par l'eau, et donne de l'acide sulfurique, de l'acide azotique et du deutoxyde d'azote :

$$3(S^2AzO^9) + 7HO = 6(SO^3,HO) + AzO^5,HO + 2AzO^2.$$

La production de l'acide azotosulfurique (cristaux des chambres de plomb) ne doit se présenter que rarement dans la fabrication de

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN ® DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

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 hypoazotique 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 hypoazotique 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, et qu'alors 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 acide hypoazotique, 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 hypoazotique.

On voit donc qu'en faisant arriver d'une manière continue dans un appareil contenant une certaine quantité d'acide azotique, de l'acide sulfureux, de l'eau et de l'air, 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 3000 mètres cubes: il existe même des chambres de plomb de 10000 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 hypoazotique; 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 hypoazotique, 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. 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 aucune variation de pression ni 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, ou par le grillage de la pyrite.

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 cascade 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 y apporte l'oxygène qui doit changer le deutoxyde d'azote en acide hypoazotique.

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 100 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 82 :

A, A, foyers dans lesquels on brûle le soufre; la sole de ces fours est formée 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 cascade sur des étagères de grès K; J est la grande chambre où se passe la majeure partie de la réaction; le sol est plus bas que celui des autres chambres, de sorte que tout l'acide formé s'y accumule. La réaction y est très-vive; les parois s'échauffent, et si l'on conduisait les gaz immédiatement dans l'atmosphère, il y aurait une perte considérable de vapeurs nitreuses et même d'acide sulfurique en suspension dans l'air. Aussi dispose-t-on à la suite un *troisième tambour* I et même quelquefois un quatrième H, dans lesquels le refroidissement des gaz a lieu et leur réaction se continue. On ajoute souvent à la suite une caisse fermée où se condense beaucoup de liquide acide.

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*.

En s'appuyant sur la solubilité de l'acide hypoazotique dans l'acide sulfurique, 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

(1) Une grande chambre de 100 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.

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 D, se rend dans le réservoir C, est remonté, au moyen de la pression exercée par la vapeur d'eau, dans un autre réservoir N, arrive dans un vase à niveau constant, pour être déversé 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.

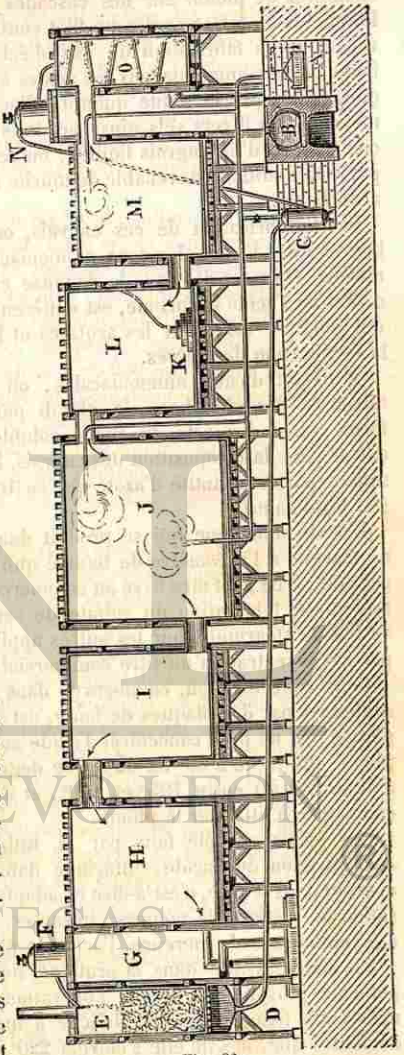


Fig. 82.

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

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

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, hypoazotique, 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 fixée 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 55° 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 amené 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 4000 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, dans de grandes bouteilles de verre, et le plus souvent de grès, qui portent le nom de *dames-jeannes*, *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.

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 établis à Chessy, près de Lyon, par MM. Perret; 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 pendant leur combustion de l'acide arsénieux; ce corps, au contact de l'acide azotique, passe à l'état d'acide arsénique et se mêle 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 se rendent 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 :

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

(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.

Il est facile de constater dans l'acide sulfurique la présence de l'arsenic, soit en faisant passer dans cet acide étendu d'eau un courant d'acide sulfhydrique qui donnera un précipité jaune de sulfure d'arsenic, soit encore en l'introduisant dans un appareil de Marsh.

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; il 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, tels que : acides azotique, chlorhydrique, carbonique, acétique, etc.

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.

Les autres composés oxygénés du soufre ont une importance bien moindre que ceux dont nous venons de parler. Aussi nous ne nous occuperons que de l'acide hyposulfureux et de l'acide hydrosulfureux, qui seuls jusqu'ici ont trouvé des applications.

Acide hyposulfureux. S^2O^2.

L'acide hyposulfureux, à l'état libre, n'a qu'une existence tout à fait éphémère; il se décompose en soufre et en acide sulfureux dès qu'il est isolé.

Le seul composé important formé par cet acide est l'hyposulfite de soude, que la photographie emploie aujourd'hui en grande quantité. On utilise la propriété que possède ce sel de dissoudre les chlorure, bromure, iodure d'argent, qui n'ont pas subi l'action

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

de la lumière, et de transformer en sulfure l'argent qui résulte de la décomposition de ces sels sous l'influence des rayons solaires.

On reconnaît facilement un hyposulfite en versant dans la dissolution du sel un acide, de l'acide chlorhydrique, par exemple. La liqueur reste limpide dans les premiers moments, mais peu après se trouble et fournit un dépôt de soufre et un dégagement d'acide sulfureux : $S^2O^2 = S + SO^2$.

L'hyposulfite de soude se prépare ordinairement en faisant bouillir une dissolution de sulfite de soude avec de la fleur de soufre :

$$NaO,SO^2 + S = NaO,S^2O^2.$$

Par l'évaporation de la liqueur filtrée, on obtient le sel parfaitement cristallisé.

Les hyposulfites se forment encore dans d'autres circonstances. Ainsi, lorsqu'on abandonne au contact de l'air des dissolutions de sulfures des métaux alcalins ou alcalino-terreux, ces sulfures absorbent de l'oxygène et se changent en hyposulfites :

$$CaS^2 + 3O = CaO,S^2O^2.$$

Acide hydrosulfureux. S^2O^3H.

Cet acide est doué d'un pouvoir décolorant plus intense que l'acide sulfureux. En présence de l'oxygène ou de corps pouvant lui en céder, il se décompose en eau et acide sulfureux :

$$S^2O^3H + 2O = 2SO^2 + HO.$$

C'est ainsi qu'il transforme l'indigo bleu insoluble en indigo blanc soluble. Cette propriété a déjà été utilisée dans l'impression sur tissus.

Il fournit également un moyen facile de doser l'oxygène en dissolution dans l'eau ou dans d'autres liquides.

L'acide hydrosulfureux résulte de l'action du zinc sur l'acide sulfureux en dissolution ou combiné avec un alcali.

$$6SO^2 + HO + 2Zn = S^2O^3H + 2\,(ZnO,2SO^2).$$

Ainsi, on obtient facilement l'hydrosulfite de soude, NaO,S^2HO^3, en introduisant du zinc en grenaille dans une dissolution concentrée de bisulfite de soude, maintenue à l'abri du contact de l'air dans un flacon complétement rempli. (M. Schützenberger.)

COMBINAISONS DU SOUFRE AVEC L'HYDROGÈNE.

Acide sulfhydrique. HS.

Équiv. en poids = 17. Équiv. en vol. = 2 vol.

Historique. — La découverte de l'acide sulfhydrique est due à Scheele, qui, ayant reconnu sa composition, lui donna le nom d'*hydrogène sulfuré* (1777). Plus tard Berthollet reconnut son acidité et lui donna le nom d'*acide hydrosulfurique*. Pour se conformer aux règles de la nomenclature, on l'appelle aujourd'hui *acide sulfhydrique*.

État naturel. — L'acide sulfhydrique se dégage de certaines solfatares, de celle d'Agnano, par exemple.

Lorsque des eaux contenant des sulfates se trouvent en présence de matières organiques, celles-ci réduisent les sulfates à l'état de sulfures, qui sont décomposés par l'acide carbonique et dégagent de l'acide sulfhydrique. C'est ainsi que l'on peut expliquer la présence de cet acide dans certaines eaux minérales, dites *eaux sulfureuses*, comme celles de Baréges, d'Enghien, etc. C'est la même cause qui produit les dégagements infects que l'on constate quand on soulève les pavés de nos rues : la terre fournit les sulfates, les eaux ménagères amènent l'agent réducteur.

Une nouvelle source d'acide sulfhydrique résulte de la décomposition des substances organiques de nature animale ou végétale, qui contiennent du soufre. De là la présence dans les fosses d'aisances de l'acide sulfhydrique libre ou combiné avec de l'ammoniaque.

Les eaux de pluie dissolvent l'acide sulfhydrique qu'elles rencontrent dans l'atmosphère et rendent au sol le soufre que les végétaux lui avaient emprunté.

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^3 : ce corps se décompose spontanément en soufre et en acide sulfhydrique qui se liquéfie par suite de la pression résultant du dégagement du gaz : $HS^3 = HS + S$. 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 (Faraday).

L'acide sulfhydrique est très-délétère. D'après les expériences de 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.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN ® DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

de la lumière, et de transformer en sulfure l'argent qui résulte de la décomposition de ces sels sous l'influence des rayons solaires.

On reconnaît facilement un hyposulfite en versant dans la dissolution du sel un acide, de l'acide chlorhydrique, par exemple. La liqueur reste limpide dans les premiers moments, mais peu après se trouble et fournit un dépôt de soufre et un dégagement d'acide sulfureux : $S^2O^2 = S + SO^2$.

L'hyposulfite de soude se prépare ordinairement en faisant bouillir une dissolution de sulfite de soude avec de la fleur de soufre :

$$NaO,SO^2 + S = NaO,S^2O^2.$$

Par l'évaporation de la liqueur filtrée, on obtient le sel parfaitement cristallisé.

Les hyposulfites se forment encore dans d'autres circonstances. Ainsi, lorsqu'on abandonne au contact de l'air des dissolutions de sulfures des métaux alcalins ou alcalino-terreux, ces sulfures absorbent de l'oxygène et se changent en hyposulfites :

$$CaS^2 + 3O = CaO,S^2O^2.$$

Acide hydrosulfureux. S^2O^3H.

Cet acide est doué d'un pouvoir décolorant plus intense que l'acide sulfureux. En présence de l'oxygène ou de corps pouvant lui en céder, il se décompose en eau et acide sulfureux :

$$S^2O^3H + 2O = 2SO^2 + HO.$$

C'est ainsi qu'il transforme l'indigo bleu insoluble en indigo blanc soluble. Cette propriété a déjà été utilisée dans l'impression sur tissus.

Il fournit également un moyen facile de doser l'oxygène en dissolution dans l'eau ou dans d'autres liquides.

L'acide hydrosulfureux résulte de l'action du zinc sur l'acide sulfureux en dissolution ou combiné avec un alcali.

$$6SO^2 + HO + 2Zn = S^2O^3H + 2\,(ZnO,2SO^2).$$

Ainsi, on obtient facilement l'hydrosulfite de soude, NaO,S^2HO^3, en introduisant du zinc en grenaille dans une dissolution concentrée de bisulfite de soude, maintenue à l'abri du contact de l'air dans un flacon complétement rempli. (M. Schützenberger.)

COMBINAISONS DU SOUFRE AVEC L'HYDROGÈNE.

Acide sulfhydrique. HS.

Équiv. en poids = 17. Équiv. en vol. = 2 vol.

Historique. — La découverte de l'acide sulfhydrique est due à Scheele, qui, ayant reconnu sa composition, lui donna le nom d'*hydrogène sulfuré* (1777). Plus tard Berthollet reconnut son acidité et lui donna le nom d'*acide hydrosulfurique*. Pour se conformer aux règles de la nomenclature, on l'appelle aujourd'hui *acide sulfhydrique*.

État naturel. — L'acide sulfhydrique se dégage de certaines solfatares, de celle d'Agnano, par exemple.

Lorsque des eaux contenant des sulfates se trouvent en présence de matières organiques, celles-ci réduisent les sulfates à l'état de sulfures, qui sont décomposés par l'acide carbonique et dégagent de l'acide sulfhydrique. C'est ainsi que l'on peut expliquer la présence de cet acide dans certaines eaux minérales, dites *eaux sulfureuses*, comme celles de Baréges, d'Enghien, etc. C'est la même cause qui produit les dégagements infects que l'on constate quand on soulève les pavés de nos rues : la terre fournit les sulfates, les eaux ménagères amènent l'agent réducteur.

Une nouvelle source d'acide sulfhydrique résulte de la décomposition des substances organiques de nature animale ou végétale, qui contiennent du soufre. De là la présence dans les fosses d'aisances de l'acide sulfhydrique libre ou combiné avec de l'ammoniaque.

Les eaux de pluie dissolvent l'acide sulfhydrique qu'elles rencontrent dans l'atmosphère et rendent au sol le soufre que les végétaux lui avaient emprunté.

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^3 : ce corps se décompose spontanément en soufre et en acide sulfhydrique qui se liquéfie par suite de la pression résultant du dégagement du gaz : $HS^3 = HS + S$. 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 (Faraday).

L'acide sulfhydrique est très-délétère. D'après les expériences de 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.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN ® DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Le gaz sulfhydrique se décompose en partie par la chaleur. Il ne peut donc être obtenu facilement à l'état de pureté, en faisant passer dans un tube chauffé au rouge un mélange d'hydrogène et de vapeur de soufre.



Fig. 83.

Quand on fait passer de l'hydrogène et de la vapeur de soufre sur des fragments de pierre ponce chauffés à 400°, on obtient cependant 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 (*fig.* 83), 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, parce que l'oxygène n'est pas en quantité suffisante pour produire une combustion complète; 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.

Lorsque l'acide sulfhydrique et l'oxygène humides sont mis en présence de corps poreux, l'oxydation est plus complète; il se forme de l'eau et de l'acide sulfurique : $HS + 4O = SO^3,HO$. Cette observation, due à M. Dumas, explique la destruction rapide du linge, observée depuis longtemps, dans les établissements d'eaux minérales sulfureuses.

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 être utilisée pour 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 trouver 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. Le sodium se comporte de même.

Cette réaction est tout à fait analogue à celle que présente l'eau en présence du potassium : $2HO + K = H + KO,HO$.

L'acide sulfureux n'agit pas sur l'acide sulfhydrique à la température ordinaire, lorsque les deux gaz sont secs. Mais quand les deux gaz passent dans un tube de porcelaine chauffé, il se produit du soufre et de l'eau : $2HS + SO^2 = 2HO + 3S$. La même décomposition a lieu à la température ordinaire, lorsque les gaz sont humides.

Les différents acides oxygénés pourront produire une action semblable. Ainsi, avec l'acide azotique : $HS + AzO^5,HO = S + AzO^4 + 2HO$. De même avec l'acide sulfurique, à chaud : $HS + SO^3,HO = S + SO^2 + 2HO$.

L'acide sulfhydrique forme, dans la plupart des dissolutions mé-

talliques, 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 (*fig.* 84) : 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.



Fig. 84.

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 la moitié de 2,220, qui représente la densité de la vapeur de soufre; ce qui prouve qu'un volume d'hydrogène sulfuré est formé par la combinaison d'un volume d'hydrogène et d'un demi-volume de vapeur de soufre.

Pour trouver la composition en centièmes de l'acide sulfhydrique, on pose la proportion suivante :

$$\frac{1,1912}{0,0692} = \frac{100}{x}; \quad x = 5,81.$$

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 17. Ce nombre se compose d'un équivalent d'hydrogène = 1, et d'un équivalent de soufre = 16. 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 demi-volume de vapeur de soufre, le double, ou un équivalent (HS), est formé de 2 volumes d'hydrogène et d'un volume de vapeur de soufre. Comme on le voit, l'acide sulfhydrique, corps analogue à l'eau, a une composition tout à fait semblable à celle de ce liquide.

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'appareil que l'on emploie est analogue à celui qui sert à la préparation de l'hydrogène (*fig.* 85).

L'hydrogène sulfuré préparé par ce procédé est rarement pur, parce que le sulfure peut contenir du fer libre, qui, en présence de l'acide sulfurique étendu d'eau, dégage du gaz hydrogène.

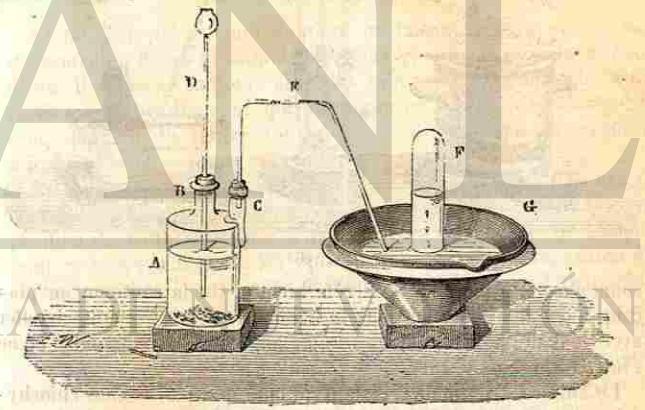


Fig. 85.

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 (*fig.* 86). Dans l'un de ces trous s'en-

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN ® DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

gage 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 contenant de l'eau.

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

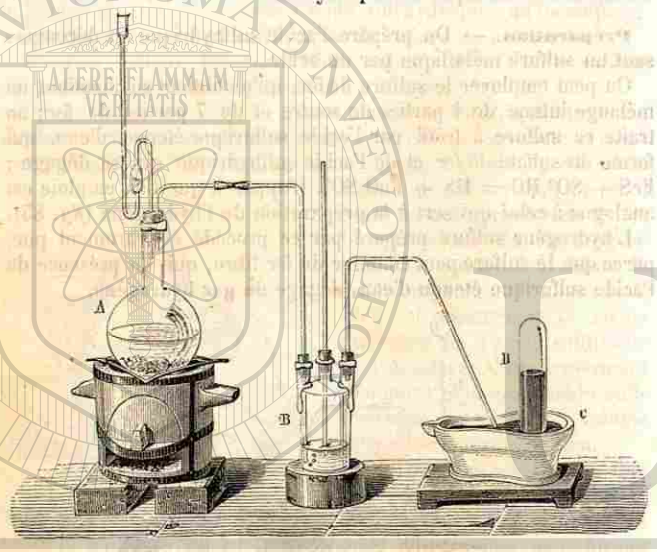


Fig. 86.

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 du chlorure d'antimoine, pour le remplacer par de l'acide concentré.

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.

$HS^2 = 33$.

Le bisulfure d'hydrogène a été étudié particulièrement par 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 les corps qui décomposent le bioxyde d'hydrogène.

C'est un liquide jaunâtre, d'une odeur désagréable, blanchissant la peau comme l'eau oxygénée. Il brûle au contact de l'air et d'un corps enflammé en donnant de l'eau et de l'acide sulfureux. Abandonné à lui-même, il se décompose lentement, plus rapidement lorsqu'on élève la température.

Pour préparer le bisulfure d'hydrogène, on verse peu à peu une dissolution de bisulfure de calcium dans l'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau et contenu dans un grand entonnoir dont on a fermé la douille au moyen d'un bouchon. Il se produit du chlorure de calcium et du bisulfure d'hydrogène sous forme de petites gouttes huileuses qui se rassemblent au fond du vase :

$$CaS^2 + HCl = CaCl + HS^2.$$

Le bisulfure de calcium s'obtient en faisant bouillir une partie de soufre en fleurs et autant de chaux éteinte dans cinq parties d'eau. Il se forme toujours ainsi des sulfures de calcium plus sulfurés que le bisulfure, et qui, décomposés par l'acide chlorhydrique, donnent du soufre. Ce soufre se dissout dans le bisulfure d'hydrogène et en diminue la fluidité.

En outre, la présence de ce soufre, dissous en quantités variables dans le bisulfure d'hydrogène, n'a pas permis d'établir la composition de cette substance d'une manière rigoureuse. On a admis pour ce corps la formule HS^2, par analogie avec la composition de l'eau oxygénée. Comme cette dernière, le bisulfure d'hydrogène n'est stable qu'en présence des acides, et se décompose au contact des alcalis et des sulfures alcalins. C'est pourquoi, dans la préparation du bisulfure d'hydrogène, il faut verser le bisulfure de calcium dans l'acide chlorhydrique et non pas faire l'inverse. De plus, il faut s'arrêter avant que tout l'acide soit saturé.

COMBINAISONS DU SOUFRE AVEC LE CHLORE.

Le chlore et le soufre s'unissent directement à la température ordinaire, en dégageant de la chaleur. Ces deux corps paraissent former plusieurs composés liquides; les mieux définis sont représentés par les formules S^2Cl et SCl. Le premier a seul quelque importance, à cause de la propriété qu'il possède de dissoudre facilement le soufre, ce qui le fait employer avec le sulfure de carbone

dans la vulcanisation du caoutchouc ; nous ne parlerons donc que de ce chlorure.

Le protochlorure de soufre S^2Cl est un liquide jaune, très-mobile, d'une odeur désagréable et suffocante, fumant à l'air. Sa densité est égale à 1,687. Il bout à 139°. La densité de sa vapeur est 4,65 ; elle est formée de 2 volumes de chlore et de 2 volumes de vapeur de soufre représentant 2 volumes. Il dissout facilement le soufre, le sélénium et le phosphore. Mis au contact de l'eau, il se décompose peu à peu en acide chlorhydrique, soufre et acide sulfureux :

$$2S^2Cl + 2HO = 2HCl + SO^2 + 3S.$$

Il attaque la plupart des métaux avec violence.

Pour préparer le protochlorure de soufre, on fait arriver un courant de chlore bien desséché au fond d'une éprouvette à pied contenant de la fleur de soufre ; la combinaison s'effectue peu à peu, et l'on voit un liquide jaunâtre mouiller le soufre. On arrête l'opération avant que tout le soufre ait disparu, et l'on distille.

Le chlore le transforme en un liquide rouge qui est le bichlorure SCl, bouillant à 64°, dont la densité est 1,62.

SÉLÉNIUM. Se.

Équiv. en poids = 39,6. Équiv. en vol. = 1 vol.

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. Ce corps présente de très-grandes analogies avec le soufre ; aussi ces deux corps se rencontrent-ils souvent réunis. On trouve du sélénium dans le soufre des îles Lipari, dans les pyrites de Kraslitz en Bohême, ainsi que dans certaines pyrites cuivreuses d'Angleterre.

Propriétés. — Le sélénium peut, comme le soufre, se présenter sous divers états allotropiques. Lorsqu'il est obtenu par précipitation, en faisant agir l'acide sulfureux sur une dissolution d'acide sélénieux, le sélénium a l'aspect d'une poudre rouge-cinabre, qui devient noire si on fait bouillir la liqueur où il s'est déposé. Fondu et rapidement refroidi, il constitue une masse noire, brillante et amorphe, à cassure conchoïdale ; vu par transparence sous une faible épaisseur, il est rouge. Sa densité est alors 4,28. Si on le refroidit très-lentement, il prend une teinte gris foncé et un aspect cristallin ; sa densité est alors 4,8.

Il est toujours mauvais conducteur de l'électricité ; il fond à 217°, s'il est amorphe ; et à une température plus élevée, s'il est cristallisé ; vers 700° il se transforme en un gaz jaune, qui se condense en gouttelettes rougeâtres.

Sa densité de vapeur présente les mêmes particularités que celle

du soufre ; elle est de 7,67 à 860° et décroît peu à peu pour devenir constante et égale à 5,7 à partir d'environ 1400° (H. Sainte-Claire Deville et Troost).

Chauffé au contact de l'air, il brûle avec une flamme bleuâtre, en répandant une odeur désagréable de chou pourri ; il se transforme alors en acide sélénieux. Il est attaqué par les métalloïdes qui attaquent le soufre ; il forme avec les métaux des séléniures isomorphes des sulfures correspondants. On connaît deux composés oxygénés du sélénium : l'acide sélénieux, SeO^2, qui se produit lorsqu'on enflamme le sélénium ou qu'on l'attaque par l'acide azotique (le soufre donne de l'acide sulfurique dans cette dernière circonstance) ; et l'acide sélénique, SeO^3, qui se forme lorsqu'on oxyde le sélénium en présence d'une base, par exemple en le fondant avec de l'azotate de potasse.

L'acide sélénieux est solide, volatil, très-soluble dans l'eau ; il est facilement réduit par le fer, le zinc, ou l'acide sulfureux.

L'acide sélénique est un liquide très-acide, avide d'eau il n'est pas réduit par l'acide sulfureux, mais l'acide chlorhydrique le ramène à l'état d'acide sélénieux en donnant de l'eau et du chlore.

Il existe un acide sélénhydrique, HSe, qui prend naissance lorsqu'on fait agir l'acide sulfurique étendu sur le séléniure de fer. C'est un gaz qui possède les propriétés générales de l'acide sulfhydrique, mais qui est plus vénéneux que lui.

Préparation. — On prépare généralement le sélénium au moyen du séléniure de plomb ; en attaquant ce dernier par l'acide azotique, on obtient de l'acide sélénieux, que l'on réduit par l'acide sulfureux.

TELLURE. Te.

Équiv. en poids = 64,14. Équiv. en vol. = 1 vol.

Le tellure se rencontre soit à l'état natif, soit en combinaison avec l'or, le plomb ou le bismuth. Klaproth a fait connaître ses principales propriétés en 1798.

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 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, tous deux solides.

Il existe, en outre, une combinaison hydrogénée du tellure, l'acide tellurhydrique, qui est représentée par la formule HTe.

Tous ces corps se préparent comme les composés correspondants du sélénium.

PHOSPHORE. Ph.

Équiv. en poids = 31. Équiv. en vol. = 1 vol.

État naturel. — Le phosphore est assez abondant dans la nature, surtout à l'état de phosphate de chaux, que l'on exploite aujourd'hui pour les besoins de l'agriculture, notamment en France dans les Ardennes, et en Espagne dans l'Estramadure. Il constitue la majeure partie des os des animaux; en outre, beaucoup de matières animales et surtout les nerfs et la substance cérébrale en contiennent une proportion notable.

Historique. — 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, ou d'une couleur légèrement ambrée, 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 une parcelle de phosphore ou même avec un corps rugueux, et le thermomètre remonte rapidement.

Le phosphore conservé sous l'eau perd sa transparence, devient rapidement opaque; il se recouvre d'une couche épaisse d'une substance d'un blanc jaunâtre, qui est formée de cristaux microscopiques de phosphore enchevêtrés les uns dans les autres.

Le phosphore ne cristallise pas par fusion; mais sa dissolution dans une huile essentielle, 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 solidifient lorsque la température est descendue au-dessous de 30°.

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, et 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 bicarboné, 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 fait passer 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, et forme de l'acide phosphoreux. Il se produit en même temps de l'ozone et de l'azotite d'ammoniaque; de là, les fumées blanches qui entourent un bâton de phosphore exposé à l'air.

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 60°, 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 peut même se produire au sein de l'eau; il suffit, pour la réaliser, de faire arriver du gaz oxygène en contact avec le phosphore maintenu en fusion sous l'eau préalablement chauffée à 50°; chaque bulle de gaz détermine une inflammation très-vive.

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 de phosphore rouge, 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.

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.

Quand l'acide est étendu, l'action se produit sous l'influence d'une douce chaleur :

$$3Ph + 5(AzO^5,2HO) = 5AzO^2 + 3(PhO^5,3HO) + HO.$$

Phosphore rouge. — Lorsqu'on soumet le phosphore 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 (M. Schrœtter).

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 pas au-dessous de 260°; à 260°, il repasse à l'état de phosphore ordinaire.

On peut dire d'une façon générale que le phosphore rouge est beaucoup moins attaquable que le phosphore ordinaire, mais entre ces deux corps il n'y a de différence que dans la rapidité de l'action : une fois que l'attaque a lieu, le phosphore rouge donne naissance aux mêmes produits que le phosphore blanc. On a vu le parti que l'on pouvait tirer de cette différence d'action pour des préparations qui étaient dangereuses avec le phosphore ordinaire, pour obtenir, par exemple, les acides bromhydrique et iodhydrique.

Le tableau suivant résume les différences que présente le phosphore rouge comparativement au phosphore ordinaire :

PHOSPHORE ROUGE.	PHOSPHORE ORDINAIRE.
Rouge-écarlate.	Incolore.
Cristallise très-difficilement.	Cristallisable.
Ne fond pas, se transforme à 260° en phosphore ordinaire.	Fond à 44°, 2.
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.
Non vénéneux.	Poison violent.

Préparation du phosphore ordinaire. — 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-liquide, à laquelle on ajoute peu à peu 4 à 5 parties d'acide sulfurique.

L'acide sulfurique 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 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 restait 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.

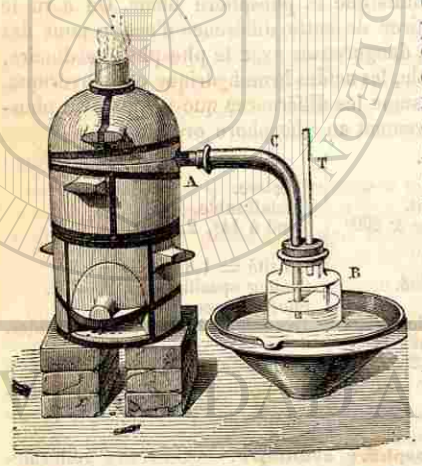


Fig. 87.

On l'introduit alors dans une cornue de grès recouverte d'une couche de lut réfractaire (*fig.* 87). 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 les formules qui expriment ces réactions.

Le phosphate de chaux contenu dans les os a pour formule $(3CaO),PhO^5$; traité par l'acide sulfurique, ce sel se transforme en phosphate acide de chaux et en sulfate de chaux presque insoluble dans l'eau.

$$\underbrace{(3CaO),PhO^5}_{\text{Phosphate des os.}} + 2(SO^3,HO) = \underbrace{CaO,(2HO),PhO^5}_{\text{Phosphate acide de chaux.}} + \underbrace{2(CaO,SO^3)}_{\text{Sulfate de chaux.}}.$$

Le phosphate acide de chaux, calciné avec un excès de charbon, se change en phosphate de chaux tribasique $3CaO,PhO^5$, qui est indécomposable par le charbon, en oxyde de carbone et en phosphore qui se volatilise :

$$\underbrace{3[CaO,(2HO),PhO^5]}_{\text{Phosphate acide de chaux.}} + 10C = \underbrace{10CO}_{\text{Oxyde de carbone.}} + \underbrace{(3CaO),PhO^5}_{\text{Phosphate de chaux tribasique.}} + 2Ph + 6HO.$$

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 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.

Préparation du phosphore rouge. — Cette préparation s'effectue aujourd'hui industriellement en maintenant le phosphore ordinaire pendant une dizaine de jours à la température de 230° à l'abri de l'oxygène de l'air. L'appareil (*fig.* 88) se compose d'un cylindre en fonte C contenant environ 200 kilog. de phosphore enterré dans un bain de sable B qui plonge lui-même dans un bain métallique A. Ce dernier est placé sur un fourneau dont on règle convenablement la température. Le cylindre, une fois rempli de phosphore, est fermé hermétiquement à l'aide d'un couvercle qui porte un tube E plongeant dans du mercure. On chauffe lentement

d'abord, afin de chasser l'air qui peut rester dans l'appareil; puis, lorsque tout dégagement a cessé, on porte la température à 230°, que l'on maintient, autant que possible, constante pendant dix jours. Au bout de ce temps, on ferme le robinet *r* et on éteint le feu. Lorsque le cylindre est refroidi, on l'ouvre et on détache le phosphore qu'il contient. Comme il reste toujours mélangé au phosphore rouge une certaine quantité de phosphore ordinaire, on broie sous l'eau la substance et on la traite par une solution de soude caustique qui dissout le phosphore non modifié par la chaleur.

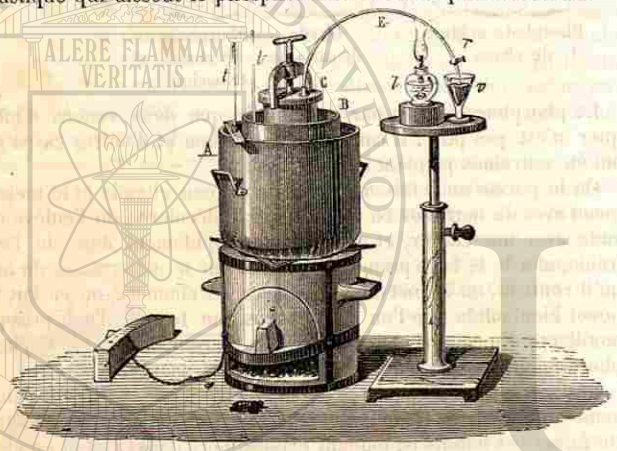


Fig. 88.

Usages du phosphore. — La fabrication du phosphore a pris une assez grande extension : on en consomme annuellement en France 36 000 kilogrammes environ : son prix, jadis si élevé, n'est plus aujourd'hui que de 7 ou 8 francs le kilogramme.

Le phosphore est principalement employé dans la fabrication des allumettes à frottement. La pâte dont on recouvre l'extrémité de ces allumettes, présente la composition suivante :

Phosphore	2,5
Colle forte ou gomme	2,0
Eau	4,5
Sable fin	2,0
Ocre rouge	0,5
Vermillon ou bleu de Prusse	0,1

Les fragments de bois qui doivent constituer les allumettes sont d'abord assemblés en paquets dans des cadres, puis plongés de quelques millimètres dans un bain de soufre fondu porté à 125°. Cela fait, il ne reste plus qu'à recouvrir l'extrémité soufrée des

allumettes de la pâte inflammable dont nous venons de donner la composition. Cette pâte est étendue humide sur une table de marbre de façon à ne présenter qu'une épaisseur de trois millimètres ; il suffit alors de poser verticalement les allumettes sur cette table, puis de les faire sécher dans une étuve.

Lorsqu'on frotte ces allumettes sur un corps dur, le phosphore prend feu, et la chaleur dégagée par sa combustion suffit pour enflammer le soufre, qui détermine, en brûlant, l'inflammation de la matière ligneuse elle-même.

La facilité avec laquelle les allumettes chimiques s'enflamment, les propriétés toxiques de la pâte phosphorée qu'elles portent à leur extrémité, ont été la cause de nombreux accidents. On a cherché à les prévenir par l'emploi des allumettes au phosphore rouge ou amorphe, lequel est moins inflammable et n'est pas un poison comme le phosphore ordinaire. D'ailleurs, l'allumette elle-même ne contient pas de phosphore ; une fois soufrée, elle a été plongée dans une pâte formée de :

Chlorate de potasse	6
Sulfure d'antimoine	3
Colle forte	1

L'inflammation n'a lieu que si l'on frotte cette allumette sur un morceau de carton qui a été recouvert du mélange suivant :

Phosphore rouge	10
Peroxyde de manganèse	8
Verre pilé	10
Colle	10

On détache ainsi assez de phosphore pour qu'il détermine, en brûlant, la chaleur nécessaire à l'inflammation du soufre.

Il faut donc avoir l'allumette et la plaque pour obtenir du feu. Malgré les gages de sécurité que présente cette disposition, l'usage des allumettes au phosphore amorphe ne se répand que fort lentement.

COMBINAISONS DU PHOSPHORE AVEC L'OXYGÈNE.

Le phosphore produit, en se combinant avec l'oxygène, trois composés bien définis :

Acide phosphorique	PhO^5 ;
— phosphoreux	PhO^3 ;
— hypophosphoreux	PhO.

Acide phosphorique anhydre. PhO^5.

Équivalent = 71.

Propriétés. — L'acide phosphorique anhydre est solide, blanc ; il se présente ordinairement en flocons filamenteux très-déliquescents ;

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN ® DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

d'abord, afin de chasser l'air qui peut rester dans l'appareil; puis, lorsque tout dégagement a cessé, on porte la température à 230°, que l'on maintient, autant que possible, constante pendant dix jours. Au bout de ce temps, on ferme le robinet *r* et on éteint le feu. Lorsque le cylindre est refroidi, on l'ouvre et on détache le phosphore qu'il contient. Comme il reste toujours mélangé au phosphore rouge une certaine quantité de phosphore ordinaire, on broie sous l'eau la substance et on la traite par une solution de soude caustique qui dissout le phosphore non modifié par la chaleur.

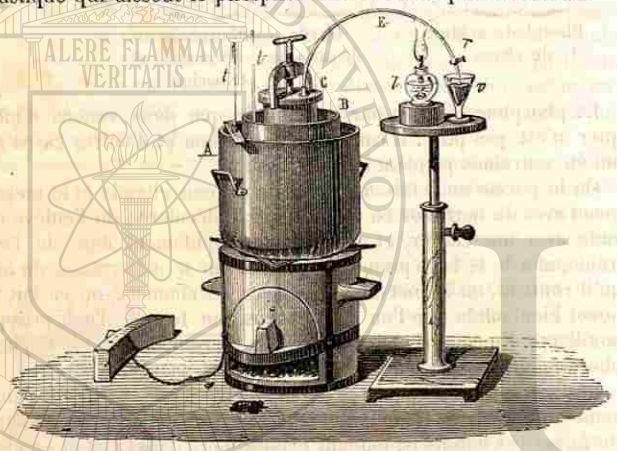


Fig. 88.

Usages du phosphore. — La fabrication du phosphore a pris une assez grande extension : on en consomme annuellement en France 36 000 kilogrammes environ : son prix, jadis si élevé, n'est plus aujourd'hui que de 7 ou 8 francs le kilogramme.

Le phosphore est principalement employé dans la fabrication des allumettes à frottement. La pâte dont on recouvre l'extrémité de ces allumettes, présente la composition suivante :

Phosphore	2,5
Colle forte ou gomme	2,0
Eau	4,5
Sable fin	2,0
Ocre rouge	0,5
Vermillon ou bleu de Prusse	0,1

Les fragments de bois qui doivent constituer les allumettes sont d'abord assemblés en paquets dans des cadres, puis plongés de quelques millimètres dans un bain de soufre fondu porté à 125°. Cela fait, il ne reste plus qu'à recouvrir l'extrémité soufrée des

allumettes de la pâte inflammable dont nous venons de donner la composition. Cette pâte est étendue humide sur une table de marbre de façon à ne présenter qu'une épaisseur de trois millimètres ; il suffit alors de poser verticalement les allumettes sur cette table, puis de les faire sécher dans une étuve.

Lorsqu'on frotte ces allumettes sur un corps dur, le phosphore prend feu, et la chaleur dégagée par sa combustion suffit pour enflammer le soufre, qui détermine, en brûlant, l'inflammation de la matière ligneuse elle-même.

La facilité avec laquelle les allumettes chimiques s'enflamment, les propriétés toxiques de la pâte phosphorée qu'elles portent à leur extrémité, ont été la cause de nombreux accidents. On a cherché à les prévenir par l'emploi des allumettes au phosphore rouge ou amorphe, lequel est moins inflammable et n'est pas un poison comme le phosphore ordinaire. D'ailleurs, l'allumette elle-même ne contient pas de phosphore ; une fois soufrée, elle a été plongée dans une pâte formée de :

Chlorate de potasse	6
Sulfure d'antimoine	3
Colle forte	1

L'inflammation n'a lieu que si l'on frotte cette allumette sur un morceau de carton qui a été recouvert du mélange suivant :

Phosphore rouge	10
Peroxyde de manganèse	8
Verre pilé	10
Colle	10

On détache ainsi assez de phosphore pour qu'il détermine, en brûlant, la chaleur nécessaire à l'inflammation du soufre.

Il faut donc avoir l'allumette et la plaque pour obtenir du feu. Malgré les gages de sécurité que présente cette disposition, l'usage des allumettes au phosphore amorphe ne se répand que fort lentement.

COMBINAISONS DU PHOSPHORE AVEC L'OXYGÈNE.

Le phosphore produit, en se combinant avec l'oxygène, trois composés bien définis :

Acide phosphorique	PhO^5 ;
— phosphoreux	PhO^3 ;
— hypophosphoreux	PhO.

Acide phosphorique anhydre. PhO^5.

Équivalent = 71.

Propriétés. — L'acide phosphorique anhydre est solide, blanc ; il se présente ordinairement en flocons filamenteux très-déliquescents ;

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN ® DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

il s'hydrate au contact de l'eau en faisant entendre un bruit comparable à celui que produit le 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'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; une fois hydraté, cet acide n'abandonne plus toute son eau sous l'action de la chaleur; il en garde au moins un équivalent.

Préparation. — On obtient l'acide phosphorique anhydre en faisant brûler du phosphore dans de l'air privé d'humidité (*fig.* 89).



Fig. 89.

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.

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.* 90). 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

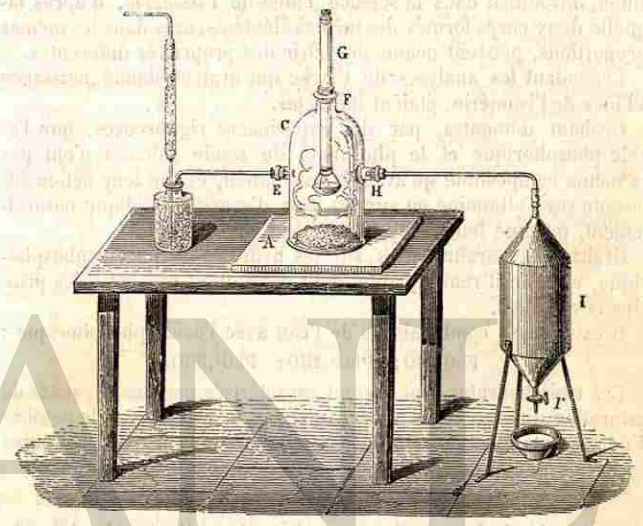


Fig. 90.

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 sur l'acide phosphorique présentent un grand intérêt.

On savait depuis longtemps que l'acide phosphorique hydraté 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.

Cependant les analyses de Clarke qui avaient donné naissance à l'idée de l'isomérie, étaient inexactes.

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.

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 remplit dans ces 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 { $PhO^5,3MO$. ; $PhO^5,2MO,HO$. ; $PhO^5,MO,2HO$. }

Pyrophosphates { $PhO^5,2MO$. ; PhO^5,MO,HO. }

Les considérations précédentes ont été développées par 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 : $(2NaO),HO,PhO^5$; 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 :

$$(2NaO),HO,PhO^5 + 3(AgO,AzO^5) = (3AgO),PhO^5 + 2(NaO,AzO^5) + AzO^5,HO.$$

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 $(2NaO),PhO^5$.

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 :

$$(2NaO),PhO^5 + 2(AgO,AzO^5) = (2AgO),PhO^5 + 2(NaO,AzO^5).$$

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN ® DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

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.

Acide métaphosphorique. PhO^5,HO.

Équivalent = 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 :

$$(2AzH^4O),HO,PhO^5 = HO,PhO^5 + 2AzH^3 + 2HO;$$

3° En mettant l'acide phosphorique anhydre en contact avec un excès d'eau à froid.

Acide pyrophosphorique. $PhO^5,2HO$

Équivalent = 89.

Propriétés. — Cet acide est vitreux, comme l'acide métaphosphorique; il peut cristalliser, quoique difficilement. C'est un acide fort peu stable : calciné il donne PhO^5, HO; au contact de l'eau il devient $PhO^5,3HO$ (M. Péligot).

Préparation. — On obtient l'acide pyrophosphorique en transformant par la chaleur le phosphate de soude $(2NaO),HO,PhO^5$ en pyrophosphate $(2NaO),PhO^5$, 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 :

$$PhO^5,2PbO + 2HS = 2PbS + PhO^5,2HO.$$

Acide phosphorique trihydraté. $PhO^5,3HO$.

(ACIDE PHOSPHORIQUE ORDINAIRE).

Équivalent = 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.

Lorsqu'on chauffe l'acide phosphorique on peut le volatiliser à une température très-élevée sans le décomposer. Il attaque le verre et la porcelaine il est réduit par le charbon, et donne de l'oxyde de carbone 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 peut distiller.

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. — M. Schrœtter a déterminé la composition de l'acide phosphorique anhydre en faisant passer un courant d'oxygène sec sur un poids connu de phosphore rouge.

31 de phosphore absorbent 40 d'oxygène, c'est-à-dire 5 équivalents, pour faire 71 d'acide phosphorique : donc, la formule la plus simple de cet acide est : $PhO^5 = 71$. L'acide phosphorique est donc formé en centièmes de :

Phosphore	43,66
Oxygène	56,34
	100,00

On dose l'eau dans les hydrates d'acide phosphorique par le procédé indiqué au sujet de l'acide azotique.

Préparation. — On prépare l'acide phosphorique trihydraté 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 (*fig.* 91) qui communique avec un ballon, et on la 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,

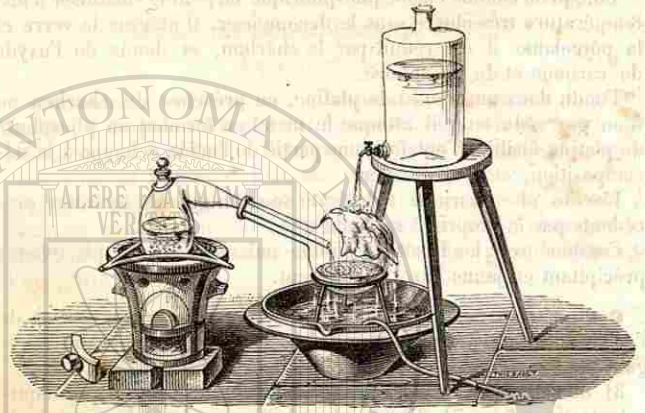


Fig. 91.

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.

Acide phosphoreux anhydre. PhO^3.

Équiv. = 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; ce résultat pouvait être prévu, l'acide phosphoreux étant un produit de combustion incomplète.

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. L'acide phosphoreux est donc un acide bibasique (Wurtz).

L'acide phosphoreux hydraté cristallise en parallélipipèdes

transparents. Il se transforme, par la chaleur, en acide phosphorique et en hydrogène phosphoré : $4(PhO^3,3HO) = PhH^3 + 3(PhO^5.3HO)$.

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. Enfin il réduit l'acide sulfureux avec dépôt de soufre : $PhO^3,3HO + SO^2 = PhO^5,3HO + S$.

Composition. — L'acide phosphoreux est formé de :

Phosphore	31
Oxygène	24
Acide phosphoreux	55

Sa composition en centièmes est la suivante :

Phosphore	56,34
Oxygène	43,64
	100,00

Préparation. — L'acide phosphoreux anhydre se produit quand on fait passer un courant d'air sec sur du phosphore à une basse température; il se dépose sous forme d'une poussière blanche.

Pour obtenir l'acide phosphoreux hydraté, il suffit d'abandonner du phosphore à l'air humide. On place donc un certain nombre de bâton de phosphore dans un entonnoir C qui repose sur un flacon D; celui-ci est placé sur une assiette contenant une petite quantité d'eau, et l'on recouvre le tout d'une cloche tubulée (*fig.* 92). Au contact de l'air, le phosphore s'oxyde lentement, produit de l'acide phosphoreux, lequel, absorbant la vapeur d'eau, se résout en un liquide qui vient se réunir dans le flacon. Si l'on plaçait l'un contre l'autre les bâtons de phosphore, la production de chaleur résultant de l'oxydation de cette substance pourrait être suffisante pour déterminer leur inflammation; on obvie à cet inconvénient en les plaçant chacun dans un petit tube de verre ouvert aux deux bouts, comme on le voit en A. Malgré cette précaution, il est im-

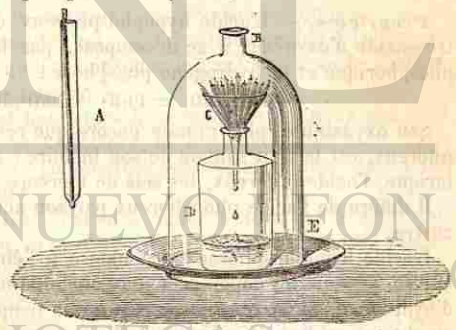


Fig. 92.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

possible d'obtenir ainsi de l'acide phosphoreux pur; cet acide est toujours mélangé d'une certaine proportion d'acide phosphorique. Aussi a-t-on admis pendant longtemps que l'acide que l'on obtient comme nous venons de voir était un composé intermédiaire entre l'acide phosphorique et l'acide phosphoreux, auquel on avait donné le nom d'*acide phosphatique* ou *hypophosphorique*.

Pour obtenir l'acide phosphoreux hydraté pur, on décompose par l'eau le protochlorure de phosphore $PhCl^3$:

$$PhCl^3 + 6HO = PhO^3,3HO + 3HCl.$$

Lorsqu'on évapore la liqueur, l'acide chlorhydrique se dégage, et l'acide phosphoreux hydraté cristallise. Pour préparer l'acide phosphoreux rapidement, on fait arriver un courant de chlore sur du phosphore fondu dans de l'eau chaude; le chlorure de phosphore se décompose alors au moment même de sa formation.

Acide hypophosphoreux. PhO.

L'acide hypophosphoreux a été découvert par Dulong. On ne connaît pas cet acide à l'état anhydre; il contient toujours trois équivalents d'eau; sa formule est donc PhO,3HO. Les bases ne déplacent dans cet hydrate qu'un équivalent d'eau; c'est un acide monobasique; les hypophosphites ont pour composition générale MO,(2HO),PhO (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 :

$$2(PhO,3HO) = PhH^3 + PhO^5,3HO.$$

Son oxydabilité, plus grande encore que celle de l'acide phosphoreux, est le trait saillant de son histoire : il réduit l'acide sulfurique, l'acide sulfureux, les sels de mercure et d'argent.

Il diffère de l'acide phosphoreux par son action sur les sels de cuivre.

L'acide hypophosphoreux décompose à 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 du 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 une dissolution de sulfure de baryum avec du phosphore; il se forme de l'hypophosphite de baryte, du phosphure d'hydrogène et de l'acide sulfhydrique qui se dégagent :

$$4Ph + 3BaS + 12HO = 3[BaO,(2HO),PhO] + PhH^3 + 3HS.$$

En décomposant l'hypophosphite de baryte par l'acide sulfurique, on obtient l'acide hypophosphoreux pur :

$$BaO,(2HO),PhO + SO^3,HO = BaO,SO^3 + PhO,3HO.$$

L'hypophosphite de baryte peut encore être préparé en faisant bouillir du phosphore avec de la baryte et de l'eau.

Outre les composés oxygénés du phosphore dont nous venons de parler, on a indiqué un *oxyde de phosphore*, qui répondrait à la formule Ph^2O, et qui se produirait dans différentes circonstances, notamment lorsqu'on fait brûler du phosphore sous l'eau, en faisant arriver un courant d'oxygène sur cette substance, maintenue en fusion dans de l'eau à 60°. La matière rouge qui reste comme résidu lorsque la combustion est terminée, après avoir été lavée avec du sulfure de carbone, constituerait l'oxyde de phosphore (M. Leverrier). Aujourd'hui on admet généralement que cette matière n'est autre chose que du phosphore rouge qui s'est produit sous l'influence de la température élevée développée par la combustion.

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 phosphore et d'hydrogène :

1° Un phosphure liquide, PhH^2;

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN ® DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

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.

Le phosphure d'hydrogène liquide a été découvert par M. Paul Thenard.

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; il en est de même de l'acide chlorhydrique.

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 de 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 ce dernier corps.

Phosphure d'hydrogène solide. Ph^2H.

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 spontanément inflammable (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.)

Équivalent en poids = 34. Équivalent en vol. = 4.

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^2, 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.

BIBLIOTECA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN UANL UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEÓN ® DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

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 que lentement avec le gaz combustible, on remarque sur les parois de l'éprouvette un dépôt rougeâtre, qui est du phospore divisé sous sa modification rouge.

D'après Graham, lorsqu'on ajoute à de l'hydrogène phosphoré de très-petites quantités de bioxyde d'azote, on lui communique la propriété de s'enflammer spontanément à l'air. M. Paul Thenard explique ce phénomène en admettant que le bioxyde 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 reste comme résidu et son volume indique le degré de pureté de l'hydrogène phosphoré.

Composition. — Comme le gaz ammoniac, l'hydrogène phosphoré gazeux renferme une fois et demie son volume d'hydrogène. On le démontre en chauffant dans une cloche courbe un volume déterminé de ce gaz avec du cuivre métallique. Il se forme du phosphure de cuivre, et l'hydrogène est mis en liberté.

On peut déduire de cette expérience la composition de l'hydrogène phosphoré. En effet, si de

	1,185	densité du phosphure gazeux,
on retranche	0,103	densité et demie de l'hydrogène,
il reste	1,082	quart de densité de la vapeur de phosphore.

Par conséquent, 4 vol. d'hydrogène phosphoré contiennent 6 vol. d'hydrogène et 1 vol. de phosphore.

On en réduit facilement la composition en centièmes :

Phosphore	91,4
Hydrogène	8,6
	100,0

La propriété que possède l'hydrogène phosphoré de s'unir à l'acide iodhydrique pour donner un composé qui a même composition et même forme cristalline que l'iodhydrate d'ammoniaque, a conduit les chimistes à représenter le phosphure gazeux et l'ammoniaque par des formules semblables : PhH^3 — AzH^3, qui correspondent à 4 volumes.

Il faut toutefois remarquer que Ph ne représente que 1 volume de vapeur de phosphore, tandis que Az représente 2 volumes d'azote.

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 (*fig.* 93). L'air qui se trouve dans le flacon au commencement de l'opération 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 :

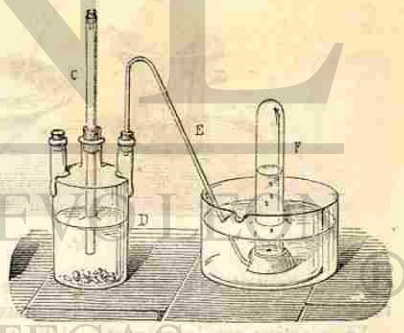


Fig. 93.

$$Ca^2Ph + 2HCl = 2CaCl + PhH^2.$$

Mais au contact de l'excès d'acide chlorhydrique, le phosphure

liquide se dédouble en phosphure gazeux et en phosphure solide :

$$5PhH^2 = Ph^2H + 3PhH^3.$$

On peut encore préparer le phosphure d'hydrogène gazeux en décomposant par la chaleur soit l'acide phosphoreux, soit l'acide hypophosphoreux, dans une petite cornue de verre :

$$4(PhO^3,3HO) = PhH^3 + 3(PhO^5,3HO).$$
$$2(PhO,3HO) = PhH^3 + (PhO^5,3HO).$$

On obtient l'hydrogène phosphoré mêlé de vapeurs de phosphure liquide, et par suite spontanément inflammable :

1° 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

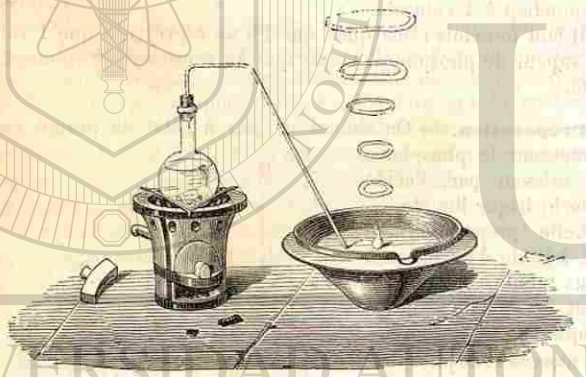


Fig. 94.

quelques boulettes de phosphore et de chaux dans le ballon, on le remplit aux deux tiers avec de la chaux éteinte (*fig.* 94).

La réaction est la suivante : $4Ph + 3CaO + 9HO = PhH^3 + 3[CaO,(2HO),PhO]$.

On peut remplacer la chaux par une solution de potasse ou de soude caustique ; la réaction est la même.

2° En décomposant par l'eau le phosphure de calcium Ca^2Ph

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. $PhCl^3$.

Équiv. en poids = 137,5. Équiv. en vol. = 4 vol.

Ce corps est liquide, incolore, d'une odeur irritante ; 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 :

$$PhCl^3 + 6HO = PhO^3,3HO + 3HCl.$$

La préparation de l'acide phosphoreux est fondée sur cette réaction ; il suffit d'évaporer la liqueur 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

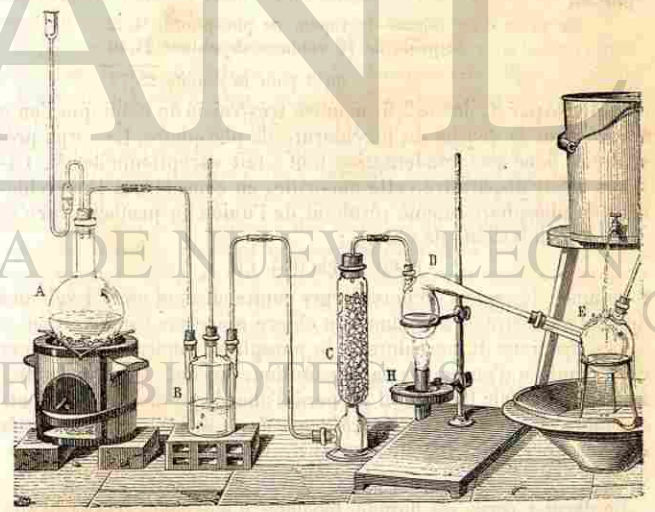


Fig. 95.

doit toujours maintenir en grand excès. On place le phosphore dans une petite cornue tubulée D. Le courant de chlore sec arrive

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

liquide se dédouble en phosphure gazeux et en phosphure solide :

$$5PhH^2 = Ph^2H + 3PhH^3.$$

On peut encore préparer le phosphure d'hydrogène gazeux en décomposant par la chaleur soit l'acide phosphoreux, soit l'acide hypophosphoreux, dans une petite cornue de verre :

$$4(PhO^3,3HO) = PhH^3 + 3(PhO^5,3HO).$$
$$2(PhO,3HO) = PhH^3 + (PhO^5,3HO).$$

On obtient l'hydrogène phosphoré mêlé de vapeurs de phosphure liquide, et par suite spontanément inflammable :

1° 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

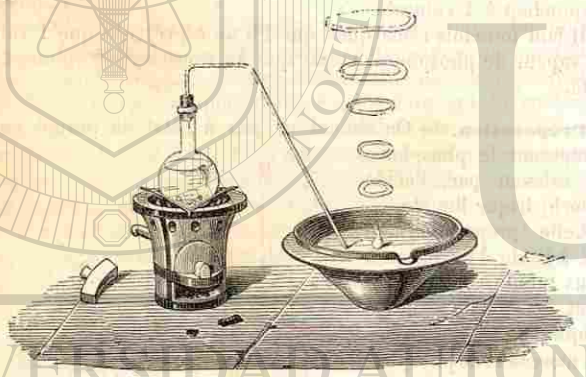


Fig. 94.

quelques boulettes de phosphore et de chaux dans le ballon, on le remplit aux deux tiers avec de la chaux éteinte (*fig.* 94).

La réaction est la suivante : $4Ph + 3CaO + 9HO = PhH^3 + 3[CaO,(2HO),PhO]$.

On peut remplacer la chaux par une solution de potasse ou de soude caustique ; la réaction est la même.

2° En décomposant par l'eau le phosphure de calcium Ca^2Ph

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. $PhCl^3$.

Équiv. en poids = 137,5. Équiv. en vol. = 4 vol.

Ce corps est liquide, incolore, d'une odeur irritante ; 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 :

$$PhCl^3 + 6HO = PhO^3,3HO + 3HCl.$$

La préparation de l'acide phosphoreux est fondée sur cette réaction ; il suffit d'évaporer la liqueur 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

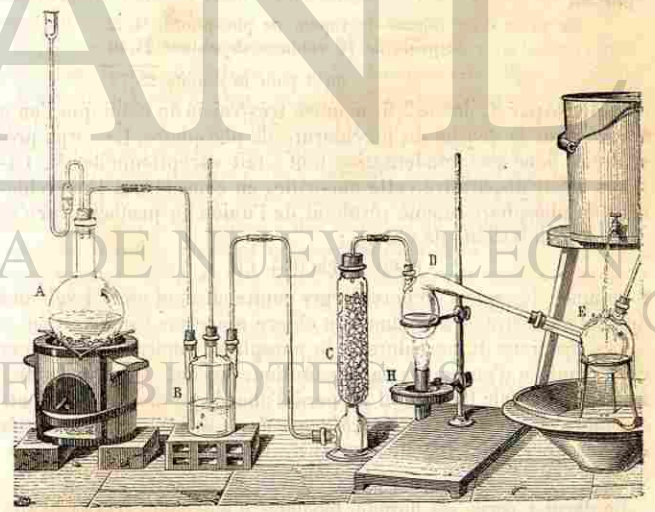


Fig. 95.

doit toujours maintenir en grand excès. On place le phosphore dans une petite cornue tubulée D. Le courant de chlore sec arrive

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

par la tubulure, et le chlorure de phosphore se condense dans un ballon E adapté à la cornue (*fig.* 95).

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. $PhCl^5$.

Équiv. en poids = 208, 5. Équiv. en vol. = 8 vol.

Ce corps est blanc jaunâtre, solide et cristallisé en prismes droits à base rhombe. Il se sublime sans fondre; si on augmente un peu la pression qu'il supporte, il fond et bout vers 148°. Sa densité de vapeur est 3,65, lorsqu'on la prend à une température supérieure à 290°.

Ce chlorure est décomposé par l'eau et transformé en acides phosphorique et chlorhydrique : $PhCl^5 + 8HO = PhO^5, 3HO + 5HCl$.

Ce mode de décomposition du perchlorure de phosphore a fait adopter pour sa formule $PhCl^5$.

Cette formule correspond à 8 volumes de vapeur. En effet, en ajoutant

au poids d'un volume de vapeur de phosphore	4,32
le poids de 10 volumes de chlore	24,40
on a pour la somme	28,72

qui, divisé par 8, donne 3,6, nombre très-voisin de celui que l'on a trouvé pour la densité du perchlorure de phosphore. Ce corps présenterait donc une condensation tout à fait exceptionnelle. M. Cahours a fait disparaître cette anomalie, en considérant le perchlorure de phosphore comme résultant de l'union du protochlorure et de deux équivalents de chlore :

$$PhCl^5 = PhCl^3 + Cl^2.$$

8 volumes de vapeur de perchlorure contiendraient alors 4 volumes de protochlorure et 4 volumes de chlore unis sans condensation.

Les réactions du perchlorure de phosphore confirment d'ailleurs cette manière d'envisager sa constitution. En effet, si on le soumet à l'action de l'air humide, il ne perd d'abord que deux équivalents de chlore et se change en *oxychlorure de phosphore* ou *chloroxyde de phosphore*, $PhCl^3O^2$ (M. Wurtz) :

$$PhCl^5 + 2HO = 3HCl + PhCl^3O^2.$$

Ce dernier corps est liquide, incolore, d'une odeur très-irritante, bouillant à 110°, et se décomposant au contact d'un grand excès d'eau en acides phosphorique et chlorhydrique. Le chloroxyde de phosphore est employé comme le perchlorure de phosphore pour

substituer du chlore à l'oxygène, surtout dans les composés organiques.

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.

Équiv. en poids = 75. Équiv. en vol. = 1 vol.

L'arsenic était déjà connu au VIII^e^ siècle. Ses propriétés principales furent indiquées par Brandt et Macquer.

État naturel. — L'arsenic se trouve quelquefois dans la nature à l'état natif, mais plus généralement il est combiné soit au soufre, soit aux métaux, fer, nickel ou cobalt, avec lesquels il forme des arséniosulfures.

Propriétés. — L'arsenic ressemble aux métaux par ses caractères physiques; mais au point de vue chimique, il présente les plus grandes analogies avec le phosphore.

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; projeté sur un charbon allumé, il répand une odeur alliacée très-forte et caractéristique; en même temps il se produit des fumées blanches d'acide arsénieux. On a constaté cependant que la vapeur d'arsenic et la vapeur d'acide arsénieux étaient inodores. On attribue en général cette odeur à des traces d'un oxyde inférieur de l'arsenic; d'autres pensent qu'elle provient d'un peu d'arséniure d'hydrogène formé par l'action de l'air humide sur l'arsenic volatilisé.

La densité de l'arsenic est 5,75; sa densité de vapeur est 10,37. 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 fermé aux deux extrémités.

L'arsenic se volatilise vers 300°; ses vapeurs se condensent en rhomboèdres très-nets, si le refroidissement est lent.

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 ($AsCl^3$). Il s'unit également au soufre et aux métaux.

Préparation. — On obtient l'arsenic en chauffant en vases clos du mispickel, composé très-répandu dans la nature, de soufre, de fer et d'arsenic ($FeAs + FeS^2$). Ce corps se décompose par la chaleur en protosulfure de fer FeS et en arsenic qui se volatilise. On distille de nouveau cet arsenic avec un peu de charbon pour le purifier.

Usages. — 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 :

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.

Acide arsénieux. AsO^3.

Équivalent = 99.

Propriétés. — L'acide arsénieux est solide, blanc; sa saveur est âcre, 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.

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 comme l'arsenic dans les mêmes circonstances.

Sa densité de vapeur = 13,850. Elle correspond à 1 volume.

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 condensation se fait dans un récipient refroidi, l'acide se condense en cristaux octaédriques.

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 saturé d'acide arsénieux à la température de 100° contient 100 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 : $2AsO^3 + 3C = 3CO^2 + 2As$.

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. C'est la forme qu'affecte l'acide arsénieux lorsqu'il cristallise au-dessus de 200°. Au-dessous de cette température, il cristallise en octaèdres. M. Debray, ayant préparé en vase clos une solution d'acide arsénieux saturée à 250°, a obtenu pendant le refroidissement de la liqueur des prismes au-dessus de 200°, et des octaèdres au-dessous de cette température.

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 sur des parois très-chaudes 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. Il représente alors l'aspect de la porcelaine.

Ce changement tient à ce que l'acide vitreux, amorphe, cristallise peu à peu en perdant de la chaleur. Cette transformation graduelle se fait de la surface au centre; aussi n'est-il pas rare, en cassant des fragments d'acide arsénieux opaque, de trouver au centre une partie encore vitreuse.

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 3,699.

A la température de 12° l'acide arsémeux 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 cristallisation, et ce changement d'état est annoncé par un dégagement de lumière, indice du dégagement de chaleur qui accompagne la formation de l'acide cristallisé.

Composition. — 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	24
As	75
AsO^3	99

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 de nickel 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 ensuite 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; dans cette dernière industrie il sert à transformer le protoxyde de fer en sesquioxyde de fer, qui donne des verres moins colorés que le protoxyde.

On l'emploie aussi pour le chaulage du blé, opération qui a pour but de préserver le blé de la piqûre des insectes.

Enfin à très-faible dose, on en tire parti, comme agent thérapeutique, pour combattre les effets de l'apoplexie et de l'asthme.

Acide arsénique. AsO^5.

Équivalent = 115.

Propriétés. — L'acide arsénique peut être obtenu, comme l'acide phosphorique, à l'état anhydre et à l'état hydraté.

L'acide anhydre est solide, blanc, fondant au rouge. Il se dissout en grande quantité dans l'eau, mais lentement. La solution, aban-

donnée à l'air, laisse déposer des cristaux déliquescents, dont la formule est $AsO^5,3HO + HO$. A 100°, ce quatrième équivalent d'eau se dégage, et l'acide se présente sous la forme de fines aiguilles, ayant pour composition $AsO^5,3HO$. Si on chauffe cet acide vers 160°, il perd un équivalent d'eau, et on obtient l'hydrate $AsO^5,2HO$, qui se dissont dans l'eau, en dégageant de la chaleur. Enfin maintenu vers 205°, il fournit de petits cristaux nacrés, peu solubles à froid, qui constituent l'acide AsO^5,HO.

Ces trois acides rappellent les trois hydrates d'acide phosphorique, mais en présence d'une dissolution d'azotate d'argent, ils donnent tous de l'arséniate tribasique d'argent, de couleur rouge-brique. L'analogie n'est donc pas complète.

Chauffés au rouge sombre, ces hydrates perdent toute leur eau et donnent l'acide arsénique anhydre. Enfin soumis à une température plus élevée, l'acide arsénique 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.

L'acide arsénique est un poison plus violent encore que l'acide arsénieux; son simple contact avec la peau produit des ulcères qui guérissent toutefois assez facilement.

Composition. — On détermine la composition de l'acide arsénique en changeant un poids connu d'acide arsénieux en acide arsénique par ébullition avec de l'acide azotique, et en constatant le poids d'acide arsénique formé.

On trouve ainsi que cet acide est formé de :

Arsenic	75	ou	65,22
Oxygène	40	ou	34,78
Acide arsénique	115		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.

Usages. — On emploie une certaine quantité d'acide arsénique comme rongeur dans l'impression sur étoffes. On en consomme aujourd'hui de grandes quantités pour la fabrication du rouge d'aniline.

Hydrogène arsénié ou arséniqué. AsH^3.

Équiv. en poids = 78. Équiv. en vol. = 4 vol.

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.

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 livide. Cette combustion peut produire de l'eau, de l'acide arsénieux et un dépôt d'arsenic. Dans cette combustion, deux cas en effet se présentent :

Si l'on enflamme de l'hydrogène arsénié contenu dans une éprouvette, ce gaz se trouve en excès par rapport à l'oxygène; l'hydrogène, plus combustible que l'arsenic, se combine avec l'oxygène pour former de l'eau, et de l'arsenic se dépose sur les parois de l'éprouvette.

Si l'on mêle, au contraire, dans un flacon, de l'hydrogène arsénié avec un excès d'oxygène, et qu'on approche un corps enflammé de l'ouverture du vase, il se produit une violente détonation : on obtient de l'eau et de l'acide arsénieux, qui apparaît dans le flacon sous forme d'une fumée, puis d'une poudre blanche, $AsH^3 + 6O = AsO^3 + 3HO$.

L'hydrogène arsénié humide, abandonné dans un flacon, se détruit en fournissant un dépôt brun arsenical.

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

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN ® DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

réaction a été employée pour reconnaître l'hydrogène arsénié dans les recherches de médecine légale (M. Lassaigne).

Il est absorbé par le sulfate de cuivre, qui est changé en arséniure. On tire parti de cette propriété pour connaître son degré de pureté, car il renferme toujours de l'hydrogène :

$$AsH^3 + 3(CuO,SO^3) = AsCu^3 + 3(SO^3,HO).$$

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 2,6950, 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 le quart de la densité de la vapeur d'arsenic, représentée par 10,37 (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). L'appareil dont on se sert est celui que nous employons pour la préparation du gaz hydrogène.

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.

L'hydrogène arsénié, dont nous venons de parler, correspond au phosphure d'hydrogène gazeux, PhH^3. On a signalé une autre combinaison d'arsenic et d'hydrogène, solide, qui aurait pour formule As^2H, et qui, par suite, serait analogue à l'hydrogène phosphoré solide.

On l'obtient quand on décompose par l'eau l'arséniure de potassium, ou encore quand on se sert, comme électrode négative dans la décomposition de l'eau, d'un barreau d'arsenic métallique.

Cet arséniure solide d'hydrogène se décompose, sous l'influence de la chaleur, en arsenic et en hydrogène. Chauffé au contact de l'air, il s'enflamme.

Chlorure d'arsenic. $AsCl^3$.

Équivalent = 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 : $AsCl^3 + 3HO = AsO^3 + 3HCl$.

Avec une très-petite quantité d'eau, il donne un oxychlorure d'arsenic hydraté.

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. On emploie le même appareil que pour la préparation du protochlorure de phosphore.

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 1 volume de chlorure d'arsenic contient :

¼ vol. vapeur d'arsenic.....	2,60
1 ½ 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 plusieurs proportions. On connaît les sulfures d'arsenic :

$$AsS^2,\ AsS^3,\ AsS^5.$$

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 d'un beau rouge brun, insoluble dans l'eau.

BIBLIOTECA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

réaction a été employée pour reconnaître l'hydrogène arsénié dans les recherches de médecine légale (M. Lassaigne).

Il est absorbé par le sulfate de cuivre, qui est changé en arséniure. On tire parti de cette propriété pour connaître son degré de pureté, car il renferme toujours de l'hydrogène :

$$AsH^3 + 3(CuO,SO^3) = AsCu^3 + 3(SO^3,HO).$$

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 2,6950, 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 le quart de la densité de la vapeur d'arsenic, représentée par 10,37 (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). L'appareil dont on se sert est celui que nous employons pour la préparation du gaz hydrogène.

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.

L'hydrogène arsénié, dont nous venons de parler, correspond au phosphure d'hydrogène gazeux, PhH^3. On a signalé une autre combinaison d'arsenic et d'hydrogène, solide, qui aurait pour formule As^2H, et qui, par suite, serait analogue à l'hydrogène phosphoré solide.

On l'obtient quand on décompose par l'eau l'arséniure de potassium, ou encore quand on se sert, comme électrode négative dans la décomposition de l'eau, d'un barreau d'arsenic métallique.

Cet arséniure solide d'hydrogène se décompose, sous l'influence de la chaleur, en arsenic et en hydrogène. Chauffé au contact de l'air, il s'enflamme.

Chlorure d'arsenic. $AsCl^3$.

Équivalent = 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 : $AsCl^3 + 3HO = AsO^3 + 3HCl$.

Avec une très-petite quantité d'eau, il donne un oxychlorure d'arsenic hydraté.

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. On emploie le même appareil que pour la préparation du protochlorure de phosphore.

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 1 volume de chlorure d'arsenic contient :

¼ vol. vapeur d'arsenic.....	2,60
1 ½ 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 plusieurs proportions. On connaît les sulfures d'arsenic :

$$AsS^2,\ AsS^3,\ AsS^5.$$

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 d'un beau rouge brun, insoluble dans l'eau.

BIBLIOTECA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Ce sulfure doit être considéré comme un sulfacide; il s'unit facilement aux sulfures alcalins pour former des sulfosels. Il se volatilise sous l'influence de la chaleur sans se décomposer. Chauffé à l'air, il brûle en donnant de l'acide sulfureux et de l'acide arsénieux.

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 7 équivalents de soufre : $2AsO^3+7S=2AsS^2+3SO^2$. On le purifie ensuite par distillation.

Il est employé en peinture et en pyrotechnie; mélangé avec de l'azotate de potasse et du soufre, il forme le *feu indien*.

Trisulfure d'arsenic (orpiment). AsS^3.

Ce sulfure correspond par sa composition à l'acide arsénieux AsO^3. Il se rencontre dans la nature en beaux cristaux jaune clair; sa forme est celle d'un prisme oblique. Il est presque toujours mêlé d'acide arsénieux.

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.

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, car le nombre des empoisonnements dus à l'acide arsénieux est assez considérable. Les développements que nous donnons ici indiqueront la marche à suivre dans les expertises chimiques relatives à des empoisonnements de ce genre.

On retrouve quelquefois l'acide arsénieux à l'état de liberté, soit dans les aliments 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 organes 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 sous forme d'une poudre blanche 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 :

1° Mêlé avec du charbon dans un petit tube étroit en *ab* (*fig.* 96), et chauffé à la lampe à alcool, il produit de l'arsenic qui se sublime en *c* sous la forme d'un anneau miroitant, d'un aspect métallique.

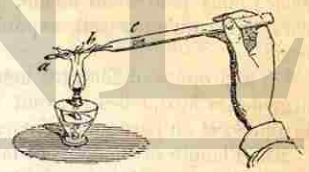


Fig. 96.

2° Le sublimé arsenical, projeté sur des 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 octaèdres 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^3), 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 l'acide arsénieux 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 détruire les matières organiques auxquelles peuvent se trouver mêlées des substances toxiques, et en particulier l'arsenic.

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 munie d'un récipient; il peut arriver, en effet, que de petites quantités de composés arsenicaux 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 de l'eau (MM. Malaguti et Sarzeaud).

Après avoir 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 pourrait 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 ce 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 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.* 97).

Cet appareil se compose d'un flacon *a* dont le col est fermé par 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 dégagement

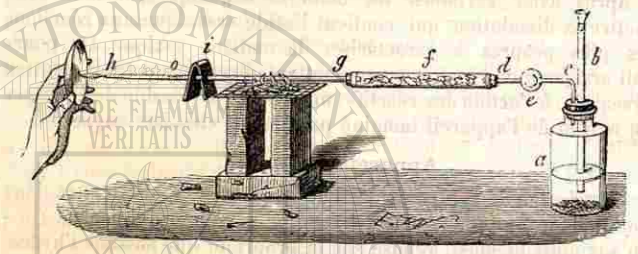


Fig. 97.

d'hydrogène, et réduit ensuite dans le tube *gh* 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 *gi* 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 la partie du tube *ih*.

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 *gi* et d'enflammer ensuite le gaz à l'extrémité effilée *h* 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.

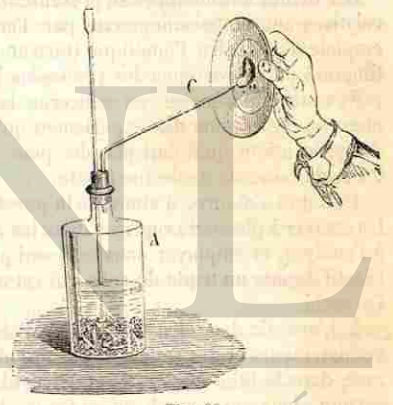


Fig. 98.

Dans le principe, l'appareil de Marsh se composait d'un simple flacon à hydrogène A, portant un tube de dégagement effilé C (*fig.* 98). Cet appareil a été complétement abandonné, parce qu'il ne présentait aucune certitude dans les recherches de médecine légale.

En effet, comme nous l'avons déjà dit, l'hydrogène entraîne avec lui de petits globules du liquide d'où il se dégage. Ce liquide contient du sulfate de zinc, qui, se trouvant réduit dans la flamme, pourrait déterminer sur la soucoupe la formation d'un enduit brun. Dans le cas où le liquide renfermerait quelque matière organique, il serait à craindre que du charbon vienne noircir également la soucoupe. Ces dépôts pourraient, entre des mains peu exercées, faire croire à la présence de l'arsenic.

On remarquera en outre que des 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'acide antimonique, 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.*

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 en poids = 6. Équiv. en vol. = 1 vol.

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 cependant être partiellement 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 sont 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

Les seules propriétés physiques qui soient communes aux diverses variétés de carbone sont la fixité et l'insolubilité. Nous avons dit, en effet, que le carbone était complétement infusible aux températures les plus élevées que l'industrie produit dans ses foyers. De même on ne connaît qu'un seul dissolvant du carbone, la fonte de fer en fusion ; par le refroidissement, elle l'abandonne sous forme de lamelles opaques et noires de graphite, disséminées au milieu de sa masse.

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'oxygène n'est pas le seul corps avec lequel le carbone puisse s'unir directement. Lorsqu'on fait passer du soufre en vapeur sur du charbon incandescent, il se forme du sulfure de carbone, composé tout à fait comparable pour sa composition à l'acide carbonique, car de même que $C + 2O = CO^2$, $C + 2S = CS^2$.

L'hydrogène peut se combiner directement avec le carbone sous l'influence de l'électricité. Lorsqu'on fait jaillir l'étincelle d'une forte pile entre deux cônes de charbon dans une atmosphère d'hydrogène, il se produit un carbure d'hydrogène, l'acétylène, C^4H^2 (M. Berthelot).

L'azote s'unit encore au carbone en présence des alcalis. Lors-

qu'on fait passer un courant de ce gaz sur du charbon imprégné de potasse et porté au rouge, il se forme du cyanogène C^2Az qui se combine au potassium :

$$3C + Az + KO = KC^2Az + CO.$$

Les autres métalloïdes ne se combinent pas directement avec le carbone.

Le carbone, ayant beaucoup d'affinité pour l'oxygène, pourra enlever cet oxygène à beaucoup de composés qui en renferment. Ainsi, il pourra décomposer l'eau à la chaleur rouge, en produisant de l'hydrogène et de l'acide carbonique ou de l'oxyde de carbone, suivant les conditions de l'expérience :

$$C + HO = CO + H.$$
$$C + 2\,HO = CO^2 + 2H.$$

Le plus souvent les deux réactions ont lieu simultanément. On réalise cette expérience, ou bien en faisant passer un courant de vapeur d'eau sur des fragments de braise, chauffés au rouge dans un tube de porcelaine, ou plus simplement encore, en introduisant rapidement des charbons bien allumés sous une cloche pleine d'eau.

La formation, dans ces conditions, de gaz combustibles, tels que l'hydrogène et l'oxyde de carbone, explique comment il se fait qu'une petite quantité d'eau, projetée sur un foyer bien allumé, en augmente l'intensité, au lieu de la diminuer.

L'acide sulfurique est également réduit par le carbone à la température d'ébullition de cet acide ; il se forme de l'acide sulfureux et de l'acide carbonique, $2(SO^3HO) + C = 2SO^2 + CO^2 + 2HO$. Nous avons utilisé cette réaction pour la préparation de l'acide sulfureux en dissolution.

L'acide phosphorique, l'acide arsénieux, sont de même réduits par le carbone. Cette substance décompose aussi l'acide azotique et les azotates.

Les oxydes métalliques, chauffés avec du charbon, sont généralement réduits ; il y a formation d'oxyde de carbone si l'oxyde métallique est difficilement réductible : $ZnO + C = Zn + CO$; il se produit au contraire de l'acide carbonique, si l'oxyde est facilement réductible : $2CuO + C = CO^2 + 2Cu$.

Ces propriétés réductrices du carbone sont constamment utilisées en métallurgie.

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 les charbons naturels : *diamant*, *graphite*, *anthracite*, *houille* et *lignites*, puis les charbons artificiels : *noir de fumée*, *charbon des cornues*, *coke*, *charbon de bois* et *noir animal*.

CHARBONS NATURELS.

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 pas 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, vi-

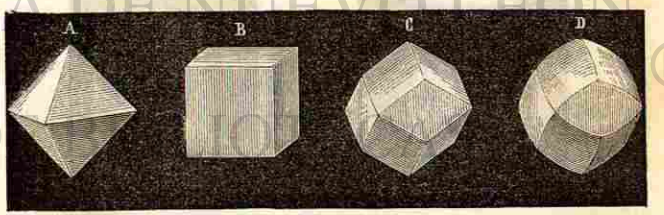


Fig. 99.

treux ; mais ils présentent aussi quelquefois des teintes bleues, vertes, jaunes, rosées ou noirâtres.

Le diamant se trouve ordinairement cristallisé (*fig.* 99) ; ses principales formes cristallines sont l'octaèdre, le cube, le dodécaèdre rhom-

boïdal ; 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



Fig. 100.

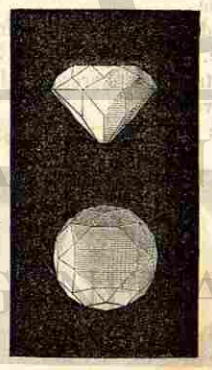


Fig. 101.

poudre de diamant (égrisée) délayée dans de l'huile. On appuie contre cette plaque le diamant, qu'on débarrasse ainsi des parties rugueuses qui le recouvrent. Le diamant peut être taillé en rose (*fig.* 100) ou en brillant (*fig.* 101). 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 en *rose* 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 500 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 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 rajah de Matan à Bornéo ; il pèse 300 karats ou plus de 65 grammes (le karat = 0gr, 212).

Le Régent, ainsi nommé parce qu'il fut acheté par Philippe d'Orléans, alors régent de France, pèse 136 karats. Il fut acheté deux millions et demi à un Anglais nommé Pitt. 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 Kohi-Noor (103 karats), originaire des Indes, et l'Étoile du Sud (122 karats), provenant des mines du Brésil.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Les diamants bruts propres à la taille valent environ 100 francs le karat. Une fois taillés, les diamants de belle qualité pesant moins d'un karat valent environ 250 francs le karat. Au-dessus d'un karat, le prix croît au moins comme le carré des poids. Mais ce n'est qu'une règle approximative, car dès que le poids d'un diamant sort de la moyenne ordinaire, son prix varie considérablement avec sa beauté.

Indépendamment de son emploi en bijouterie, le diamant sert encore à faire les pivots de certaines pièces d'horlogerie, les pointes des outils avec lesquels on perce les rubis et on sculpte les camées. Les arêtes courbes que présentent souvent les diamants bruts et qui sont détachées par le clivage au moment de la taille, enchâssées à l'extrémité d'un outil, sont employées pour couper le verre. Le diamant, grâce à cette forme, détermine dans la lame de verre un sillon triangulaire, suivant lequel se fera la rupture, lorsqu'on appuiera sur cette lame en porte-à-faux.

Les diamants noirs sont utilisés encore lorsqu'il s'agit d'attaquer le granit ou le porphyre, soit dans le travail, sur le tour, de ces matières, soit dans le percement de trous de mines au sein de roches de cette nature.

Graphite ou plombagine, mine de plomb.

Le graphite est quelquefois appelé *plombagine* ou *mine de plomb*.

Il contient en général 95 ou 98 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 hexagonales assez nettement déterminées. On trouve ce corps dans les terrains primitifs, en Angleterre dans le Cumberland, en France dans l'Ariége, le Finistère, les Hautes-Alpes, en Sibérie près d'Irkoutsk.

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).

La plombagine, découpée en petits parallélipipèdes et introduite dans des cylindres en bois, constitue les crayons *à la mine de plomb*.

Les crayons *Conté* sont formés par un mélange de graphite et d'argile, en proportions différentes, qu'on moule après en avoir fait une pâte, et qu'on calcine ensuite.

On utilise en galvanoplastie la conductibilité électrique de la plombagine pour obtenir des dépôts galvaniques sur les moules en plâtre ou en gutta-percha.

On s'en sert également pour faire des creusets réfractaires, et pour préserver de la rouille les objets en tôle. Mélangé aux corps gras, il donne une matière très-onctueuse (cambouis) que l'on emploie pour graisser les roues des voitures et certains engrenages.

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.

Houille. — Lignites.

La houille présente une assez grande analogie avec l'anthracite, et son origine est la même. Ces combustibles sont tous deux des produits résultant de l'altération de matières ligneuses, dans des

circonstances qui ne sont pas bien connues ; mais les débris de végétaux, assez bien conservés pour qu'on ait pu en déterminer la nature, que l'on rencontre fréquemment dans ces dépôts, ne laissent aucun doute sur leur origine. Moins riche en carbone que l'anthracite, la houille n'en est pas moins un combustible éminemment précieux. Elle contient de 75 à 88 pour 100 de carbone. Sa densité varie de 1,16 à 1,60.

Certaines houilles, telles que celles de Saint-Étienne et de Mons, sont dites *houilles grasses* à longue flamme ; elles se ramollissent en brûlant et se boursouflent beaucoup. Elles donnent en brûlant beaucoup de chaleur : 1 kilogramme de ces houilles peut dégager 8600 calories. — D'autres houilles, comme celles de Blanzy, brûlent avec une flamme courte, et dégagent une moindre quantité de chaleur (7300 calories par kilogramme) ; on leur donne le nom de *houilles sèches*.

Les lignites sont des produits de décomposition de végétaux plus récents que ceux qui ont donné la houille, et dans lesquels la forme primitive de ces végétaux subsiste parfois tout entière. Ils sont plus impurs que la houille et brûlent avec une flamme longue, mais peu chaude, accompagnée d'une fumée noire d'une odeur désagréable.

Le *jais* naturel, employé pour les bijoux de deuil, n'est qu'une variété de lignite noire, luisante, assez dure pour être travaillée au tour et polie.

Il est remarquable que le degré de pureté de ces divers charbons est d'autant plus grand qu'ils appartiennent à des époques géologiques plus reculées. Les combustibles minéraux qui se produisent actuellement autour de nous, comme la tourbe, sont encore plus impurs que les lignites.

CHARBONS ARTIFICIELS.

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 lorsqu'il vient d'être préparé est généralement imprégné d'une certaine quantité de matières goudronneuses ; mais 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. Ces résines sont brûlées dans une marmite en fonte chauffée par un foyer. On allume les vapeurs, qui donnent une flamme fuligineuse et pénètrent dans une grande chambre dont les parois sont recouvertes de toiles, sur lesquelles le noir de fumée se dépose peu à peu.

Le noir de fumée est employé dans la peinture en noir, et pour la fabrication de l'encre d'imprimerie.

Charbon métallique. — Charbon des cornues.

On donne le nom de *charbon métallique* au dépôt brillant et très-cohérent de carbone qui résulte de la décomposition par la chaleur des hydrocarbures, lorsque ceux-ci traversent un tube de porcelaine ou de métal chauffé au rouge.

Ce charbon se produit principalement dans la fabrication du gaz de l'éclairage. Dans ce cas, les carbures d'hydrogène qui résultent de la distillation de la houille, au contact des parois des 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 dans 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 lorsqu'on dispose d'un tirage suffisant, il produit, grâce à sa grande densité, une forte quantité de chaleur dans un très-petit espace, et par suite donne en brûlant une température très-élevée. De plus, il a l'avantage de ne laisser 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. Il conserve la forme de la houille, quand il provient de houilles maigres ; il est au contraire boursouflé quand il provient de houilles grasses.

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 0,04 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.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN ® DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

C'est un combustible qui produit en brûlant beaucoup 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 du 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. Le coke ainsi obtenu est très-léger, et ne peut guère être employé que pour le chauffage domestique.

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-Étienne, 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 brique, où vient se déposer le noir de fumée. Le coke qui provient ainsi de la carbonisation de la houille en grandes masses est dense et sert au chauffage industriel.

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
Hydrogène et oxygène dans les proportions qui constituent l'eau	35,5
Cendres	1,0
Eau hygrométrique	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.* 102 et 103).

La méthode la plus suivie consiste à établir, au centre d'une aire plane circulaire, trois ou quatre montants verticaux qui

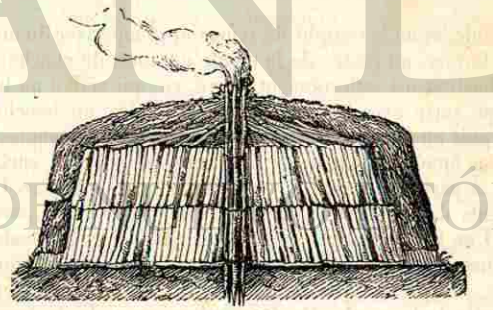


Fig. 102.

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 charbon provenant des opérations précédentes), de la terre, etc. On l'allume en découvrant la cheminée et jetant au centre de la meule du charbon em-

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN ® DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

brasé que l'on recouvre de menu bois. A la base et à l'extérieur de la meule, on perce des trous ou *évents*, qui restent ouverts pendant toute la durée de la carbonisation, et qui servent à introduire l'air nécessaire à la combustion. On laisse la cheminée ouverte pendant quelques heures pour que la combustion s'établisse au centre

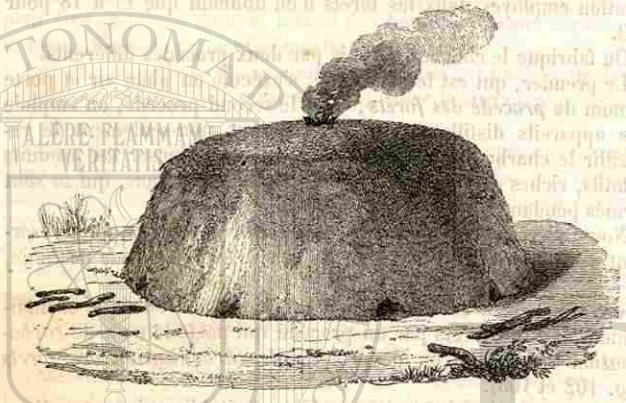


Fig. 103.

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, 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 ferme alors avec de la terre toutes ces ouvertures et on perce de nouveaux évents de dégagement à $0^m,30$ ou $0^m,40$ au-dessous des premiers, puis 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. Il n'y a plus alors qu'à boucher toutes les ouvertures et à laisser refroidir la meule. Lorsque la meule est froide, on la démolit, et on sépare le charbon bien cuit, qui est noir et à cassure brillante, des morceaux qui n'ont pas été complétement carbonisés, appelés *fumerons*, et qui se reconnaissent à leur couleur terne.

Propriétés générales du charbon de bois. — La proportion de cendre que laisse un charbon en brûlant varie avec les espèces de bois qui l'ont produit.

Le charbon de bois est très-poreux : il absorbe peu à peu l'humidité de l'atmosphère; le charbon ordinaire, exposé à l'air, contient 10 à 12 pour 100 d'eau. 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.

Cela tient à ce que le charbon préparé par la première méthode n'a pas été porté à une température aussi élevée que celui qui a été obtenu par la carbonisation en meules.

La température à laquelle le charbon a été porté a, en effet, une grande influence sur sa conductibilité et sa combustibilité. Préparé à basse température, à 400° par exemple, le charbon est mauvais conducteur de la chaleur et de l'électricité, et il s'enflamme facilement. Préparé, au contraire, à une température élevée, vers 1200°, il conduit bien la chaleur et l'électricité et ne s'enflamme que difficilement. C'est précisément le cas de la *braise* de boulanger; dans cet état, il peut servir à envelopper le pied des paratonnerres, et faciliter l'écoulement du fluide électrique dans le sol.

On s'explique facilement comment il se fait que les charbons bons conducteurs de la chaleur sont en même temps difficiles à enflammer. La chaleur que l'on applique en un point de ces charbons se répand immédiatement dans toute la masse et ne peut arriver à porter ce point à l'incandescence.

Lorsqu'on fait communiquer deux morceaux de charbon calciné taillés en pointe avec les deux pôles d'une forte pile, on voit apparaître, quand on rapproche les deux pointes, 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, mais dans le premier cas les charbons se consument peu à peu : aussi l'expérience s'effectue quelquefois dans un vase où le vide a été fait préalablement. Le charbon placé au pôle positif de la pile se

BIBLIOTECA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

creuse, tandis que le charbon placé au pôle négatif augmente de volume; ce qui indique 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 fixer dans ses pores un grand nombre de corps inorganiques, comme l'a reconnu Payen, et plus récemment Graham. Le charbon enlève 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 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 qui ont été ainsi 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, afin que l'air ne puisse pas entrer dans ses pores pendant le refroidissement, 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.

1 volume de charbon de bois absorbe environ :

90	vol.	de gaz ammoniac.	35	vol.	de gaz hydrogène bicarboné.
85	—	acide chlorhydrique.	9,45	—	oxyde de carbone.
65	—	acide sulfureux.	9,25	—	oxygène.
55	—	acide sulfhydrique.	7,05	—	azote.
40	—	protoxyde d'azote.	5	—	hydrogène protocarb.
35	—	acide carbonique.	1,75	—	hydrogène.

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 (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.

Noir animal.

On donne le nom de *noir animal* à un mélange de charbon très-divisé et de sels terreux, qui provient de la calcination des os en vase clos. Cette substance, qui conserve la forme des os, ne contient que 10 à 12 pour 100 de charbon; le reste est formé de phosphate et de carbonate de chaux.

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 noir animal pulvérisé, agité avec du vin rouge ou de la teinture de tournesol, forme une bouillie qui, jetée sur un filtre, donne un liquide incolore.

Le noir 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 lavant avec de l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique, puis avec de l'eau ordinaire, et en le calcinant ensuite 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 chauffés au rouge où l'on place le noir à révivifier.

Fabrication du noir animal. — On prépare ordinairement le noir animal dans des fours de grandes dimensions, 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 cal-

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

cination; en effet, dès que les gaz qui se dégagent des os sont embrasés, la chaleur devient assez forte pour continuer la calcination.

Charbon de sucre.

On a souvent besoin, dans les laboratoires, de carbone pur, pour opérer des réductions, par exemple. La plupart du temps, on se sert de noir de fumée calciné, mais quelquefois sa grande légèreté est un inconvénient, et on lui préfère le charbon obtenu en calcinant du sucre pur en vase clos. On obtient ainsi un charbon noir, brillant et boursouflé. Cet aspect du produit tient à ce que le sucre a commencé par fondre sous l'influence de la chaleur, puis s'est décomposé en dégageant des gaz. Le charbon ainsi obtenu devra être pulvérisé, puis porté, pendant un certain temps, à une température élevée, afin de chasser l'hydrogène qu'il peut renfermer.

COMBINAISONS DU CARBONE AVEC L'OXYGÈNE.

Le carbone forme avec l'oxygène deux composés importants : l'oxyde de carbone et l'acide carbonique.

Oxyde de carbone. CO.

Équiv. en poids = 14. Équiv. en vol. = 2 vol.

Ce gaz a été découvert par Priestley; sa véritable nature fut établie par Clément Désormes.

Propriétés. — L'oxyde de carbone est un gaz permanent, 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 : $CO + O = CO^2$.

Par suite, si l'on verse de l'eau de chaux dans une éprouvette contenant de l'oxyde de carbone, ce liquide ne se troublera pas avant la combustion, mais il blanchira dès que l'inflammation se sera produite.

La couleur de la flamme suivie de cette précipitation par l'eau de chaux, caractérise ce gaz.

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.

M. Leblanc a reconnu que c'est surtout à ce gaz qu'il faut attribuer l'action délétère de l'air confiné dans lequel du charbon a brûlé. 2 à 3 pour 100 d'oxyde de carbone ont une action toxique plus considérable que 20 à 30 pour 100 d'acide carbonique. Son action se

porte principalement sur le système nerveux; il détermine d'abord des maux de tête, des vertiges, des nausées; puis vient un malaise général, et enfin la mort, si l'on n'est pas soustrait rapidement à son action. M. Cl. Bernard a constaté que l'oxyde de carbone avait pour la matière colorante du sang, l'hémoglobine, une affinité supérieure à celle que l'oxygène possède pour cette substance. Ce gaz est d'autant plus à redouter, qu'aucune de ses propriétés physiques, ni sa couleur, ni son odeur, n'avertissent de sa présence.

Dans un cas d'asphyxie, le mieux est d'apporter le malade à l'air et de tâcher d'activer sa respiration. Les inhalations d'oxygène ont été employées avec succès dans ces circonstances.

Ces faits ont une grande importance pour l'hygiène; en effet, l'oxyde de carbone prend naissance dans les foyers toutes les fois que le charbon s'y trouve en couches épaisses, 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 se 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 Cu^2Cl. Il forme avec ce chlorure une combinaison que la chaleur détruit facilement 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 gazeux 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

cination; en effet, dès que les gaz qui se dégagent des os sont embrasés, la chaleur devient assez forte pour continuer la calcination.

Charbon de sucre.

On a souvent besoin, dans les laboratoires, de carbone pur, pour opérer des réductions, par exemple. La plupart du temps, on se sert de noir de fumée calciné, mais quelquefois sa grande légèreté est un inconvénient, et on lui préfère le charbon obtenu en calcinant du sucre pur en vase clos. On obtient ainsi un charbon noir, brillant et boursouflé. Cet aspect du produit tient à ce que le sucre a commencé par fondre sous l'influence de la chaleur, puis s'est décomposé en dégageant des gaz. Le charbon ainsi obtenu devra être pulvérisé, puis porté, pendant un certain temps, à une température élevée, afin de chasser l'hydrogène qu'il peut renfermer.

COMBINAISONS DU CARBONE AVEC L'OXYGÈNE.

Le carbone forme avec l'oxygène deux composés importants : l'oxyde de carbone et l'acide carbonique.

Oxyde de carbone. CO.

Équiv. en poids = 14. Équiv. en vol. = 2 vol.

Ce gaz a été découvert par Priestley; sa véritable nature fut établie par Clément Désormes.

Propriétés. — L'oxyde de carbone est un gaz permanent, 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 : $CO + O = CO^2$.

Par suite, si l'on verse de l'eau de chaux dans une éprouvette contenant de l'oxyde de carbone, ce liquide ne se troublera pas avant la combustion, mais il blanchira dès que l'inflammation se sera produite.

La couleur de la flamme suivie de cette précipitation par l'eau de chaux, caractérise ce gaz.

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.

M. Leblanc a reconnu que c'est surtout à ce gaz qu'il faut attribuer l'action délétère de l'air confiné dans lequel du charbon a brûlé. 2 à 3 pour 100 d'oxyde de carbone ont une action toxique plus considérable que 20 à 30 pour 100 d'acide carbonique. Son action se

porte principalement sur le système nerveux; il détermine d'abord des maux de tête, des vertiges, des nausées; puis vient un malaise général, et enfin la mort, si l'on n'est pas soustrait rapidement à son action. M. Cl. Bernard a constaté que l'oxyde de carbone avait pour la matière colorante du sang, l'hémoglobine, une affinité supérieure à celle que l'oxygène possède pour cette substance. Ce gaz est d'autant plus à redouter, qu'aucune de ses propriétés physiques, ni sa couleur, ni son odeur, n'avertissent de sa présence.

Dans un cas d'asphyxie, le mieux est d'apporter le malade à l'air et de tâcher d'activer sa respiration. Les inhalations d'oxygène ont été employées avec succès dans ces circonstances.

Ces faits ont une grande importance pour l'hygiène; en effet, l'oxyde de carbone prend naissance dans les foyers toutes les fois que le charbon s'y trouve en couches épaisses, 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 se 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 Cu^2Cl. Il forme avec ce chlorure une combinaison que la chaleur détruit facilement 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 gazeux 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 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 supposée connue.

Si on introduit dans un eudiomètre 2 vol. d'oxyde de carbone et 2 vol. d'oxygène; après le passage de l'étincelle, le gaz se trouve réduit à 3 vol. Une dissolution de potasse, introduite dans l'éprouvette, absorbe 2 vol. d'acide carbonique et laisse 1 vol. d'un gaz que l'on peut vérifier être de l'oxygène pur.

Donc 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.

Or, 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 la demi-densité de la vapeur de carbone : donc 1 volume d'oxyde de carbone est formé d'un demi-volume 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 est obligé de traverser une couche épaisse de combustible; 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. C'est que l'acide carbonique qui prend naissance au niveau de la grille est réduit à l'état d'oxyde de carbone par le charbon incandescent.

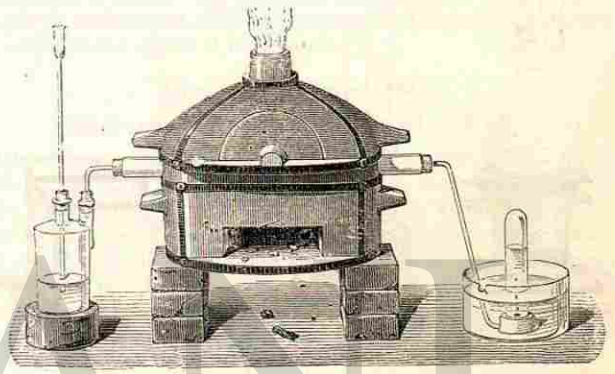


Fig. 104.

Aussi peut-on 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.* 104).

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, et $2CO = 4$ 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 pour produire de la chaleur. On sait en effet 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.

On produit encore de l'oxyde de carbone en chauffant du carbonate de chaux ou de baryte avec un excès de charbon : $CaO,CO^2 + C = CaO + 2CO$. 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'o-

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN ® DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

seille) par un excès d'acide sulfurique monohydraté (*fig.* 105). 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

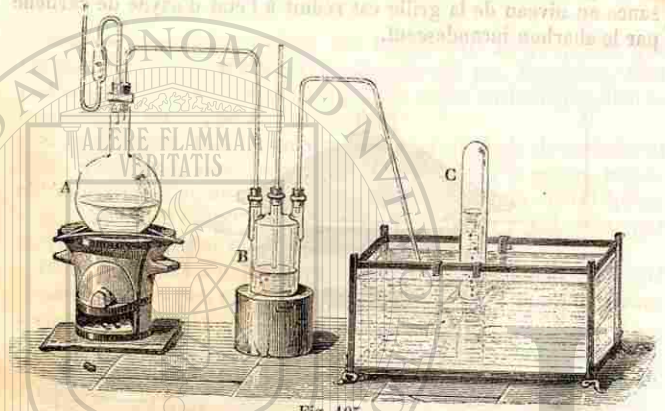


Fig. 105.

$CO + CO^2$, 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 dans l'éprouvette C. Un semblable lavage est nécessaire dans les différents modes de préparation de l'oxyde de carbone que nous avons indiqués, parce qu'il est rare que ce dernier gaz se forme sans être mêlé d'acide carbonique.

Enfin on peut encore obtenir de l'oxyde de carbone pur en chauffant du ferrocyanure de potassium $K^2FeCy^3 + 3HO$ avec 8 à 10 fois son poids d'acide sulfurique concentré. Il se forme du sulfate de potasse, du sulfate de fer et du sulfate d'ammoniaque, et le gaz oxyde de carbone se dégage.

On peut se rendre compte de la production de ce gaz dans cette réaction en remarquant que l'acide cyanhydrique qui doit prendre naissance par l'action de l'acide sulfurique sur le ferrocyanure, en fixant deux équivalents d'eau, peut donner de l'ammoniaque et de l'oxyde de carbone : $C^2AzH + 2HO = 2CO + AzH^3$.

Usages. — L'oxyde de carbone est surtout utilisé en métallurgie. Le charbon, mêlé aux minerais, se transforme d'abord en acide carbonique au contact de l'oxygène en excès; cet acide carbonique, rencontrant du charbon chauffé au rouge, donne de l'oxyde de carbone, qui réagit sur l'oxyde métallique, le réduit et se transforme de nouveau en acide carbonique. C'est de cette manière que l'oxyde de fer est réduit dans les hauts fourneaux. Ainsi, le charbon que l'on mélange aux minerais, dans les opérations industrielles, ne sert qu'à développer la chaleur nécessaire à la fusion des métaux et à produire l'oxyde de carbone qui les réduit. L'oxyde de carbone est en outre un agent calorifique puissant : M. Siemens a inventé des appareils très-ingénieux dans lesquels l'oxyde de carbone est utilisé comme combustible, et où la chaleur est parfaitement réglée et économisée.

Acide carbonique. CO^2.

Équiv. en poids = 22. Équiv. en vol. = 2 vol.

Historique. — L'acide carbonique est le premier gaz qui ait été distingué de l'air atmosphérique. Paracelse et Van Helmont, en 1648, l'obtinrent par la calcination de la craie et lui donnèrent le nom d'*air crayeux*. Black et Priestley firent connaître les principales propriétés de ce gaz, mais sa véritable nature ne fut indiquée qu'en 1776 par Lavoisier, qui montra que l'acide carbonique est le produit de la combustion du carbone dans l'oxygène. Enfin MM. Dumas et Stas établirent, en 1840, sa composition exacte.

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. Les volcans en laissent échapper des torrents.

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.

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. 1 litre de ce gaz pèse $1^{gr},293 \times 1,529 = 1^{gr},97$. Il est donc 22 fois plus lourd que l'hydrogène.

Pour mettre en évidence la grande densité de l'acide carbonique, on remplit de ce gaz un vase à large ouverture, puis on laisse tomber à sa surface des bulles de savon gonflées avec de l'air; ces bulles, en arrivant dans les premières couches d'acide carbonique, rebondissent comme le feraient des balles de liége à la surface de l'eau.

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.* 106). Cette grande densité permet 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.



Fig. 106.

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 inférieure 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 est un acide faible. 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. Cependant l'acide carbonique peut communiquer à la teinture de tournesol la couleur rouge pelure d'oignon, lorsqu'on met cette teinture en présence du gaz comprimé sous une pression de 2 atmosphères.

L'acide carbonique ne forme avec la plupart des bases qu'une seule classe de sels, dont la formule générale est MO,CO^2. Cependant les alcalis et les oxydes alcalino-terreux donnent naissance à des bicarbonates $MO,HO,2CO^2$. Donc l'acide carbonique est un acide bibasique comme l'acide sulfurique ; c'est pourquoi quelques chimistes lui donnent la formule C^2O^4.

L'acide carbonique éteint les corps en combustion, comme le fait l'azote, mais il se distingue facilement de ce dernier gaz par la propriété qu'il possède de troubler l'eau de chaux.

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.

L'acide carbonique n'entretient pas la respiration, mais ce n'est pas un gaz délétère. L'air ne devient irrespirable que lorsqu'il contient 25 à 30 pour 100 de cet acide. Comme la combustion ne peut pas continuer dans une atmosphère renfermant une proportion notablement moindre d'acide carbonique, il est prudent, lorsqu'on pénètre dans des cavités où l'on soupçonne la présence de ce gaz, de se munir d'une bougie allumée, et de rétrograder, si la bougie s'éteint.

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.

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, à une pression de cinq ou six atmosphères, 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 intermittente 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 est 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 :

$$C^8H^4O^{10}2HO + 2(NaOHO,2CO^2) = 2NaO,C^8H^4O^{10} + 4CO^2 + 4HO.$$

M. Orouf a imaginé de produire directement l'acide carbonique par la combustion du coke, et 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 un 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 mètre cube de gaz obtenu par le procédé de M. Orouf coûte 0 fr. 40, tandis que par le procédé des acides il coûterait 1 franc.

L'eau chargée d'acide carb onique 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 carbonique, prenant naissance dans la combustion du carbone à une température élevée, résiste très-bien à l'action de la chaleur. Cependant M. H. Sainte-Claire Deville a montré que lorsqu'on fait passer un courant de ce gaz dans un tube chauffé à 1300°, il se dissocie. L'acide carbonique qui sort du tube renferme une petite quantité d'oxyde de carbone et d'oxygène.

Sous l'influence des étincelles électriques, l'acide carbonique est également décomposé en oxyde de carbone et oxygène, mais l'action n'est jamais que partielle; ce qui se comprend facilement, puisque l'électricité détermine la combinaison de l'oxyde de carbone et de l'oxygène.

L'acide carbonique est décomposé par la plupart des corps combustibles, qui le ramènent à l'état d'oxyde de carbone. C'est ce qui

arrive notamment lorsqu'on fait passer un courant de ce gaz sur du charbon porté au rouge :

$$CO^2 + C = 2CO.$$

Cette réaction se produit toutes les fois que dans un fourneau allumé se trouve une couche épaisse de charbon.

Si l'on fait passer à travers un tube porté au rouge des volumes égaux d'hydrogène et d'acide carbonique, on obtient encore de l'oxyde de carbone et de l'eau :

$$CO^2 + H = CO + HO.$$

Le phosphore, le silicium, le bore, se comportent de la même façon. Ils peuvent même produire une réduction plus complète, si on les fait agir sur un carbonate : du phosphore ou du silicium chauffés avec du carbonate de soude donnent du charbon et du phosphate ou du silicate de soude.

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.

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 celui auquel on a toujours recours dans les laboratoires.

On emploie ordinairement l'acide chlorhydrique et le marbre; il se forme du chlorure de calcium soluble dans l'eau, et l'acide carbonique se dégage à cause de sa volatilité :

$$CaO,CO^2 + HCl = CaCl + CO^2 + HO.$$

On introduit le marbre en petits fragments dans l'appareil qui nous a servi à préparer l'hydrogène (*fig.* 107); on remplit à moitié le flacon d'eau, puis on verse peu à peu de l'acide chlorhydrique par le tube à entonnoir. On ne pourrait pas dans cette préparation remplacer l'acide chlorhydrique par l'acide sulfurique, car il se formerait, dans ce cas, du sulfate de chaux, qui, étant très-peu soluble, recouvrirait le marbre d'une sorte d'enduit, qui le protégerait de toute action ultérieure de l'acide.

Pour pouvoir employer l'acide sulfurique, il faut avoir recours à une variété très-poreuse de carbonate de chaux, à la craie pulvérisée, et agiter constamment le mélange :

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN ® DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

$$CaO,CO^2 + SO^3,HO = CaO,SO^3 + HO + CO^2.$$

C'est là le mode de préparation auquel on donne la préférence dans les fabriques d'eau de Seltz, parce que l'acide chlorhydrique étant volatil serait entraîné en proportion sensible par le gaz acide

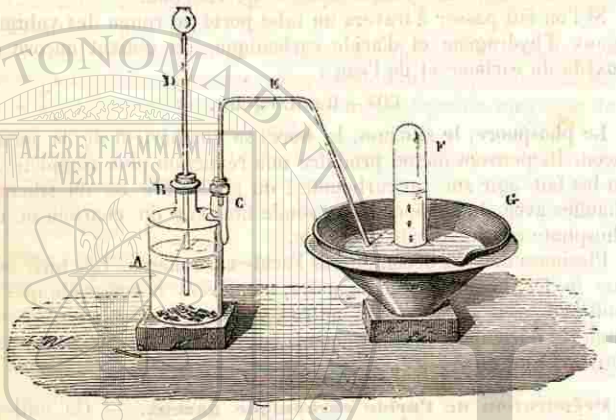


Fig. 107.

carbonique, et ne pourrait être que difficilement arrêté par un lavage du gaz.

Acide carbonique liquide.

L'acide carbonique a été liquéfié pour la première fois par 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 38 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 Thilorier, perfectionné par Donny.

Le principe de cet appareil est le même que celui de 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 du bicarbonate de soude :

$$SO^3,HO + NaO,HO,2CO^2 = 2HO + 2CO^2 + NaO,SO^3.$$

L'appareil de M. Donny se compose d'un générateur et d'un récipient (*fig.* 108).

Le générateur est formé d'un cylindre en plomb, entouré d'une enveloppe de cuivre rouge, maintenue elle-même par une série d'anneaux en fer forgé d'une grande épaisseur, serrés les uns contre les autres par des tiges en fer qui relient les deux extrémités de l'appareil.

Ce générateur est mobile autour d'un axe horizontal. Il porte à sa partie supérieure une ouverture assez large que l'on peut fermer hermétiquement par un bouchon à vis et qui sert à introduire les matières destinées à produire le gaz. On y met d'abord 1800 grammes de bicarbonate de soude, puis 4 litres 1/2 d'eau tiède à 40°,

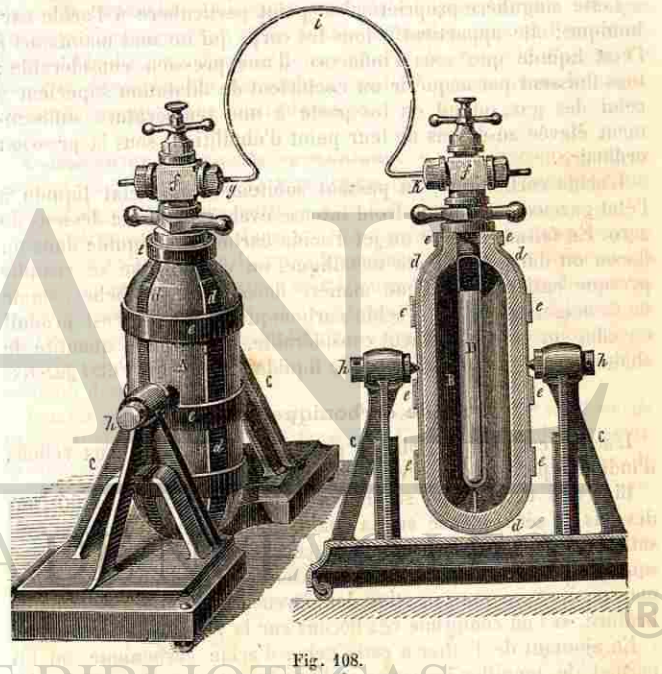


Fig. 108.

et enfin un tube en cuivre, ayant la forme d'une éprouvette, contenant 1 kilogramme d'acide sulfurique concentré. Lorsque l'appareil est fermé, on l'incline en le faisant tourner autour de son axe; l'acide sulfurique s'écoule alors du tube et réagit sur le bicarbonate de soude.

Après dix minutes de contact, on met le générateur en communication par un tube de cuivre avec un récipient construit exactement de même, et qui est à la température ambiante. L'acide

carbonique, condensé dans le générateur à 40°, se précipite rapidement dans l'espace froid que lui présente le récipient, et une partie s'y liquéfie. Ce résultat obtenu, on interrompt la communication et on recommence l'opération ; on obtient ainsi rapidement dans le récipient plusieurs litres d'acide carbonique liquide.

Propriétés de l'acide carbonique liquide. — L'acide carbonique liquide est incolore et très-fluide, il se dissout dans l'alcool et l'éther.

L'acide carbonique présente, d'après 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 ayant été absorbée par le liquide qui a repris l'état gazeux

Acide carbonique solide.

L'acide carbonique solidifié par le procédé que nous venons d'indiquer peut se conserver quelque temps à cet état.

Bien que cette neige se trouve à la température de 90° au-dessous de zéro, placée sur la main, elle ne produit pas une sensation de froid très-considérable ; cela tient à ce qu'elle dégage sans cesse de l'acide carbonique gazeux qui empêche le contact ; mais on éprouve une sensation douloureuse semblable à celle d'une brûlure, si l'on comprime ces flocons sur la peau.

En ajoutant de l'éther à cette neige d'acide carbonique, on lui permet de mouiller les corps et l'on obtient un mélange frigorifique tellement puissant, qu'on peut y congeler en quelques instants de notables quantités de mercure. Le mercure solidifié a l'apparence du plomb : Thilorier a pu en faire des pièces de monnaie, des médailles, etc., en se servant de moules en bois, qui conduisent mal la chaleur.

Ce mélange 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.

Faraday a encore augmenté le froid que l'on peut produire avec le 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 110° au-dessous de zéro.

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, Faraday a obtenu des liquéfactions et des solidifications de gaz qu'on n'aurait pu réaliser par d'autres méthodes. La plupart des gaz ont pu être liquéfiés dans ces conditions, et beaucoup même solidifiés : il n'en est que cinq qui aient résisté à cette double influence, ce sont l'oxygène, l'azote, l'hydrogène, l'oxyde de carbone et le bioxyde d'azote. 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'oxygène, se transforme en acide carbonique sans amener de changement sensible dans le volume du gaz.

L'expérience se fait dans un ballon à deux tubulures rempli d'oxygène et placé sur la cuve à mercure. Dans les tubulures latérales on engage deux tiges métalliques, terminées par des porte-crayons, lesquels soutiennent des baguettes de charbon. En mettant les deux tiges en communication avec les deux pôles d'une forte pile, la combustion du charbon se produit aux dépens de l'oxygène contenu dans le ballon.

Comme, après la combustion, le volume du gaz n'a pas varié sensiblement, si 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

La détermination précise de la composition de l'acide carbonique et, par suite, de l'équivalent du carbone, présentait un grand intérêt ; or, il était impossible d'avoir une confiance absolue dans la méthode précédente, d'abord parce que l'acide carbonique ne suit pas exactement la loi de Mariotte, ce qui explique pourquoi, après

la combustion du carbone, le volume gazeux n'est pas rigoureusement égal à celui de l'oxygène employé, ensuite parce qu'il peut se former dans cette combustion un peu d'oxyde de carbone.

MM. Dumas et Stas ont repris cette détermination à l'aide d'une méthode susceptible d'une très-grande exactitude. Dans ce procédé, on fait passer sur du carbone pur porté au rouge un courant d'oxygène sec. Il se produit de l'acide carbonique que l'on absorbe dans des tubes contenant de la potasse; leur augmentation de poids donne la quantité d'acide carbonique formé; le carbone contenu dans une nacelle de platine est pesé, avant et après l'expérience, la différence donne le poids de carbone qui est contenu dans l'acide carbonique; l'oxygène s'obtient par différence.

Toutefois certaines précautions doivent être prises dans cette expérience : le carbone contient presque toujours une petite quantité d'hydrogène; de là production d'eau qui augmenterait le poids des tubes à potasse, si l'on ne faisait précéder ceux-ci d'un tube en U contenant de la pierre ponce imbibée d'acide sulfurique, destiné à arrêter cette eau. En outre, comme il se produit toujours un peu d'oxyde de carbone lors de la combustion du charbon, on a placé dans le tube, à la suite de la nacelle contenant le carbone, une colonne d'oxyde de cuivre qui transformera l'oxyde de carbone en acide carbonique.

Si nous appelons p la perte de poids de la nacelle, π le poids de l'eau formée, et P le poids de l'acide carbonique recueilli, ce poids P d'acide carbonique contiendra $p - \frac{\pi}{9}$ de carbone, et par suite $P - (p - \frac{\pi}{9})$ d'oxygène; on trouve ainsi que ce gaz renferme :

Carbone	27,27
Oxygène	72.73
	100,00

Pour déterminer l'équivalent de l'acide carbonique, on décompose par la chaleur certains carbonates qui laissent dégager facilement leur acide; on emploiera par exemple le carbonate de chaux, qu'il est facile d'avoir pur : 50 grammes de ce composé, calcinés, laissent pour résidu 28 grammes de chaux; l'acide carbonique dégagé pèse donc $50 - 28 = 22$ grammes.

Ce nombre 22 représentera l'équivalent de l'acide carbonique, puisque c'est le poids de cet acide qui se combine avec un équivalent de base pour former un carbonate neutre. Ces 22 grammes de CO^2 sont formés de 2×8 grammes d'oxygène et de 6 grammes de carbone; 6 sera donc l'équivalent du carbone. CO^2 correspond à 2 volumes de vapeur, car l'acide carbonique contient son propre volume d'oxygène, et O^2 représente 2 volumes.

De ce que l'acide carbonique contient son propre volume d'oxygène, on conclura encore que l'équivalent en volume du carbone sera 1 volume; car pour satisfaire aux lois établies par Gay-Lussac sur les volumes gazeux, d'après lesquelles 1 volume d'un gaz s'unit à 2 volumes d'un autre, avec condensation de $\frac{1}{3}$, 2 volumes d'acide carbonique devront être formés de 2 volumes d'oxygène et de 1 volume de vapeur de carbone.

En posant $\frac{x}{2,212} = \frac{6}{16}$, nous aurons $x = 0,829$ pour le poids de 1 volume de vapeur de carbone.

Usages. — L'acide carbonique, dissous dans un liquide, lui communique une saveur piquante; c'est lui qui fait mousser le vin de Champagne, le cidre, la bière. Il est employé en grande quantité dans la fabrication des limonades et des eaux de Seltz artificielles.

L'acide carbonique est utilisé industriellement dans la fabrication de la céruse par le procédé de Clichy. On s'en sert dans les fabriques de sucre afin de saturer la chaux qui a été introduite pour la défécation du jus. On le prépare généralement dans ces industries par la combustion du coke.

L'acide carbonique joue un rôle très-important dans la physiologie végétale. C'est par son intermédiaire que le carbonate de chaux et le phosphate de chaux, insolubles dans l'eau pure, peuvent entrer en dissolution dans les eaux naturelles et pénétrer ensuite dans les végétaux, au développement desquels ils sont nécessaires.

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.

Beaucoup de carbures d'hydrogène prennent naissance dans la décomposition par la chaleur des matières organiques. Pendant longtemps on ne sut les préparer que par la destruction d'autres composés fournis par la nature. M. Berthelot a réussi cependant à en obtenir un par l'union directe du carbone et de l'hydrogène, en faisant passer le courant d'une pile de 40 éléments entre deux baguettes de charbon de cornues dans une atmosphère d'hydrogène. Le carbure qui se produit dans ces conditions est l'acétylène C^4H^2.

Tous les carbures d'hydrogène se décomposent à une température suffisamment élevée en carbone et en hydrogène. Tous sont combustibles et donnent en brûlant de l'acide carbonique et de la vapeur d'eau.

L'étude de ces carbures se présentera naturellement lorsque nous

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN © DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

la combustion du carbone, le volume gazeux n'est pas rigoureusement égal à celui de l'oxygène employé, ensuite parce qu'il peut se former dans cette combustion un peu d'oxyde de carbone.

MM. Dumas et Stas ont repris cette détermination à l'aide d'une méthode susceptible d'une très-grande exactitude. Dans ce procédé, on fait passer sur du carbone pur porté au rouge un courant d'oxygène sec. Il se produit de l'acide carbonique que l'on absorbe dans des tubes contenant de la potasse; leur augmentation de poids donne la quantité d'acide carbonique formé; le carbone contenu dans une nacelle de platine est pesé, avant et après l'expérience, la différence donne le poids de carbone qui est contenu dans l'acide carbonique; l'oxygène s'obtient par différence.

Toutefois certaines précautions doivent être prises dans cette expérience : le carbone contient presque toujours une petite quantité d'hydrogène; de là production d'eau qui augmenterait le poids des tubes à potasse, si l'on ne faisait précéder ceux-ci d'un tube en U contenant de la pierre ponce imbibée d'acide sulfurique, destiné à arrêter cette eau. En outre, comme il se produit toujours un peu d'oxyde de carbone lors de la combustion du charbon, on a placé dans le tube, à la suite de la nacelle contenant le carbone, une colonne d'oxyde de cuivre qui transformera l'oxyde de carbone en acide carbonique.

Si nous appelons p la perte de poids de la nacelle, π le poids de l'eau formée, et P le poids de l'acide carbonique recueilli, ce poids P d'acide carbonique contiendra $p - \frac{\pi}{9}$ de carbone, et par suite $P - (p - \frac{\pi}{9})$ d'oxygène; on trouve ainsi que ce gaz renferme :

Carbone	27,27
Oxygène	72.73
	100,00

Pour déterminer l'équivalent de l'acide carbonique, on décompose par la chaleur certains carbonates qui laissent dégager facilement leur acide; on emploiera par exemple le carbonate de chaux, qu'il est facile d'avoir pur : 50 grammes de ce composé, calcinés, laissent pour résidu 28 grammes de chaux; l'acide carbonique dégagé pèse donc $50 - 28 = 22$ grammes.

Ce nombre 22 représentera l'équivalent de l'acide carbonique, puisque c'est le poids de cet acide qui se combine avec un équivalent de base pour former un carbonate neutre. Ces 22 grammes de CO^2 sont formés de 2×8 grammes d'oxygène et de 6 grammes de carbone; 6 sera donc l'équivalent du carbone. CO^2 correspond à 2 volumes de vapeur, car l'acide carbonique contient son propre volume d'oxygène, et O^2 représente 2 volumes.

De ce que l'acide carbonique contient son propre volume d'oxygène, on conclura encore que l'équivalent en volume du carbone sera 1 volume; car pour satisfaire aux lois établies par Gay-Lussac sur les volumes gazeux, d'après lesquelles 1 volume d'un gaz s'unit à 2 volumes d'un autre, avec condensation de $\frac{1}{3}$, 2 volumes d'acide carbonique devront être formés de 2 volumes d'oxygène et de 1 volume de vapeur de carbone.

En posant $\frac{x}{2,212} = \frac{6}{16}$, nous aurons $x = 0,829$ pour le poids de 1 volume de vapeur de carbone.

Usages. — L'acide carbonique, dissous dans un liquide, lui communique une saveur piquante; c'est lui qui fait mousser le vin de Champagne, le cidre, la bière. Il est employé en grande quantité dans la fabrication des limonades et des eaux de Seltz artificielles.

L'acide carbonique est utilisé industriellement dans la fabrication de la céruse par le procédé de Clichy. On s'en sert dans les fabriques de sucre afin de saturer la chaux qui a été introduite pour la défécation du jus. On le prépare généralement dans ces industries par la combustion du coke.

L'acide carbonique joue un rôle très-important dans la physiologie végétale. C'est par son intermédiaire que le carbonate de chaux et le phosphate de chaux, insolubles dans l'eau pure, peuvent entrer en dissolution dans les eaux naturelles et pénétrer ensuite dans les végétaux, au développement desquels ils sont nécessaires.

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.

Beaucoup de carbures d'hydrogène prennent naissance dans la décomposition par la chaleur des matières organiques. Pendant longtemps on ne sut les préparer que par la destruction d'autres composés fournis par la nature. M. Berthelot a réussi cependant à en obtenir un par l'union directe du carbone et de l'hydrogène, en faisant passer le courant d'une pile de 40 éléments entre deux baguettes de charbon de cornues dans une atmosphère d'hydrogène. Le carbure qui se produit dans ces conditions est l'acétylène C^4H^2.

Tous les carbures d'hydrogène se décomposent à une température suffisamment élevée en carbone et en hydrogène. Tous sont combustibles et donnent en brûlant de l'acide carbonique et de la vapeur d'eau.

L'étude de ces carbures se présentera naturellement lorsque nous

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN © DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

traiterons des matières organiques : nous ne parlerons ici que de deux carbures gazeux, qui sont l'hydrogène protocarboné C^2H^4 et l'hydrogène bicarboné C^4H^4.

Hydrogène protocarboné. C^2H^4.

(GAZ DES MARAIS.)

Équiv. en poids = 16. Équiv. en vol. = 4 vol.

État naturel. — 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

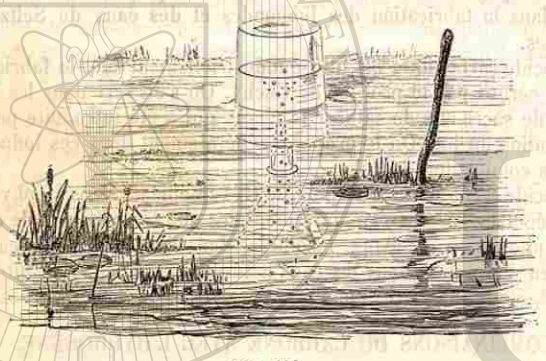


Fig. 109.

les agite, des gaz composés en grande partie d'hydrogène protocarboné, mêlé d'azote, d'oxygène et d'acide carbonique.

Le gaz qui prend feu dans les houillères et qui y cause souvent des explosions terribles, est encore l'hydrogène protocarboné. Les ouvriers le désignent sous le nom de *grisou*.

L'hydrogène protocarboné se trouve comprimé entre les feuillets des cristaux dans certains échantillons de sel gemme, d'où il se dégage lorsqu'on dissout le sel dans 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; telle est l'origine des feux perpétuels qui brûlent sur les côtes de l'Asie Mineure.

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.

Propriétés. — L'hydrogène protocarboné est gazeux, incolore, sans odeur, très-peu soluble dans l'eau. On n'a pu encore le liquéfier. Sa densité est 0,559. Il brûle avec une flamme d'un blanc jaunâtre peu éclairante, en donnant de la vapeur d'eau et de l'acide carbonique :

$$C^2H^4 + 8O = 2CO^2 + 4HO.$$

L'hydrogène protocarboné est très-stable; il exige pour se détruire la température du rouge blanc ou l'action d'une longue série d'étincelles électriques. Il se forme dans ces conditions de l'acétylène et de l'hydrogène :

$$2C^2H^4 = C^4H^2 + 6H.$$

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'oxygène, la détonation est beaucoup plus violente encore, le flacon est presque toujours brisé.

L'hydrogène protocarboné, mêlé avec deux fois son volume de chlore, brûle à l'approche d'un corps enflammé. Il se forme de l'acide chlorhydrique et un dépôt de charbon :

$$C^2H^4 + 4Cl = 4HCl + 2C.$$

Dans l'obscurité et même à la lumière diffuse, le chlore n'agit pas sur l'hydrogène protocarboné. Sous l'influence de la lumière solaire directe, la réaction est tellement brusque, qu'il se produit une détonation violente.

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 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 produits de substitution suivants :

$$C^2H^3Cl;\quad C^2H^2Cl^2;\quad C^2HCl^3;\quad C^2Cl^4.$$

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.

Supposons que nous ayons introduit dans l'eudiomètre 4 volumes d'hydrogène protocarboné avec 12 volumes d'oxygène; après le passage de l'étincelle, il reste 8 volumes de gaz. Un fragment de potasse, introduit dans ce résidu gazeux, le réduit à 4 volumes; il contenait donc 4 volumes d'acide carbonique; le reste est de l'oxygène, absorbable par le pyrogallate de potasse.

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. Dans les 4 volumes d'acide carbonique obtenus, il existe 4 volumes d'oxygène et 2 volumes de vapeur de carbone. Les 4 autres volumes d'oxygène employés à la combustion du gaz ont dû nécessairement servir à brûler 8 volumes ou 4 équivalents d'hydrogène : d'où l'on conclut que, dans 4 volumes de gaz des marais, il existe 8 volumes d'hydrogène ou 4 équivalents, et 2 équivalents de carbone ou 2 volumes de vapeur de carbone.

On peut vérifier cette composition par le calcul. En effet :

0,4145 = demi-densité de la vapeur de carbone;
0,1384 = 2 fois la densité de l'hydrogène;

donnent 0,5529 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.

Préparation. — 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

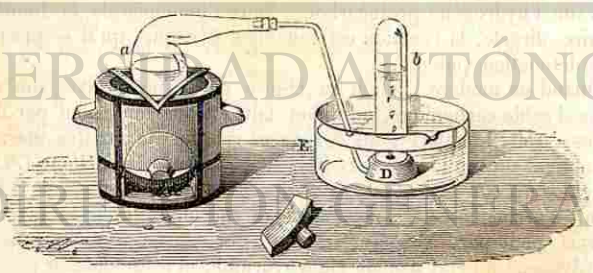


Fig. 110.

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. 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.* 110).

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 :

$$\underbrace{NaO,C^4H^3O^3}_{\text{Acétate de soude.}} + BaOHO = NaO,CO^2 + BaO,CO^2 + C^2H^4.$$

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. en poids = 28. Équiv. en vol. = 4 vol.

Ce gaz a été découvert en 1795 par des chimistes hollandais.

Propriétés. — L'hydrogène bicarboné est gazeux, incolore, d'une odeur empyreumatique et éthérée; il peut être liquéfié sous l'influence simultanée d'une forte pression et du froid que produit un mélange d'acide carbonique solide et d'éther (Faraday). Il n'a pu jusqu'à présent être solidifié. Sa densité est 0,970; il est peu 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. Si la température est moins élevée, il donne du charbon et de l'hydrogène protocarboné, qui est beaucoup plus stable que lui.

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 approche de ce mélange une allumette enflammée, le gaz brûle avec une flamme rougeâtre, très-fuligineuse, 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 solaire, soit à la lumière diffuse, on voit presque immédiatement les deux 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 $C^4H^4Cl^2$.

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. Il s'est formé de l'eau et de l'acide carbonique :

$$C^4H^4 + 12O = 4HO + 4CO^2.$$

Analyse. — On détermine la composition du bicarbure d'hydrogène en opérant comme on l'a fait pour le protocarbure. On introduit dans l'eudiomètre 4 volumes d'hydrogène bicarboné et 20 volumes d'oxygène. Après l'étincelle il reste 16 volumes de gaz ; agité avec un fragment de potasse, ce résidu se réduit à 8 volumes qui sont formés d'oxygène pur.

Il y a donc eu 8 volumes d'acide carbonique produits, lesquels sont formés de 8 volumes d'oxygène et de 4 volumes de vapeur de carbone. Si nous retranchons ces 8 volumes d'oxygène, plus les 8 qui sont restés comme résidu, des 20 volumes introduits dans l'eudiomètre, il reste 4 volumes qui ont été employés à former de l'eau avec un volume double d'hydrogène, c'est-à-dire 8 volumes. Donc 4 volumes d'hydrogène bicarboné sont formés de 8 volumes d'hydrogène et de 4 volumes de vapeur de carbone, condensés en 4 volumes.

C'est pour rendre la détonation moins violente, que l'on introduit dans l'eudiomètre, comme nous l'avons fait, un grand excès d'oxygène ; on prend 5 volumes d'oxygène pour 1 volume de gaz oléfiant.

L'analyse du gaz oléfiant peut être vérifiée par le calcul : en ajoutant à la densité de la vapeur de carbone le double de la densité de l'hydrogène, on a le nombre 0,9674, qui s'accorde sensiblement avec le nombre 0,970, densité de l'hydrogène bicarboné donnée par l'expérience :

0,8290	poids de	1 vol. de vapeur de carbone ;
0,1384	—	2 vol. d'hydrogène ;
0,9674	—	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.

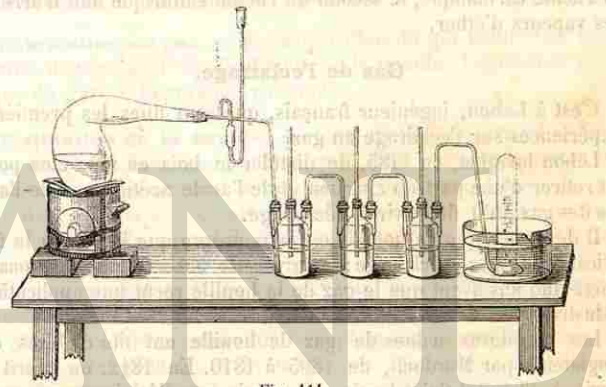


Fig. 111.

On l'obtient à l'état de pureté, en chauffant un mélange de 1 partie d'alcool et de 6 parties d'acide sulfurique monohydraté, que l'on introduit dans un ballon ou dans une cornue de verre. Il faut ajouter à ce mélange une certaine quantité de sable. L'addition de ce sable est très-importante, car sans cette précaution la masse se boursouflerait considérablement vers la fin de l'opération.

L'alcool se décompose sous l'influence de l'acide sulfurique en hydrogène bicarboné et en eau :

$$\underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{Alcool.}} + SO^3,HO = SO^3,3HO + C^4H^4.$$

La décomposition n'est pas aussi simple que l'indique l'équation précédente ; le mélange, primitivement incolore, présente bientôt une coloration noire. Ce changement de couleur tient à ce que, au-

dessus de 160°, l'acide sulfurique décompose une portion de l'hydrogène bicarboné en produisant de l'eau, de l'acide sulfureux et du charbon. Ce charbon, en réagissant sur l'acide sulfurique, donne naissance à une nouvelle quantité d'acide sulfureux et à de l'acide carbonique.

En outre, dans cette préparation, il se forme toujours une petite quantité d'éther, composé qui, comme nous le verrons lorsque nous nous occuperons de chimie organique, s'obtient en faisant réagir l'acide sulfurique sur l'alcool.

Afin d'arrêter ces différentes impuretés, on est obligé de faire traverser au gaz, avant de le recueillir, plusieurs flacons laveurs: le premier contenant de la potasse pour absorber l'acide sulfureux et l'acide carbonique, le second de l'acide sulfurique afin d'arrêter les vapeurs d'éther.

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, de 1805 à 1810. En 1812, on reprit à Paris, à l'hôpital Saint-Louis, des essais sur l'éclairage au gaz; mais ce n'est qu'en 1817 qu'il commença à être appliqué dans certains quartiers de la ville.

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 assez riche en hydrogène bicarboné, et par conséquent il donne en brûlant le maximum d'éclat; la proportion de ce gaz diminue à mesure que l'opération s'avance, et à la fin les gaz sont peu éclairants. Ces différences sont dues à ce que la température à laquelle la houille est portée dans les cornues, croît depuis le commencement jusqu'à la fin de l'opération, et que l'hydrogène bicarboné est détruit au rouge. Par suite de cette décomposition des hydrogènes carbonés et notamment du gaz oléfiant, la partie supérieure des cornues se recouvre d'une couche de carbone, que l'on appelle *charbon de cornues*. Le gaz de l'éclairage 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 formées de divers carbures d'hydrogène.

Les houilles demi-grasses à longue flamme sont celles qui conviennent le mieux pour la préparation du gaz; 100 kilogrammes de houille en donnent environ 25 mètres cubes; les autres produits obtenus par la décomposition de 100 kilogrammes de houille sont : 1° du coke (environ 1,5 hectolitre), 2° du goudron (4 kilog., 5) dont on retire aujourd'hui l'acide phénique, la benzine, l'aniline, l'anthracène, etc., ces derniers utilisés dans la fabrication des matières colorantes; 3° de l'ammoniaque, principalement à l'état de carbonate, de sulfhydrate et de cyanhydrate.

Fabrication du gaz. — La fabrication du gaz comprend trois parties distinctes : 1° la distillation de la houille; l'épuration physique du gaz; 3° l'épuration chimique.

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 à l'aide 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*.

Le gaz avant de servir à l'éclairage est soumis d'abord à une épuration physique qui a pour but de lui enlever les produits liquéfiables qu'il a entraînés et qui se déposeraient ultérieurement dans les tuyaux de conduite; puis à une épuration chimique qui devra le débarrasser des composés gazeux qui peuvent nuire à son pouvoir éclairant ou lui donner une odeur infecte.

Épuration physique. — 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 sesquioxyde de fer.

L'ammoniaque passe à l'état de sulfate d'ammoniaque; l'acide

sulfhydrique, au contact du sesquioxyde 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 : le sulfate de fer repasse à l'état de sesquioxyde, qu'on fait servir ainsi plusieurs fois.

Les gaz pénètrent ensuite dans le gazomètre, où ils s'accumulent, puis 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

Applications. — Le gaz produit par la distillation de la houille est utilisé pour l'éclairage et pour le chauffage ; il est employé dans l'industrie pour faire les soudures, pour travailler le verre ; il remplace généralement l'hydrogène dans le chalumeau à gaz. Enfin la force expansive considérable qui se développe lorsqu'on enflamme un mélange en proportions convenables d'air et de gaz de l'éclairage, a été utilisée comme force motrice dans certaines machines, dites machines à gaz (système Hugon, système Lenoir). Dans ces dernières, l'inflammation du mélange détonant est déterminée par des étincelles d'induction, fournies par une bobine de Ruhmkorff, jaillissant tantôt d'un côté du piston, tantôt de l'autre. La vapeur d'eau et l'acide carbonique produits, l'azote de l'air et l'air qui n'a pas été brûlé, portés à une température élevée par suite de la combustion du gaz, 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 faisant agir le chlore sur certains composés du carbone.

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 ;
Bichlorure de carbone	C^2Cl^4 ;

Le bichlorure de carbone a été découvert en 1839 par M. Regnault, en faisant passer du chlore sec dans du chloroforme exposé au soleil et légèrement chauffé :

$$C^2HCl^3 + 2Cl = HCl + C^2Cl^4.$$

On peut encore l'obtenir en faisant réagir au rouge le chlore sur le sulfure de carbone.

C'est un liquide incolore, d'une odeur éthérée, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther, bouillant à 79°.

Chauffé au rouge dans un tube de porcelaine, il se décompose en chlore et sesquichlorure de carbone :

$$2C^2Cl^4 = C^4Cl^6 + 2Cl.$$

Ce sesquichlorure, qu'on peut encore préparer en faisant passer un courant de chlore dans la liqueur des Hollandais à la température de l'ébullition, est un corps solide, cristallisant en prismes droits à base rhombe, ayant une odeur qui rappelle celle du camphre, fondant à 160°, et se volatilisant à 182°.

Chauffé au rouge vif dans un tube de porcelaine, il se dédouble en chlore et protochlorure de carbone :

$$C^4Cl^6 = C^4Cl^4 + 2Cl.$$

Le liquide ainsi obtenu se décompose lui-même au rouge en chlore et en sous-chlorure de carbone.

Sulfure de carbone. CS^2.

Équiv. en poids = 38. Équiv. en vol. = 2 vol.

Cette combinaison de soufre et de carbone correspond par sa composition à l'acide carbonique. Elle a été découverte en 1796 par Lampadius.

Le sulfure de carbone est liquide, incolore, doué d'un pouvoir réfringent considérable. Il est très-dilatable ; sa densité à 0° est 1,293 ; 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 2,645, et correspond à 2 volumes.

Il se vaporise très-rapidement à l'air, en produisant un grand abaissement de température ; en opérant dans le vide, le sulfure

sulfhydrique, au contact du sesquioxyde 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 : le sulfate de fer repasse à l'état de sesquioxyde, qu'on fait servir ainsi plusieurs fois.

Les gaz pénètrent ensuite dans le gazomètre, où ils s'accumulent, puis 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

Applications. — Le gaz produit par la distillation de la houille est utilisé pour l'éclairage et pour le chauffage ; il est employé dans l'industrie pour faire les soudures, pour travailler le verre ; il remplace généralement l'hydrogène dans le chalumeau à gaz. Enfin la force expansive considérable qui se développe lorsqu'on enflamme un mélange en proportions convenables d'air et de gaz de l'éclairage, a été utilisée comme force motrice dans certaines machines, dites machines à gaz (système Hugon, système Lenoir). Dans ces dernières, l'inflammation du mélange détonant est déterminée par des étincelles d'induction, fournies par une bobine de Ruhmkorff, jaillissant tantôt d'un côté du piston, tantôt de l'autre. La vapeur d'eau et l'acide carbonique produits, l'azote de l'air et l'air qui n'a pas été brûlé, portés à une température élevée par suite de la combustion du gaz, 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 faisant agir le chlore sur certains composés du carbone.

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 ;
Bichlorure de carbone	C^2Cl^4 ;

Le bichlorure de carbone a été découvert en 1839 par M. Regnault, en faisant passer du chlore sec dans du chloroforme exposé au soleil et légèrement chauffé :

$$C^2HCl^3 + 2Cl = HCl + C^2Cl^4.$$

On peut encore l'obtenir en faisant réagir au rouge le chlore sur le sulfure de carbone.

C'est un liquide incolore, d'une odeur éthérée, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther, bouillant à 79°.

Chauffé au rouge dans un tube de porcelaine, il se décompose en chlore et sesquichlorure de carbone :

$$2C^2Cl^4 = C^4Cl^6 + 2Cl.$$

Ce sesquichlorure, qu'on peut encore préparer en faisant passer un courant de chlore dans la liqueur des Hollandais à la température de l'ébullition, est un corps solide, cristallisant en prismes droits à base rhombe, ayant une odeur qui rappelle celle du camphre, fondant à 160°, et se volatilisant à 182°.

Chauffé au rouge vif dans un tube de porcelaine, il se dédouble en chlore et protochlorure de carbone :

$$C^4Cl^6 = C^4Cl^4 + 2Cl.$$

Le liquide ainsi obtenu se décompose lui-même au rouge en chlore et en sous-chlorure de carbone.

Sulfure de carbone. CS^2.

Équiv. en poids = 38. Équiv. en vol. = 2 vol.

Cette combinaison de soufre et de carbone correspond par sa composition à l'acide carbonique. Elle a été découverte en 1796 par Lampadius.

Le sulfure de carbone est liquide, incolore, doué d'un pouvoir réfringent considérable. Il est très-dilatable ; sa densité à 0° est 1,293 ; 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 2,645, et correspond à 2 volumes.

Il se vaporise très-rapidement à l'air, en produisant un grand abaissement de température ; en opérant dans le vide, le sulfure

de carbone peut produire un froid de — 60°; on peut ainsi congeler le mercure.

Lorsqu'on filtre du sulfure de carbone au contact de l'air humide, il se forme sur le filtre des efflorescences cristallines qui sont produites par un hydrate de sulfure de carbone $2CS^2 + 3HO$. On a signalé encore deux autres hydrates définis $2CS^2 + 2HO$ et $2CS^2 + HO$.

Le sulfure de carbone est très-inflammable; il brûle au contact de l'air avec une flamme bleue, en donnant de l'acide carbonique et de l'acide sulfureux :

$$CS^2 + 6O = CO^2 + 2SO^2.$$

Si l'on introduit une petite quantité de sulfure de carbone 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. Aussi faut-il avoir le soin de ne manier ce liquide et de ne le transvaser que loin de toute flamme.

Le chlore en agissant sur le sulfure de carbone au rouge sombre donne du chlorure de carbone et du chlorure de soufre :

$$8Cl + 2CS^2 = C^2Cl^4 + 2S^2Cl^2.$$

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 ne doive pas altérer le sulfure de carbone, puisque son mode de préparation consiste à mettre en présence, à une 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. C'est, comme on le voit, un agent de sulfuration énergique. En faisant passer des vapeurs de sulfure de carbone sur des oxydes métalliques chauffés au rouge, ceux-ci sont transformés en sulfures, en même temps il se dégage de l'oxyde de carbone ou de l'acide carbonique.

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 et l'iode se dissolvent 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 dissout aussi le caoutchouc et les matières grasses.

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. Cette analogie n'existe pas seulement dans la composition, elle se montre également dans les propriétés : il se combine, en effet, avec les sulfures alcalins, 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*.

Les vapeurs de sulfure de carbone paraissent exercer une influence nuisible sur la santé. Les petits animaux, les insectes, sont rapidement tués par ces vapeurs. Aussi M. Doyère a-t-il conseillé l'emploi du sulfure de carbone pour détruire les charançons et autres insectes qui font de si grands ravages dans les magasins où l'on conserve le blé.

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 oxydé par l'oxygène du chromate et forme du 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, par exemple d'un mélange de carbonate et de chlorate de potasse : 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 38.

Ce nombre se compose de 32 = 2 équivalents de soufre, et de 6 = 1 équivalent de carbone : la formule du sulfure de carbone est donc CS^2; elle représente un équivalent de ce corps.

Un équivalent de carbone correspond à 1 volume de vapeur de carbone, dont le poids est 0,829; 2 équivalents de soufre sont re-

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN ® DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

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 de 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.

Son nom est tiré de deux mots grecs (κυανός, bleu; γεννάω, j'engendre), parce qu'il entre dans la composition du bleu de Prusse.

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 absorber jusqu'à vingt-cinq fois son volume.

La dissolution aqueuse de cyanogène s'altère rapidement sous l'influence de la lumière : elle laisse déposer un corps noir, dont la composition peut être représentée par du cyanogène et de l'eau: la liqueur contient du carbonate, du cyanhydrate, de l'oxalate, du formiate d'ammoniaque et de l'*urée* (Richardson et Pelouze).

Les formules suivantes expriment la formation de ces corps :

$$C^2Az + 4HO = \overbrace{AzH^4O,C^2O^3}^{\text{Oxalate d'ammoniaque.}}.$$

$$2(C^2O^3HO) = 2CO^2 + \overbrace{C^2HO^3HO}^{\text{Acide formique.}}.$$

$$\overbrace{2(AzH^4O,CO^2)}^{\text{Carbonate d'ammoniaque.}} = \overbrace{C^2O^2Az^2H^4}^{\text{Urée.}} + 4HO.$$

$$\overbrace{AzH^4O,C^2HO^3}^{\text{Formiate d'ammoniaque.}} = \overbrace{C^2AzH}^{\text{Ac. cyanhydrique.}} + 4HO.$$

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 : $2Cy + 2KO = \overbrace{KCy}^{\text{Cyanure.}} + \overbrace{KO,CyO}^{\text{Cyanate.}}$.

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. — On introduit dans l'eudiomètre à mercure 100 volumes de cyanogène et 300 volumes d'oxygène, total : 400 vol. Après le passage de l'étincelle, le volume de gaz ne varie pas. En agitant ce gaz avec de la potasse, il y a absorption de 200 volumes d'acide carbonique; donc, 100 vol. de cyanogène contiennent 100 vol. de vapeur de carbone. Si on agite les 200 vol. restant avec du pyrogallate de potasse, il y a absorption de 100 vol., et il reste 100 vol. d'azote. Donc 100 vol. de cyanogène contiennent 100 vol. d'azote.

Ainsi 1 volume de cyanogène est formé de 1 vol. de vapeur de carbone et de 1 vol. d'azote.

En faisant détoner dans l'eudiomètre le gaz cyanogène avec de l'oxygène, comme nous l'avons indiqué, la combustion se ferait d'une manière incomplète, il se formerait toujours un peu d'acide azotique. Pour éviter cette cause d'erreur, on ajoute aux gaz pré-

cédents leur volume environ d'un mélange d'hydrogène et d'oxygène, provenant de la décomposition de l'eau, et qui, brûlant sans résidu, ne troubleront pas les résultats de l'analyse. Mais ces gaz, en se combinant, détermineront une élévation de température qui facilitera la combustion complète du cyanogène.

2 volumes de cyanogène s'unissant à un équivalent de potassium pour former un cyanure, et à 1 équivalent d'hydrogène pour produire l'acide cyanhydrique, représenteront 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

$$\begin{aligned} 2C &= 12 \\ Az &= 14 \\ \hline C^2Az \text{ ou } Cy &= 26 \end{aligned}$$

Cette composition peut être vérifiée par le calcul :

$$\begin{aligned} 0{,}829 &= \text{densité de la vapeur de carbone.} \\ 0{,}9713 &= \text{densité de l'azote.} \\ \hline 1{,}8003 &= \text{densité du cyanogène.} \end{aligned}$$

Ainsi le poids d'un volume 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

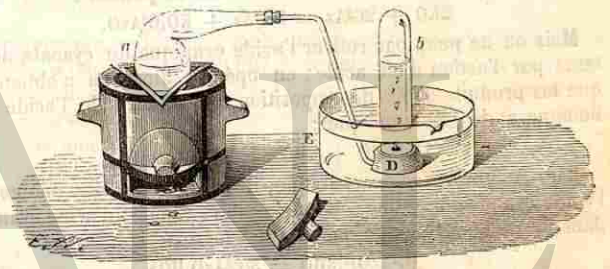


Fig. 113.

cuve à mercure ; le cyanogène est trop soluble pour qu'on le recueille sur l'eau (*fig.* 113).

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 brune, 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 est appelée *paracyanogène*.

Dans la décomposition du cyanure de mercure par la chaleur, la quantité de paracyanogène qui se forme est d'autant plus grande que la température à laquelle on opère est plus basse.

Quand on soumet le paracyanogène à l'action de la chaleur en vase clos, il se transforme partiellement en cyanogène, jusqu'à ce que la tension de ce gaz atteigne une certaine limite, variable avec la température. Réciproquement, le cyanogène chauffé en vase clos

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

et soumis à une forte pression, produit une certaine quantité de paracyanogène, de manière que le gaz restant ne soit plus soumis qu'à la tension limite, dont nous venons de parler.

La transformation isomérique du paracyanogène en cyanogène, étudiée par MM. Troost et Hautefeuille, est donc un phénomène tout à fait comparable à la dissociation.

COMBINAISONS DU CYANOGÈNE AVEC L'OXYGÈNE.

Le cyanogène produit, en se combinant avec l'oxygène, deux 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 cyanurique, $(CyO)^3$,3HO. *Cyanurates* $(MO)^3$,$(CyO)^3$.

L'*acide cyanique* prend naissance, comme nous l'avons vu, par l'action du cyanogène sur une dissolution de potasse :

$$2KO + 2C^2Az = KC^2Az + KO,C^2AzO.$$

Mais on ne peut pas retirer l'acide cyanique du cyanate de potasse par l'action d'un acide; en opérant ainsi, on n'obtiendrait que les produits de sa décomposition, c'est-à-dire de l'acide carbonique et de l'ammoniaque :

$$C^2AzO,HO + 2HO = 2CO^2 + AzH^3.$$

Pour préparer l'acide cyanique, il faut distiller dans une cornue l'acide cyanurique solide; on condense les vapeurs d'acide cyanique dans un récipient plongé dans un mélange réfrigérant :

$$(C^2AzO)^3,3HO = 3(C^2AzO,HO).$$

Cet acide n'est connu qu'à l'état d'hydrate; c'est un liquide incolore; il n'est stable qu'aux températures inférieures à 0°. A la température ambiante, il se transforme en acide cyanurique solide ou *cyamélide*, avec dégagement de chaleur et de lumière.

L'*acide cyanurique* s'obtient en décomposant par la chaleur l'urée, isomère du cyanate d'ammoniaque :

$$3(C^2H^4Az^2O^2) = (C^2AzO)^3,3HO + 3AzH^3.$$

On chauffe tant que l'ammoniaque se dégage, l'acide cyanurique reste comme résidu.

C'est un acide tribasique, soluble dans l'eau, et pouvant cristalliser avec 4 équivalents d'eau. Il peut perdre une partie de cette eau dans le vide sec, mais il conserve ses 3 équivalents d'eau basique.

Lorsqu'on cherche à le distiller dans une cornue, on recueille de l'acide cyanique.

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

Acide cyanhydrique. HCy ou C^2AzH.

Équiv. en poids = 27. Équiv. en vol. = 4 vol.

Historique. — L'acide cyanhydrique a été découvert en 1782 par Scheele, qui le retira du bleu de Prusse, d'où le nom d'acide prussique sous lequel on l'a connu pendant longtemps. Sa composition exacte a été établie en 1815 par Gay-Lussac, qui le premier l'a obtenu à l'état de pureté.

Les prêtres d'Égypte paraissent s'être servis de cet acide pour empoisonner les initiés qui trahissaient leurs secrets. Ils auraient constaté et utilisé les propriétés toxiques que présente le liquide obtenu en distillant avec de l'eau les fleurs du pêcher et du laurier-cerise.

Propriétés. — L'acide cyanhydrique est liquide, incolore et très-mobile, 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 généralement une décomposition spontanée, se colore en noir et se change en une masse solide dont la nature n'a pas été déterminée exactement. Cependant il semble pouvoir se conserver sans altération lorsqu'il est parfaitement pur.

Sous l'influence de la radiation solaire, le chlore s'empare de l'hydrogène de l'acide cyanhydrique, et forme du chlorure de cyanogène solide. Le brôme agit de même.

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 cyanhy-

drique, en présence de l'eau que contient l'acide chlorhydrique, se dédouble en ammoniaque et en acide formique :

$$\underbrace{C^2AzH}_{\text{A. cyanhydrique.}} + 4HO = \underbrace{AzH^3,HO,C^2HO^3}_{\text{Formiate d'ammoniaque.}}$$

On peut réaliser une réaction inverse de la précédente : vers 200°, le formiate d'ammoniaque se décompose en eau et en acide cyanhydrique : $AzH^3,HO,C^2HO^3 = C^2AzH + 4HO$.

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).

L'acide cyanhydrique se combine à basse température avec les acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique gazeux (MM. Gal et Gautier).

Action des bases. — Les bases s'unissent à l'acide cyanhydrique en donnant naissance à un cyanure et à de l'eau :

$$KO + C^2AzH = KC^2Az + HO.$$

Au contact d'un excès de base, il peut donner de l'ammoniaque et de l'acide formique qui se combine à la base :

$$C^2AzH + KO + 3HO = AzH^3 + KO,C^2HO^3.$$

Action des métaux. — L'acide cyanhydrique se comporte avec les métaux comme l'acide chlorhydrique. Quand on le chauffe avec du potassium ou un autre métal alcalin, on obtient un cyanure alcalin, et un volume d'hydrogène égal à la moitié du volume de l'acide consommé.

L'acide cyanhydrique est un des poisons les plus actifs et les plus subtils que l'on connaisse. Il suffit d'une petite quantité de vapeur de cet acide mélangé à l'air respiré, pour occasionner des étourdissements et des serrements de tempes caractéristiques. Une seule goutte de l'acide anhydre, mise sur la langue d'un chien, le fait périr presque immédiatement. Étendu d'eau, il produit des accès de tétanos, et un ralentissement des mouvements du cœur. 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, d'autant plus que le chlorure de cyanogène et le cyanhydrate d'ammoniaque sont eux-mêmes des poisons.

L'acide cyanhydrique se reconnaît aux caractères suivants :

Versé dans la solution d'un sel d'argent, il donne un précipité de cyanure d'argent, insoluble dans l'acide azotique, mais soluble dans l'ammoniaque, l'hyposulfite de soude et le cyanure de potassium.

Lorsque dans une liqueur contenant de l'acide cyanhydrique on verse de la potasse en excès, puis un mélange de sulfate de protoxyde et de sulfate de sesquioxyde de fer, on obtient un précipité de bleu de Prusse, mêlé d'oxyde de fer hydraté ; en ajoutant de l'acide chlorhydrique en excès, l'oxyde de fer se dissout, il ne reste que le précipité bleu.

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 d'un 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. La composition de l'acide cyanhydrique est donc entièrement semblable à celle de l'acide chlorhydrique.

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 du pêcher, du laurier-cerise, etc. ; l'essence 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.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Ce procédé permet de calculer avec précision le degré de concentration de l'acide cyanhydrique, et sert quelquefois à préparer l'*acide prussique médicinal;* mais le plus souvent on l'obtient en distillant un mélange de 18 parties de cyanoferrure de potassium, 9 parties d'acide sulfurique et 12 parties d'eau. On étend d'abord d'eau l'acide sulfurique, puis quand cet acide est refroidi, on ajoute le cyanure pulvérisé; on laisse les matières digérer pendant 12 heures, puis on distille. La formule de la réaction est la suivante :

$$FeK^2Cy^3 + 3(SO^2,HO) = FeO,SO^3 + 2(KOSO^3) + 3HCy.$$

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.* 114) 100 grammes

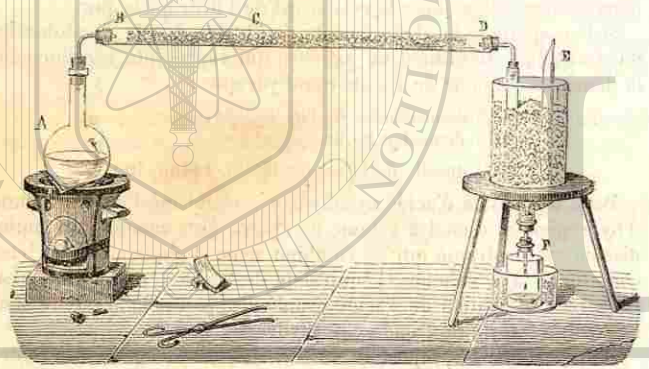


Fig. 114.

environ de cyanure de mercure et 65 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.

M. Berthelot a obtenu l'acide cyanhydrique en combinant directement l'azote à l'acétylène, sous l'influence des étincelles électriques :

$$2Az + C^4H^2 = 2(C^2AzH).$$

Usages. — L'acide cyanhydrique très-étendu d'eau est employé en médecine, particulièrement dans le traitement des maladies de poitrine et dans les affections nerveuses.

COMBINAISONS DU CYANOGÈNE AVEC LE CHLORE.

Le chlore et le cyanogène peuvent former deux combinaisons différentes, l'une gazeuse, l'autre solide. Ces deux chlorures de cyanogène sont isomériques :

Le chlorure gazeux a pour formule $CyCl$;
Le chlorure solide..... Cy^3Cl^3.

Le chlorure de cyanogène gazeux se produit dans l'action du chlore sur l'acide cyanhydrique étendu et refroidi (Berthollet), ou encore lorsqu'on introduit du cyanure de mercure pulvérisé dans un flacon rempli d'une solution de chlore (M. Cloëz).

A la température ordinaire, c'est un gaz incolore, possédant une odeur très-irritante. Il se liquéfie à + 12° et se solidifie à — 7°.

En présence de l'eau, il se décompose lentement en acide carbonique et en chlorhydrate d'ammoniaque.

Le chlorure de cyanogène solide s'obtient en exposant l'acide cyanhydrique anhydre à l'action du chlore sous l'influence des rayons solaires. Il cristallise en aiguilles jaunes, fusibles à 142°.

Le cyanogène se combine aussi avec le brôme et l'iode.

L'iodure de cyanogène CyI se prépare facilement en chauffant légèrement un mélange de 1 partie de cyanure de mercure et de 2 parties d'iode. L'iodure de cyanogène se dépose sous forme de belles aiguilles blanches sur les parois froides de l'appareil.

BORE. Bo.

Équivalent = 10,89.

Historique. — Gay-Lussac et Thenard ont isolé le bore en 1808, 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

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN ® DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Ce procédé permet de calculer avec précision le degré de concentration de l'acide cyanhydrique, et sert quelquefois à préparer l'*acide prussique médicinal;* mais le plus souvent on l'obtient en distillant un mélange de 18 parties de cyanoferrure de potassium, 9 parties d'acide sulfurique et 12 parties d'eau. On étend d'abord d'eau l'acide sulfurique, puis quand cet acide est refroidi, on ajoute le cyanure pulvérisé; on laisse les matières digérer pendant 12 heures, puis on distille. La formule de la réaction est la suivante :

$$FeK^2Cy^3 + 3(SO^2,HO) = FeO,SO^3 + 2(KOSO^3) + 3HCy.$$

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.* 114) 100 grammes

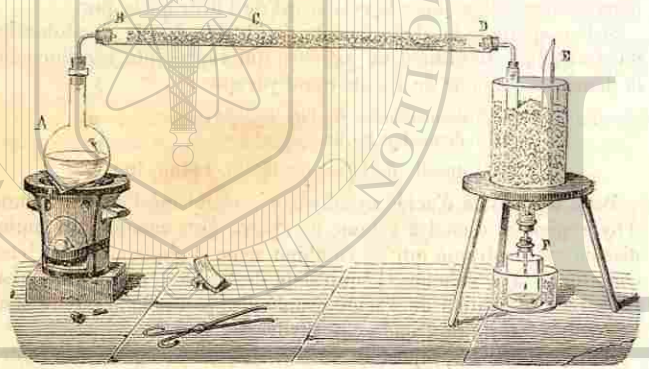


Fig. 114.

environ de cyanure de mercure et 65 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.

M. Berthelot a obtenu l'acide cyanhydrique en combinant directement l'azote à l'acétylène, sous l'influence des étincelles électriques :

$$2Az + C^4H^2 = 2(C^2AzH).$$

Usages. — L'acide cyanhydrique très-étendu d'eau est employé en médecine, particulièrement dans le traitement des maladies de poitrine et dans les affections nerveuses.

COMBINAISONS DU CYANOGÈNE AVEC LE CHLORE.

Le chlore et le cyanogène peuvent former deux combinaisons différentes, l'une gazeuse, l'autre solide. Ces deux chlorures de cyanogène sont isomériques :

Le chlorure gazeux a pour formule $CyCl$;
Le chlorure solide..... Cy^3Cl^3.

Le chlorure de cyanogène gazeux se produit dans l'action du chlore sur l'acide cyanhydrique étendu et refroidi (Berthollet), ou encore lorsqu'on introduit du cyanure de mercure pulvérisé dans un flacon rempli d'une solution de chlore (M. Cloëz).

A la température ordinaire, c'est un gaz incolore, possédant une odeur très-irritante. Il se liquéfie à + 12° et se solidifie à — 7°.

En présence de l'eau, il se décompose lentement en acide carbonique et en chlorhydrate d'ammoniaque.

Le chlorure de cyanogène solide s'obtient en exposant l'acide cyanhydrique anhydre à l'action du chlore sous l'influence des rayons solaires. Il cristallise en aiguilles jaunes, fusibles à 142°.

Le cyanogène se combine aussi avec le brôme et l'iode.

L'iodure de cyanogène CyI se prépare facilement en chauffant légèrement un mélange de 1 partie de cyanure de mercure et de 2 parties d'iode. L'iodure de cyanogène se dépose sous forme de belles aiguilles blanches sur les parois froides de l'appareil.

BORE. Bo.

Équivalent = 10,89.

Historique. — Gay-Lussac et Thenard ont isolé le bore en 1808, 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

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN ® DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Wöhler, on connaît le bore sous trois états : l'état amorphe, l'état graphitoïde, et l'état cristallisé ou adamantin ; ce qui contribue à rapprocher cette substance du carbone.

Bore amorphe. — Ce corps est pulvérulent, de couleur verdâtre, plus pesant que l'eau, sans odeur ni saveur, complétement fixe à la température la plus élevée de nos fourneaux. Il s'enflamme dans l'oxygène à une température peu élevée, en formant de l'acide borique ; au rouge, il décompose la vapeur d'eau en produisant le même acide et mettant l'hydrogène en liberté. Il s'unit directement au soufre en donnant du sulfure de bore ; ce dernier corps prend encore naissance lorsqu'on fait passer de l'acide sulfhydrique sur du bore amorphe chauffé ; l'hydrogène se dégage.

Le chlore et le brôme forment avec le bore des chlorures et bromures correspondant à l'acide borique ; les acides chlorhydrique et bromhydrique donnent les mêmes produits.

Le bore réduit les chlorures de mercure, de plomb et d'argent, ainsi que la galène ; il se produit du chlorure de bore dans le premier cas, et du sulfure de bore dans le second ; le métal est mis en liberté.

Chauffé au rouge sombre dans un courant d'azote, il absorbe ce gaz avec dégagement de chaleur et de lumière, en produisant une substance cristalline, l'azoture de bore BoAz. Si on remplace l'azote libre par le bioxyde d'azote, le bore absorbe à la fois l'azote et l'oxygène, et forme de l'acide borique et de l'azoture de bore :

$$3AzO^2 + 5Bo = 2BoO^3 + 3BoAz.$$

C'est le seul corps connu qui jouisse de la propriété de fixer les deux éléments de l'air.

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.

On remarque que les cristaux de bore sont d'autant plus transparents qu'ils contiennent plus de carbone ; la proportion de carbone atteint souvent 4 pour 100. On a conclu de ce fait que le carbone est dans le bore cristallisé à l'état de diamant. Soumis à l'action d'une pile énergique, il gonfle comme le diamant avant de brûler.

Comme le carbone, le bore n'est soluble que dans un métal en fusion, l'aluminium.

Le bore cristallisé ne brûle dans l'oxygène qu'avec une extrême difficulté. La combustion s'arrête presque aussitôt, parce qu'il se forme à la surface des cristaux un vernis d'acide borique, qui les préserve de l'oxydation. 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.

Les acides simples, l'eau régale, sont sans action sur lui.

Ce corps se prépare en décomposant l'acide borique par l'aluminium à la température du rouge-blanc le plus intense.

Une partie de l'acide borique est réduite ; il se forme de l'alumine qui se dissout dans l'excès d'acide borique, et du bore qui se dissout dans l'aluminium. La proportion de bore augmentant, tandis que celle d'aluminium diminue, il arrive un moment où tout le bore ne peut plus rester en dissolution ; il cristallise alors à la surface du métal.

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 dissolutions 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 découverts par MM. H. Deville et Vöhler.

Préparation. — On obtient le bore graphitoïde en chauffant au rouge vif pendant une demi-heure à la température de fusion de l'argent : 8 parties d'hydrofluoborate de potasse (fluorure de bore et de potassium) ; 7 parties de chlorure de sodium, 9 parties de chlorure de potassium et 5 parties d'aluminium. Une portion de l'aluminium réduit le fluorure de bore, donne naissance à du fluorure d'aluminium, et met en liberté le bore, qui se dissout dans l'excès d'aluminium. On traite la masse refroidie par les acides fluorhydrique et chlorhydrique ; le résidu est du bore graphitoïde.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN © DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

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.

Acide borique. BoO^3.

Équivalent = 34,89.

L'acide borique existe dans la nature combiné avec la soude (borax) ou avec la magnésie (boracite). Il a été découvert en 1702 par Homberg; ce furent Gay-Lussac et Thenard qui établirent sa composition.

Propriétés. — Ce corps se présente en cristaux lamelleux, incolores, inodores, d'une saveur faible; ces cristaux renferment 43,6 pour 100 d'eau; leur formule est $BoO^3,3HO$.

Lorsqu'on chauffe l'acide borique, il fond dans son eau de cristallisation, devient pâteux et se boursoufle en perdant peu à peu cette eau. Au rouge, il devient anhydre et fond; on peut alors le couler, et il se présente sous forme d'une masse vitreuse transparente, qui se fendille pendant le refroidissement.

Si l'on abandonne l'acide borique fondu au contact de l'air, il se recouvre au bout d'un certain temps d'un enduit opaque formé d'acide borique hydraté.

L'acide borique est beaucoup plus soluble dans l'eau à chaud qu'à froid; il se dissout dans 12,5 parties d'eau à 100°, tandis qu'il faut pour cela 35 parties d'eau à 10°. On tire parti de cette grande différence de solubilité pour le préparer et pour le purifier.

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 faible qui colore en rouge vineux la teinture bleue de tournesol; il 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 couleur pelure d'oignon qui caractérise les acides énergiques. D'autre part, en raison 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 dans l'analyse au chalumeau.

On doit à Ebelmen un 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 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*, 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'acide borique colore en brun le papier de curcuma, comme le font les alcalis; la réaction est très-sensible.

L'alcool dissout l'acide borique et brûle alors avec une flamme verte; en réalité, ce n'est pas une dissolution, il se forme dans cette circonstance un éther borique.

L'hydrogène et le charbon sont sans action sur l'acide borique; il en est de même du chlore et du soufre; mais 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 :

$$BoO^3 + 3C + 3Cl = 3CO + BoCl^3.$$

L'affinité du charbon pour l'oxygène, jointe à celle du chlore pour le bore, détermine donc une décomposition que le chlore ou le charbon seuls ne pourraient pas produire.

De même 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.

Composition. — On a déterminé sa composition en oxydant un poids connu de bore et en pesant l'acide borique produit. On trouve ainsi que l'acide borique est formé de :

Bore	31,22
Oxygène	68,78
	100,00

On représente généralement l'acide borique par la formule BoO^3, d'où l'on déduit pour l'équivalent du bore le nombre 34,89. L'équivalent de l'acide borique devient alors :

$$Bo = 10,89$$
$$O^3 = 24$$
$$BoO^3 = 34,89$$

Cette quantité d'acide borique se combine avec 2 équivalents de soude pour former le borax ($2BoO^3,NaO$).

État naturel. — Préparation. — Autrefois, on retirait l'acide borique du borax de l'Inde; on l'extrait aujourd'hui directement de la Toscane et l'on fabrique avec lui le borax. Le sol d'une partie de la Toscane est très-fissuré, et de ces crevasses s'échappent constamment des jets de gaz et de vapeurs (*suffioni*) dont la température est d'environ 100°, et qui entraînent des proportions assez notables d'acide borique. Autour de certains de ces jets, il s'est formé de petits lacs appelés *lagoni*, dans lesquels se dissout l'acide borique des suffioni. Depuis 1815, ces lagoni sont exploités régulièrement, on a creusé autour des principales crevasses des bassins en maçonnerie, disposés en gradins, de façon à pouvoir faire passer facilement le liquide d'un bassin dans le suivant; lorsque les liqueurs sont arrivées à une concentration convenable, il suffit de les évaporer 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 suffioni; 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 brique, chauffés également par la vapeur des suffioni.

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 :

$$BoS^3 + 3HO = BoO^3 + 3HS.$$

Pour purifier l'acide borique brut, on le transforme en borax en le saturant avec du carbonate de soude; ce borax est alors raffiné par plusieurs cristallisations. On retire l'acide borique de ce sel en le dissolvant dans l'eau bouillante, puis en le décomposant par un excès d'acide chlorhydrique. L'acide borique cristallise par refroidissement; on le lave à l'eau froide, puis on le fait recristalliser.

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. On en imprègne la mèche des bougies stéariques; grâce à l'acide borique qu'elles renferment, les cendres de la mèche se réunissent en un petit globule vitreux qui se détache de temps en temps, à mesure de la combustion de la bougie.

Chlorure de bore. $BoCl^3$.

Équiv. = 117,39.

Liquide incolore, très-mobile, dont la densité est 1,35; il bout à + 17°; l'eau le décompose : $BoCl^3 + 3HO = BoO^3 + 3HCl$.

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 de bore.

Le chlorure de bore, ainsi mêlé d'oxyde de carbone, ne peut pas être liquéfié; mais il est facilement condensé, au contraire, lorsqu'on le prépare en faisant passer un courant de chlore sec sur du bore amorphe.

Fluorure de bore. $BoFl^3$.

Équiv. = 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 humide, des fumées blanches d'une grande intensité. Un gaz contenant des traces d'humidité produit avec le florure de bore des fumées blanches très-visibles : aussi l'emploie-t-on souvent pour reconnaître si un gaz est complétement desséché. Un morceau de papier se charbonne immédiatement lorsqu'on l'introduit dans une éprouvette qui est remplie de fluorure de bore : cette réaction est caractéristique.

L'eau saturée de fluorure de bore renferme un composé qui a pour formule $BoFl^3,3HO$. Si on ajoute de l'eau, ce composé se détruit et donne de l'acide borique qui se dépose et de l'acide hydrofluoborique :

$$4BoFl^3 + 3HO = BoO^3 + 3(BoFl^3,HFl).$$

Ce dernier acide forme avec les bases des fluoborates $BoFl^3,MFl$.

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 double de bore et de potassium et à du bore.

Le fluorure de bore colore les flammes en vert ; ce caractère permet de reconnaître des traces d'acide borique.

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 :

$$4BoO^3 + 3CaFl = BoFl^3 + 3(CaOBoO^3).$$

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 :

$$BoO^3 + 3CaFl + 3(SO^3,HO) = 3(CaO,SO^3) + 3HO + BoFl^3.$$

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. BoS^3.

Équiv. = 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, blanc, 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 : $BoS^3 + 6HO = BoO^3,3HO + 3HS$.

On prépare aisément le sulfure de bore à l'état cristallin en faisant passer du sulfure de carbone en vapeurs sur un mélange d'acide borique et de charbon (Fremy).

SILICIUM. Si.

Équiv. = 14.

Ce corps peut être préparé à l'état amorphe, à l'état de graphite et à l'état cristallisé ; il 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.

Le silicium cristallisé a été obtenu par M. H. Sainte-Claire Deville.

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 :

$$KFl,SiFl^2 + 2K = 3KFl + Si.$$

On peut encore préparer le silicium amorphe en faisant passer un courant de chlorure de silicium sur du sodium chauffé :

$$SiCl^2 + 2Na = 2NaCl + Si.$$

(M. H. Deville.)

Ce corps est pulvérulent, d'une couleur brune, sans éclat métallique. Il est mauvais conducteur de la chaleur et de l'électricité.

Le silicium chauffé dans l'oxygène s'unit à ce gaz, mais avec lenteur, parce qu'il se forme de l'acide silicique qui recouvre le silicium et arrête l'oxydation. Il se dissout dans l'acide fluorhydrique. Les autres acides sont sans action sur lui. Quand il a été porté à une température élevée, il devient beaucoup moins attaquable.

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. Il décompose au rouge les carbonates alcalins en donnant un dépôt de charbon et un silicate.

Le chlore attaque facilement le silicium légèrement chauffé et le transforme en chlorure de silicium $SiCl^2$.

Chauffé avec du sel marin, à une température assez élevée pour

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN ® DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

volatiliser celui-ci, le silicium amorphe se transforme en silicium graphitoïde.

Le silicium fond à une température voisine de celle de la fusion de la fonte.

Silicium graphitoïde. — Ce corps, obtenu d'abord par Berzelius, a été préparé par M. H. Deville. On l'obtient en fondant, à la température de fusion de l'argent, de l'aluminium avec 30 fois son poids de fluorure double de silicium et de potassium. 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 sous forme d'octaèdres réguliers, souvent réunis en chapelets; il est d'un gris bleuâtre et d'un éclat métallique, rayant facilement le verre et fusible au rouge blanc. Il est beaucoup moins dur que le bore et le diamant. Sa densité est 2,49.

Le silicium cristallisé peut être chauffé au rouge dans l'oxygène sans s'oxyder sensiblement, mais il se transforme en acide silicique lorsqu'on fait agir sur lui un alcali à une température élevée. Il résiste à l'action de tous les acides, sauf au mélange d'acide azotique et d'acide fluorhydrique.

Pour le préparer, 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 grenaille et 1 partie de sodium coupé en petits morceaux. On ferme ensuite le creuset en recouvrant la matière 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. Saint-Claire Deville et Caron).

On peut encore obtenir 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.

Acide silicique, ou silice. SiO^2.

Équiv. = 30.

État naturel. — La silice est un des corps les plus répandus dans la nature.

A l'état de liberté, elle constitue le cristal de roche, le silex, le sable siliceux, le grès, la pierre meulière, etc.

L'hydrophane, l'opale, sont de la silice hydratée.

La silice fait partie de toutes les roches primitives, des argiles, des terrains des diverses formations, et de la gangue d'un grand nombre de minéraux. On la rencontre en petite quantité dans la cendre de la plupart des végétaux.

La plupart des eaux de sources contiennent de la silice en dissolution. On la trouve en grande proportion dans les jets d'eau chaude qui, jaillissant du sol à des hauteurs considérables, constituent les *geysers* de l'Islande.

Propriétés. — La silice anhydre et *cristallisée* porte le nom de *quartz*. Elle forme des prismes à six pans, terminés par des pyramides à six faces; ces prismes présentent généralement sur leurs faces des stries caractéristiques, perpendiculaires aux arêtes. C'est un corps dur qui raye le verre.

Quand le quartz est très-transparent, on l'appelle *quartz hyalin* ou *cristal de roche*. Ces cristaux sont doués de la double réfraction; ils possèdent une action remarquable sur les rayons de lumière polarisée, qu'on a utilisée dans la construction du saccharimètre.

Le quartz présente des colorations variables : coloré en jaune clair par le peroxyde de fer, il prend le nom de *fausse topaze*, et celui d'*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 quartz a pour densité 2,6; lorsqu'on le calcine fortement, sa densité diminue et devient égale à 2,2.

Le silice *amorphe* est une poudre blanche, insoluble dans l'eau. Elle se distingue de la silice cristallisée, non-seulement par ses caractères physiques, mais encore par ses propriétés chimiques. Ainsi, l'acide silicique amorphe se dissout beaucoup mieux dans l'acide fluorhydrique que l'acide cristallisé; le premier se dissout dans les solutions alcalines bouillantes, tandis que le second n'est attaqué qu'avec une extrême lenteur.

La silice est très-réfractaire; cependant elle fond au chalumeau à gaz oxygène et hydrogène en un verre limpide dont la densité est 2,2.

C'est un acide faible, que l'acide carbonique déplace à la température ordinaire; mais, à cause de sa fixité, il chasse de leurs combinaisons salines les acides les plus énergiques, l'acide sulfurique, par exemple, à une température suffisamment élevée. Au rouge vif, la silice décompose les carbonates alcalins, chasse l'acide carbonique et se combine à la base.

On tire parti de cette propriété et de la solubilité de la silice dans l'acide fluorhydrique, pour l'analyse des divers silicates.

Les métalloïdes isolés n'attaquent pas la silice; mais si l'on fait passer un courant de chlore sur un mélange intime de silice et de charbon chauffé au rouge, le chlore s'empare du silicium, et le charbon forme avec l'oxygène de l'oxyde de carbone.

Les métaux alcalins, ainsi que le magnésium et l'aluminium, décomposent la silice; il se produit du silicium et un oxyde qui s'unit à l'excès de silice.

Le fer et le platine, en présence du charbon, peuvent attaquer la silice; il y a formation d'oxyde de carbone et d'un siliciure métallique. Les creusets de platine sont souvent percés par suite de cette réaction. C'est elle encore qui explique la présence du silicium dans la fonte.

Préparation. — On peut préparer artificiellement de la silice anhydre et cristallisée, identique au quartz naturel, en chauffant dans des tubes scellés à la lampe du sulfure d'arsenic (réalgar) avec une dissolution de bicarbonate de soude contenant du silicate de soude. Le sulfure d'arsenic décompose le carbonate de soude en formant un sulfure alcalin et chassant l'acide carbonique. Cet acide met en liberté la silice du silicate de soude, la dissout d'abord, mais ensuite la laisse déposer peu à peu sous forme de cristaux (de Senarmont).

On peut encore l'obtenir en chauffant à 300° dans des tubes fermés une dissolution de silice dans l'acide chlorhydrique ou dans l'acide carbonique (de Senarmont).

Enfin on peut encore reproduire le quartz en faisant passer dans un tube de porcelaine chauffé au rouge vif du chlorure de silicium et de la vapeur d'eau : il se forme de la silice cristallisée et de l'acide chlorhydrique (M. Daubrée).

Nous allons nous occuper maintenant de la préparation de la silice amorphe, et des divers hydrates que cette substance peut former.

Lorsqu'on chauffe au rouge dans un creuset, pendant vingt minutes, 1 partie de sable avec 4 parties de carbonate de potasse ou de soude, on obtient une masse fondue homogène, que l'on peut

ensuite couler sur une brique et qui se solidifie en un verre transparent. Le silicate alcalin ainsi produit est soluble dans l'eau; la dissolution est connue sous le nom de *liqueur des cailloux*.

Quand on verse de l'acide chlorhydrique dans cette solution, il se forme un précipité blanc gélatineux, qui, lavé et desséché dans le vide, constitue l'hydrate $3SiO^2,2HO$.

Ce composé, chauffé à 120°, perd de l'eau, et donne un second hydrate, $3SiO^2,HO$.

Enfin si l'on abandonne à l'air humide l'éther silicique, il se produit à la longue une matière dure, transparente, qui constitue l'hydrate SiO^2,HO (Ebelmen).

Lorsqu'on calcine l'un quelconque de ces hydrates, on obtient de la silice anhydre et amorphe.

La silice hydratée se distingue de la silice anhydre en ce qu'elle se dissout à froid dans une solution de potasse ou de soude.

Si, au lieu de verser l'acide chlorhydrique dans la solution du silicate alcalin, on avait versé le silicate très-étendu dans un excès d'acide chlorhydrique dilué, il ne se serait formé aucun précipité de silice; celle-ci serait restée en dissolution dans la liqueur acide. La silice existe donc à un troisième état, où elle est à la fois soluble dans les alcalis et dans les acides.

Mais lorsqu'on évapore à sec la liqueur précédente, la silice devient complétement insoluble dans les acides. Il ne faut pas oublier cette propriété de la silice, lorsqu'on fait une analyse. Quand de la silice a été précipitée par un acide, il faut toujours évaporer la liqueur à sec, puis reprendre le résidu par de l'eau acidulée; sans cette précaution, une partie de la silice resterait en dissolution.

Nous verrons bientôt que le fluorure de silicium est décomposé par l'eau et permet d'obtenir facilement de la silice parfaitement pure.

Nous avons déjà signalé une variété de silice hydratée naturelle, que l'on nomme *hydrophane*. Cette substance, qui est opaque dans son état ordinaire, devient transparente quand on la plonge dans l'eau. Ebelmen est parvenu à la reproduire artificiellement en abandonnant à l'air humide de l'éther silicique auquel il avait ajouté une petite quantité de chlorure de silicium.

Composition. — Berzelius a déterminé la composition de l'acide silicique en brûlant un poids connu de silicium dans un excès d'oxygène et en pesant la silice produite. MM. Pelouze et Dumas ont repris plus tard cette détermination à l'aide d'une méthode susceptible d'une plus grande précision; elle consiste à décomposer par l'eau le chlorure de silicium, qui donne dans ces circonstances de la silice et de l'acide chlorhydrique :

$$SiCl^2 + 2HO = SiO^2 + 2HCl.$$

On a trouvé ainsi que 100 parties de silice contiennent :

53,33 d'oxygène.
et 46,67 de silicium.

100,00

La détermination de la formule de l'acide silicique et par suite de l'équivalent du silicium présente de sérieuses difficultés; on ne peut en effet se servir de la considération de neutralité de certains silicates pour décider la question : la plupart des silicates sont en effet insolubles, les silicates alcalins seuls sont solubles, mais à la condition de contenir un grand excès d'alcali, et par suite d'être basiques.

Berzelius avait admis pour la silice la formule SiO^3, afin que les feldspaths, minéraux d'une grande importance, aient une composition analogue à celle des aluns; on a en effet :

Feldspath orthose	$Al^2O^3,3SiO^3 + KO,SiO^3$.
Alun de potasse	$Al^2O^3,3SO^3 + KO,SO^3$.

Mais en adoptant pour la formule de la silice SiO^3, il en résulte que le chlorure de silicium sera représenté par $SiCl^3$, qui correspond à 3 volumes de vapeur, composition tout à fait anormale.

Il n'en est plus de même, si le chlorure de silicium est représenté par la formule $SiCl^2$, car elle correspond à 2 vol. de vapeur. A ce point de vue, la formule SiO^2 est donc plus probable. C'est encore à la même conclusion que l'on est conduit, si l'on considère que les fluosilicates sont isomorphes avec les fluostannates. En effet ces derniers ont pour formule $MFl,SnFl^2$, il convient donc de représenter les fluosilicates de cette façon : $MFl,SiFl^2$.

Enfin lorsqu'on traite le silicium par l'acide chlorhydrique, on obtient un composé Si^2HCl^3 tout à fait analogue au chloroforme C^2HCl^3; l'acide silicique doit donc avoir une formule analogue à celle de l'acide carbonique CO^2.

La valeur de l'équivalent du silicium résultera nécessairement de la formule que l'on adoptera pour la silice. Quand on admettait pour cet acide la formule SiO^3, on avait pour l'équivalent du silicium :

$$\frac{x}{24} = \frac{46,67}{53,33} \qquad x = 21.$$

Mais en adoptant pour la formule de la silice SiO^2, on a pour cet équivalent :

$$\frac{x}{16} = \frac{46,67}{53,33} \qquad x = 14.$$

Usages. — La silice joue un rôle important dans la nature. Elle existe en dissolution dans la plupart des eaux naturelles, probablement à la faveur de l'acide carbonique, et peut ainsi être absorbée par les racines des végétaux, aux tiges desquels elle communique une certaine rigidité. On trouve en effet de la silice dans les cendres laissées par l'incinération de presque toutes les plantes.

La silice entre dans la composition des différents verres et dans celle des pâtes pour porcelaines et poteries.

Le silicium forme avec l'oxygène deux autres combinaisons, beaucoup moins importantes que la première : un sesquioxyde et un protoxyde.

Sesquioxyde de silicium. Si^2HO^4 ou Si^2O^3,HO.

C'est un corps solide blanc, se décomposant par la chaleur avec incandescence en silice et hydrogène.

On l'obtient en décomposant par l'eau à 0° le sesquichlorure ou mieux le sesquiiodure de silicium, Si^2I^3.

Protoxyde de silicium. Si^2HO^3 ou Si^2O^2,HO.

Ce corps, blanc et amorphe, chauffé dans l'oxygène, brûle avec dégagement de chaleur et de lumière. Chauffé à l'abri de l'air, il se décompose en silice et siliciure d'hydrogène, accompagnés d'un peu de silicium et d'hydrogène libre, provenant de la décomposition d'une partie du siliciure d'hydrogène.

Il est un peu soluble dans l'eau, qui le décompose lentement; la décomposition est très-rapide en présence des alcalis.

On le prépare en décomposant par l'eau à 0° le sous-chlorure de silicium Si^2HCl^3, dont nous avons donné plus haut le mode de formation :

$$Si^2HCl^3 + 3HO = Si^2HO^3 + 3HCl.$$

COMBINAISON DU SILICIUM AVEC L'HYDROGÈNE.

Siliciure d'hydrogène. Si^2H^4.

Le siliciure d'hydrogène a été découvert en 1858 par MM. Wöhler et Buff, qui l'obtenaient en décomposant par l'acide chlorhydrique le siliciure de magnésium.

Ainsi préparé, c'est un gaz spontanément inflammable; mais cette propriété provient de ce qu'il renferme toujours une proportion assez forte d'hydrogène, comme l'ont montré MM. Friedel et Ladenburg, qui se sont procuré l'hydrogène silicié pur par l'action du sodium sur l'éther siliciformique.

Pur, le siliciure d'hydrogène ne s'enflamme qu'à la température de 100°, mais il devient spontanément inflammable à la température ordinaire lorsqu'on diminue sa pression ou lorsqu'on le mélange avec un autre gaz, comme l'hydrogène.

Quand il brûle à l'air, ce gaz produit des fumées abondantes de silice. La chaleur le décompose en silicium et en hydrogène. Les solutions alcalines le décomposent en donnant de l'hydrogène et

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

53,33 d'oxygène.
et 46,67 de silicium.

100,00

La détermination de la formule de l'acide silicique et par suite de l'équivalent du silicium présente de sérieuses difficultés; on ne peut en effet se servir de la considération de neutralité de certains silicates pour décider la question : la plupart des silicates sont en effet insolubles, les silicates alcalins seuls sont solubles, mais à la condition de contenir un grand excès d'alcali, et par suite d'être basiques.

Berzelius avait admis pour la silice la formule SiO^3, afin que les feldspaths, minéraux d'une grande importance, aient une composition analogue à celle des aluns; on a en effet :

Feldspath orthose	$Al^2O^3,3SiO^3 + KO,SiO^3$.
Alun de potasse	$Al^2O^3,3SO^3 + KO,SO^3$.

Mais en adoptant pour la formule de la silice SiO^3, il en résulte que le chlorure de silicium sera représenté par $SiCl^3$, qui correspond à 3 volumes de vapeur, composition tout à fait anormale.

Il n'en est plus de même, si le chlorure de silicium est représenté par la formule $SiCl^2$, car elle correspond à 2 vol. de vapeur. A ce point de vue, la formule SiO^2 est donc plus probable. C'est encore à la même conclusion que l'on est conduit, si l'on considère que les fluosilicates sont isomorphes avec les fluostannates. En effet ces derniers ont pour formule $MFl,SnFl^2$, il convient donc de représenter les fluosilicates de cette façon : $MFl,SiFl^2$.

Enfin lorsqu'on traite le silicium par l'acide chlorhydrique, on obtient un composé Si^2HCl^3 tout à fait analogue au chloroforme C^2HCl^3; l'acide silicique doit donc avoir une formule analogue à celle de l'acide carbonique CO^2.

La valeur de l'équivalent du silicium résultera nécessairement de la formule que l'on adoptera pour la silice. Quand on admettait pour cet acide la formule SiO^3, on avait pour l'équivalent du silicium :

$$\frac{x}{24} = \frac{46,67}{53,33} \qquad x = 21.$$

Mais en adoptant pour la formule de la silice SiO^2, on a pour cet équivalent :

$$\frac{x}{16} = \frac{46,67}{53,33} \qquad x = 14.$$

Usages. — La silice joue un rôle important dans la nature. Elle existe en dissolution dans la plupart des eaux naturelles, probablement à la faveur de l'acide carbonique, et peut ainsi être absorbée par les racines des végétaux, aux tiges desquels elle communique une certaine rigidité. On trouve en effet de la silice dans les cendres laissées par l'incinération de presque toutes les plantes.

La silice entre dans la composition des différents verres et dans celle des pâtes pour porcelaines et poteries.

Le silicium forme avec l'oxygène deux autres combinaisons, beaucoup moins importantes que la première : un sesquioxyde et un protoxyde.

Sesquioxyde de silicium. Si^2HO^4 ou Si^2O^3,HO.

C'est un corps solide blanc, se décomposant par la chaleur avec incandescence en silice et hydrogène.

On l'obtient en décomposant par l'eau à 0° le sesquichlorure ou mieux le sesquiiodure de silicium, Si^2I^3.

Protoxyde de silicium. Si^2HO^3 ou Si^2O^2,HO.

Ce corps, blanc et amorphe, chauffé dans l'oxygène, brûle avec dégagement de chaleur et de lumière. Chauffé à l'abri de l'air, il se décompose en silice et siliciure d'hydrogène, accompagnés d'un peu de silicium et d'hydrogène libre, provenant de la décomposition d'une partie du siliciure d'hydrogène.

Il est un peu soluble dans l'eau, qui le décompose lentement; la décomposition est très-rapide en présence des alcalis.

On le prépare en décomposant par l'eau à 0° le sous-chlorure de silicium Si^2HCl^3, dont nous avons donné plus haut le mode de formation :

$$Si^2HCl^3 + 3HO = Si^2HO^3 + 3HCl.$$

COMBINAISON DU SILICIUM AVEC L'HYDROGÈNE.

Siliciure d'hydrogène. Si^2H^4.

Le siliciure d'hydrogène a été découvert en 1858 par MM. Wöhler et Buff, qui l'obtenaient en décomposant par l'acide chlorhydrique le siliciure de magnésium.

Ainsi préparé, c'est un gaz spontanément inflammable; mais cette propriété provient de ce qu'il renferme toujours une proportion assez forte d'hydrogène, comme l'ont montré MM. Friedel et Ladenburg, qui se sont procuré l'hydrogène silicié pur par l'action du sodium sur l'éther siliciformique.

Pur, le siliciure d'hydrogène ne s'enflamme qu'à la température de 100°, mais il devient spontanément inflammable à la température ordinaire lorsqu'on diminue sa pression ou lorsqu'on le mélange avec un autre gaz, comme l'hydrogène.

Quand il brûle à l'air, ce gaz produit des fumées abondantes de silice. La chaleur le décompose en silicium et en hydrogène. Les solutions alcalines le décomposent en donnant de l'hydrogène et

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

un silicate alcalin. Il réduit les solutions de sels d'argent et de cuivre. Il détone en présence du chlore.

Chlorure de silicium. $SiCl^2$.

Équiv. en poids = 85. Équiv. en vol. = 2 vol.

Le chlorure de silicium est liquide; il bout à 59°; il est plus lourd que l'eau, sa densité est 1,52; la densité de sa vapeur est 5,940; il fume à l'air humide; l'eau le décompose et le transforme en acides silicique et chlorhydrique :

$$SiCl^2 + 2HO = SiO^2 + 2HCl.$$

On utilise cette décomposition pour faire l'analyse de ce composé. Le chlorure de silicium contient :

Silicium	16,47
Chlore	83,53
	100,00

L'oxygène agit à une température élevée sur le chlorure de silicium; il se dégage du chlore et il se produit une série d'oxychlorures de silicium.

On obtient le chlorure de silicium en soumettant un mélange de

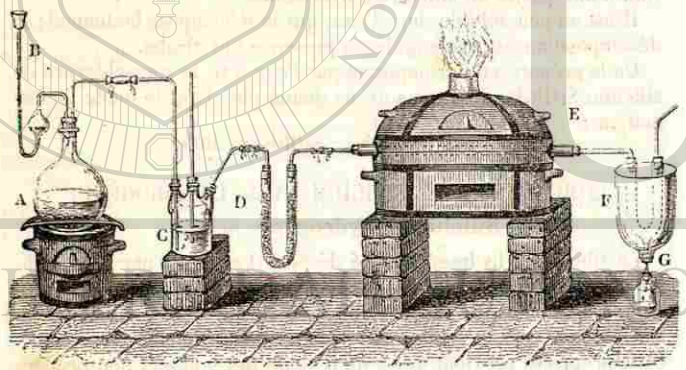


Fig. 115.

silice et de charbon très-divisé à l'action du chlore sec (*fig.* 115). 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 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 :

$$SiO^2 + 2C + 2Cl = SiCl^2 + 2CO.$$

On emploie pour cette préparation de la silice gélatineuse lavée et séchée; on la mêle avec $^3/_4$ de son poids de noir de fumée et une quantité d'huile suffisante pour en faire une pâte. Cette pâte, calcinée au rouge sombre dans un creuset, est introduite en fragments dans le tube E.

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

On connaît un autre composé de chlore et de silicium, un sesquichlorure, Si^2Cl^3.

C'est un liquide incolore, très-mobile, se solidifiant à — 14° en grandes lames cristallines. Il bout vers 146°. La densité de sa vapeur est 9,7.

On l'obtient en faisant agir le bichlorure de silicium, dont nous venons de parler, sur du silicium fondu, à la température d'environ 1200°.

Fluorure de silicium. $SiFl^2$.

Équiv. en poids = 52. Équiv. en vol. = 2 vol.

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 une mélange de protoxyde d'azote liquide et de sulfure de carbone (M. Natterer).

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* :

$$3SiFl^2 + 2HO = SiO^2 + \underbrace{2(SiFl^2,HFl)}_{\text{Ac. hydrofluosilicique.}}$$

Cette réaction permet de préparer de la silice 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 de 1 partie de sable et de 1 partie de spath fluor avec 6 parties d'acide sulfurique concentré :

$$SiO^2 + 2(CaFl) + 2(SO^3,HO) = SiFl^2 + 2(CaO,SO^3) + 2HO.$$

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN BIBLIOTECA UNIVERSITARIA UANL DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

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. $SiFl^2$, HFl.

Équiv. = 72.

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 fluorure de silicium et en acide fluorhydrique. Chauffé avec de la silice, il donne de l'eau et du fluorure de silicium; c'est la réaction inverse de celle qui a servi à le préparer.

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.

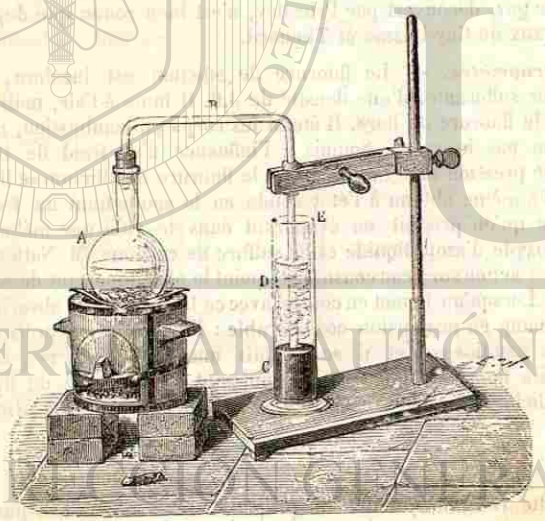


Fig. 116.

Nous avons obtenu ainsi les acides chlorique et perchlorique.

L'acide hydrofluosilicique sert aussi à distinguer les sels de 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.

Enfin on a proposé d'utiliser l'acide hydrofluosilicique pour durcir les pierres calcaires et le plâtre.

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.* 116).

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 :

$SiFl^2$, MFl.

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

$SiFl^2$,HFl.

Sulfure de silicium. SiS^2.

Équivalent = 46.

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, volatil au rouge, et se présente en longues aiguilles incolores et brillantes.

Le sulfure de silicium est décomposé par l'eau à la température ordinaire : $SiS^2 + 2HO = SiO^2 + 2HS$.

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

CLASSIFICATION DES MÉTALLOÏDES

EN FAMILLES NATURELLES.

M. Dumas a groupé les métalloïdes en quatre familles naturelles, en se fondant sur les propriétés et la constitution des composés que ces corps forment avec l'hydrogène. Cette classification permet de mettre en lumière les analogies que présentent plusieurs d'entre eux, analogies telles que l'étude de l'un des corps de chaque groupe étant faite, on peut prévoir les principales réactions que fourniront les autres substances de la même famille.

La première famille comprend : le *chlore*, le *brome*, l'*iode* et le *fluor*.

La seconde, l'*oxygène*, le *soufre*, le *sélénium* et le *tellure*.

La troisième, l'*azote*, le *phosphore* et l'*arsenic*.

La quatrième, le *carbone*, le *bore* et le *silicium*.

Hydrogène. — L'hydrogène, comme on le voit, est le seul des corps simples étudiés jusqu'ici qui ne figure pas dans cette classification. C'est que ce gaz n'a ni les caractères physiques, ni les propriétés chimiques des métalloïdes, c'est un véritable métal.

En effet l'hydrogène possède un pouvoir conducteur pour la chaleur bien plus considérable que tous les autres gaz. Si l'on fait rougir un fil de platine, en le faisant traverser par un courant électrique suffisamment énergique, ce fil reste rouge lorsqu'il est plongé dans l'air, ou dans tout gaz autre que l'hydrogène, mais il cesse d'être lumineux lorsqu'on l'introduit dans ce dernier gaz.

Au point de vue chimique, les ressemblances entre l'hydrogène et les métaux ne sont pas moins frappantes. De même qu'en s'unissant à l'oxygène les métaux donnent naissance à des oxydes basiques, de même l'hydrogène forme l'eau, qui joue le rôle de base vis-à-vis des différents acides; nous avons déjà appelé l'attention sur les fonctions de base que remplit l'eau dans les phosphates.

Lorsqu'elle s'unit aux bases, l'eau, il est vrai, peut être considérée comme un acide; mais nous verrons que certains oxydes métalliques partagent cette propriété avec elle; tels sont l'alumine, l'oxyde de zinc, qui sont des bases vis-à-vis des acides et des acides vis-à-vis des bases puissantes.

En parlant des lois de Richter, nous avons dit que certains métaux pouvaient se déplacer de leurs dissolutions salines; ainsi le zinc, le fer, précipitent le cuivre du sulfate de cuivre; de même le zinc, le fer, déplacent l'hydrogène d'un hydrate d'acide sulfurique. De même encore l'hydrogène pourra déplacer les métaux : on peut en effet réduire le sulfate d'argent au moyen du gaz hydrogène comprimé.

Enfin lorsqu'on décompose l'eau dans un voltamètre dont l'électrode négative est formée par une lame de palladium, ce métal absorbe jusqu'à 936 fois son volume d'hydrogène (Graham). Le corps, qui a pris ainsi naissance, est blanc et tenace; ce que l'on n'observe pas généralement quand un métalloïde s'unit à un métal, car celui-ci devient cassant. Au moyen de l'expérience précédente, on obtient donc un véritable alliage, dans lequel MM. Troost et Hautefeuille ont mis récemment en évidence un composé défini répondant à la formule Pa^2H. Ce sont encore des formules analogues, Na^2H, K^2H, qui représentent, d'après ces chimistes, les hydrures alcalins. Or, en prenant la densité de ces hydrures, on pourra en déduire la densité de l'hydrogène ainsi combiné aux métaux. L'expérience a conduit au nombre 0,62, densité un peu supérieure à celle du lithium, et qui tend à rapprocher l'hydrogène des métaux alcalins.

PREMIÈRE FAMILLE.

CHLORE. — BROME. — IODE. — FLUOR.

Les corps de cette famille forment avec l'hydrogène des acides puissants. 2 volumes de ces corps s'unissent à 2 volumes d'hydrogène, sans condensation, pour donner 4 volumes d'un hydracide, gazeux à la température ordinaire, fumant à l'air, très-soluble dans l'eau, formant avec elle des hydrates définis, et attaquant la plupart des métaux avec dégagement d'hydrogène.

Le chlore, le brome et l'iode ont une odeur forte et pénétrante; ils exercent une action irritante sur les organes de la respiration.

Les composés, que ces métalloïdes forment avec un même métal, sont généralement isomorphes; tels sont les chlorure, bromure et iodure de potassium. Les mêmes analogies se constatent dans la plupart de leurs propriétés : ainsi, les chlorure, bromure, iodure de plomb, sont tous trois peu solubles dans l'eau froide; les chlorure, bromure, iodure d'argent, sont insolubles dans l'eau et les acides, sont altérés par la lumière, et se dissolvent dans le même réactif, l'hyposulfite de soude.

Les métalloïdes de cette famille se combinent difficilement avec l'oxygène et donnent des acides peu stables; toutefois cette stabilité faible pour les composés oxygénés du chlore, est plus grande pour ceux du brome et plus grande encore pour les acides iodique et périodique.

La stabilité des hydracides présente un ordre inverse : ainsi le chlore décompose les acides bromhydrique et iodhydrique, et ce dernier acide est également décomposé par le brome.

L'acide fluorhydrique se rapprochant par la plupart de ses propriétés de l'acide chlorhydrique, on a rangé dans cette famille le radical des fluorures, bien que les propriétés de certains de ses composés tendent à lui faire occuper une place un peu à part.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN © DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Nous citerons comme exemples le fluorure de calcium, qui est insoluble, tandis que le chlorure, le bromure et l'iodure de calcium sont déliquescents, et inversement le fluorure d'argent, qui est soluble, tandis que le chlorure, le bromure et l'iodure correspondants sont insolubles.

Néanmoins, comme la stabilité de l'acide fluorhydrique est très-grande; comme, d'autre part, le fluor n'a pu être combiné à l'oxygène, on a adopté l'ordre suivant, *fluor*, *chlore*, *brome* et *iode*, pour représenter celui de leur affinité, décroissante pour l'hydrogène, croissante pour l'oxygène.

Le tableau suivant montre que l'équivalent, la densité, le point de fusion et le point d'ébullition de ces corps croissent suivant le même ordre :

	Fl	Cl	Br	I
Équivalent en volume..	2 v (?)	2 v.	2 v.	2 v.
Équivalent en poids....	19	35,5	80	127
Densité à l'état ordinre..	Inconnue	1,33	3	5
Densité de vapeur.....	»	2,4	5,4	8,7
Point d'ébullition.....	»	— 50°	63°	175°
État physique.....	»	Gaz jaune verdâtre.	Liquide, rouge.	Solide, gris d'acier.

DEUXIÈME FAMILLE.

OXYGÈNE. — SOUFRE. — SÉLÉNIUM. — TELLURE.

1 volume de vapeur de l'un de ces métalloïdes s'unit à 2 volumes d'hydrogène pour former 2 voumes de vapeur d'un composé faiblement acide, ou tout au moins pouvant, comme l'eau, jouer le rôle d'acide faible.

Ces quatre substances ont une forte affinité pour l'hydrogène et pour les métaux. Cette affinité est cependant moindre que celle du corps de la famille précédente; elle va en décroissant du premier au dernier.

Les analogies du soufre, du sélénium et du tellure sont très-étroites; les sulfures, les séléniures et les tellurures sont isomorphes et se trouvent presque toujours associés dans la nature.

Les acides sulfhydrique, sélénhydrique et tellurhydrique sont des gaz peu solubles dans l'eau, vénéneux, d'une odeur repoussante. Leurs dissolutions se décomposent au contact de l'air avec formation d'eau et mise en liberté du métalloïde. Ces corps forment, en brûlant dans l'oxygène ou dans l'air, les acides sulfureux, sélénieux et tellureux, composés d'un volume de vapeur du corps et de 2 volumes d'oxygène, condensés en 2 volumes. Ces acides se transforment, en présence des oxydants, en acides sulfurique, sélénique et tellurique, qui donnent des sels isomorphes.

L'oxygène présente des propriétés spéciales dépendant du rôle particulier et important qu'il joue dans la nature; mais au point de vue chimique, nous avons déjà signalé les analogies qui rapprochent ce gaz du soufre. Le charbon et les métaux brûlent dans la vapeur de soufre comme dans l'oxygène, et forment des composés analogues : le charbon donne du sulfure de carbone, analogue à l'acide carbonique; les métaux donnent des sulfures correspondant aux oxydes. L'oxygène s'extrait du bioxyde de manganèse, comme le soufre du bisulfure de fer.

Le tableau suivant résume les principales propriétés physiques des corps de cette famille ; il montre que leur équivalent augmente avec leur fixité :

	O	S	Se	Te
Équivalent en volume..	1 v.	1 v.	1 v.	1 v.
Équivalent en poids....	8	16	39,75	64,50
Densité à l'état solide..	Inconnue	2,00	4,80	6,25
Densité de vapeur.....	1,105	2,22	5,60	8,90
Point de fusion.....	Inconnu	110°	217°	350°
Point d'ébullition.....	Id.	440°	700°	Rouge vif.
État physique.....	Gaz incolore.	Solide, jaune.	Solide, brun.	Solide, gris métallique.

TROISIÈME FAMILLE.

AZOTE. — PHOSPHORE. — ARSÉNIC.

2 volumes d'azote ou 1 volume de vapeur des autres corps s'unissent à 6 volumes d'hydrogène pour former 4 volumes d'un

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN ® DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

composé basique. Ces corps s'unissent aux métalloïdes plus facilement qu'aux métaux; c'est l'inverse que nous avons constaté pour les corps des deux premières familles.

L'ammoniaque est une base forte; l'hydrogène phosphoré est une base très-faible, se combinant cependant avec les acides bromhydrique et iodhydrique. Quant à l'hydrogène arsénié, il est sensiblement neutre. Cependant ces trois composés doivent être considérés comme des produits très-analogues, quand surtout on constate l'identité de composition et de propriétés des bases organiques azotées, phosphorées et arséniées, comme nous le verrons en chimie organique.

Le phosphore et l'arsenic ont de très-nombreux points de ressemblance : les phosphates et les arséniates sont isomorphes et se trouvent constamment associés dans la nature.

L'azote par plusieurs de ses propriétés s'écarte un peu des autres corps du même groupe. Ainsi il ne se combine avec l'oxygène que sous l'influence de l'électricité, tandis que le phosphore et l'arsenic brûlent avec énergie dans ce gaz.

En outre, l'équivalent de l'azote représente deux volumes de vapeur, tandis que les équivalents du phosphore et de l'arsenic représentent un seul volume. Pour expliquer cette anomalie, M. H. Deville a pensé que l'azote pourrait doubler de volume en sortant de ses combinaisons; ce qui ferait comprendre la puissance projective considérable des composés détonants de l'azote, tels que le chlorure, l'iodure d'azote, les ammoniures d'or, d'argent, etc.

Le tableau suivant résume les propriétés physiques de ces trois corps :

	Az	Ph	As
Équivalent en volume..	2 v.	1 v.	1 v.
Équivalent en poids....	14	31	75
Densité à l'état solide..	Inconnue.	1,83	5,75
Densité de vapeur	0,972	4,32	10,3
Point de fusion.....	»	44°	Au rouge.
Point d'ébullition.....	»	290°	Id.
État physique.....	Gaz incolore.	Solide, incolore.	Solide, gris métallique

QUATRIÈME FAMILLE

CARBONE. — BORE. — SILICIUM.

Ces trois corps sont solides, peu fusibles et fixes à toutes les températures de nos fourneaux. Le silicium seul a pu être fondu. Tous trois, ils se présentent à l'état amorphe et à l'état cristallin. Lorsqu'ils sont amorphes, ils sont facilement attaqués par les réactifs, mais ils sont presque inattaquables à l'état cristallin.

Le diamant est la plus dure de ces trois substances, le bore vient ensuite, puis le silicium.

Le carbone, le bore et le silicium n'ont qu'une seule espèce de dissolvants, ce sont les métaux fondus; le carbone se dissout dans la fonte de fer, les deux autres se dissolvent dans plusieurs métaux, notamment dans l'aluminium.

De tous les métalloïdes, ce sont ceux dont l'affinité pour l'azote est la plus grande; le bore amorphe s'unit directement à ce gaz, en dégageant de la chaleur et de la lumière. Le cyanogène ne se décompose qu'à une température très-élevée; les azotures de bore et de silicium sont indécomposables.

Le bore et le silicium ont entre eux de grandes analogies : les acides borique et silicique sont fixes, fusibles à haute température, et donnent avec les alcalis des sels vitrifiables. Le fluor donne avec le bore et le silicium des composés fumant à l'air, décomposables par l'eau et formant avec les fluorures alcalins des fluorures doubles.

Quant au carbone, il se distingue des deux autres corps de cette famille, en ce que les composés qu'il forme avec l'oxygène sont gazeux, et de plus qu'il ne s'unit pas au fluor.

Le tableau suivant montre que, contrairement à ce que nous avons constaté pour les familles précédentes, la densité de ces corps diminue à mesure qu'augmente leur équivalent.

	C	Bo	Si
Équivalent.....	6	11	14
Densité à l'état cristallin.....	3,55	2,68	2,49

Remarque. — Nous avons constaté que le premier corps de

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN ® DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

chaque famille, le fluor, l'oxygène, l'azote et le carbone présentait certains caractères spéciaux qui le distinguaient des autres corps du même groupe.

Il est à remarquer que ces quatre corps, joints à l'hydrogène, sont ceux qui paraissent jouer dans la nature le rôle le plus important. On pense, en effet, que les métaux des filons se sont infiltrés dans les crevasses du sol à l'état de fluorures. D'autre part, l'oxygène, l'hydrogène, l'azote et le carbone constituent à eux seuls l'eau, l'air, l'acide carbonique, l'acide nitrique et l'ammoniaque ainsi que toutes les matières organisées.

FIN DU TOME PREMIER.

TABLE DES MATIÈRES

DU TOME PREMIER

	Pages
NOTIONS PRÉLIMINAIRES...	1
Phénomènes physiques.....	1
Phénomènes chimiques.....	1
Corps simples et composés...	2
Diverses propriétés des corps.	3
Constitution des corps.....	3
Différents états des corps....	4
Cohésion, affinité.....	4
Combinaison, mélange.....	5
Loi de Berthollet.....	6
Inaltérabilité de la matière et de la force.....	6
NOMENCLATURE.....	8
Nomenclaturedes corps simples.	8
Nomenclature des corps composés.....	9
Composés oxygénés.....	9
Acides.....	9
Bases.....	10
Corps neutres.....	10
Sels.....	11
Composés binaires dont l'oxygène n'est pas un des éléments.....	13
Hydracides.....	13
Composés binaires non acides.	13
Sulfacides, chloracides.....	14
Alliages.....	15
Notation chimique.....	15
THÉORIE DES ÉQUIVALENTS. — LOIS DES COMBINAISONS.....	17
Loi de Wenzel.....	17
Loi de Richter.....	19
Loi de Berzelius.....	21
Loi de Dalton.....	22
Expériences de Wollaston....	22
Loi de Gay-Lussac.....	23
Loi de l'isomorphisme.....	23
Equivalents en volumes	25
Tableau des équivalents ou nombres proportionnels....	29
CRISTALLISATION DES CORPS	30
Cristallisation par fusion.....	31
Cristallisation par volatilisation.	31
Cristallisation par dissolution (voie humide).....	31
Cristallisation par dissolution (voie sèche).....	33
Systèmes cristallins.....	34
MÉTALLOÏDES.....	35
OXYGÈNE.....	35
Historique.....	35
Etat naturel.....	35
Propriétés.....	35
Préparation de l'oxygène.....	37
Extraction de l'oxygène de l'air.	41
OZONE.....	43
Historique.....	43
Propriétés.....	43
Préparation de l'ozone.....	44
Présence de l'ozone dans l'air.	45
HYDROGÈNE.....	45
Historique.....	45
État naturel.....	45
Propriétés physiques.....	46
Action de l'hydrog. sur l'oxyg.	47
Préparation de l'hydrogène...	50
Usages de l'hydrogène	53
COMBINAISONS DE L'HYDROGÈNE AVEC L'OXYGÈNE...	53
EAU.....	53
Analyse et synthèse de l'eau..	54
Eau solide.....	58
Eau liquide.....	59
Eau à l'état de vapeur.....	59
Propriétés chimiques de l'eau.	60
État de l'eau dans la nature..	62
Stalactites, incrustations et dépôts dans les chaudières...	64
Air dissous dans l'eau.....	65
Lois de la solubilité des gaz..	65
Distillation de l'eau.....	67
Appareils distillatoires.....	67

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

chaque famille, le fluor, l'oxygène, l'azote et le carbone présentait certains caractères spéciaux qui le distinguaient des autres corps du même groupe.

Il est à remarquer que ces quatre corps, joints à l'hydrogène, sont ceux qui paraissent jouer dans la nature le rôle le plus important. On pense, en effet, que les métaux des filons se sont infiltrés dans les crevasses du sol à l'état de fluorures. D'autre part, l'oxygène, l'hydrogène, l'azote et le carbone constituent à eux seuls l'eau, l'air, l'acide carbonique, l'acide nitrique et l'ammoniaque ainsi que toutes les matières organisées.

FIN DU TOME PREMIER.

TABLE DES MATIÈRES

DU TOME PREMIER

	Pages
NOTIONS PRÉLIMINAIRES...	1
Phénomènes physiques.....	1
Phénomènes chimiques.....	1
Corps simples et composés...	2
Diverses propriétés des corps.	3
Constitution des corps.....	3
Différents états des corps....	4
Cohésion, affinité.....	4
Combinaison, mélange.....	5
Loi de Berthollet.....	6
Inaltérabilité de la matière et de la force.....	6
NOMENCLATURE.....	8
Nomenclaturedes corps simples.	8
Nomenclature des corps composés.....	9
Composés oxygénés.....	9
Acides.....	9
Bases.....	10
Corps neutres.....	10
Sels.....	11
Composés binaires dont l'oxygène n'est pas un des éléments.....	13
Hydracides.....	13
Composés binaires non acides.	13
Sulfacides, chloracides.....	14
Alliages.....	15
Notation chimique.....	15
THÉORIE DES ÉQUIVALENTS. — LOIS DES COMBINAISONS.....	17
Loi de Wenzel.....	17
Loi de Richter.....	19
Loi de Berzelius.....	21
Loi de Dalton.....	22
Expériences de Wollaston....	22
Loi de Gay-Lussac.....	23
Loi de l'isomorphisme.....	23
Equivalents en volumes	25
Tableau des équivalents ou nombres proportionnels....	29
CRISTALLISATION DES CORPS	30
Cristallisation par fusion.....	31
Cristallisation par volatilisation.	31
Cristallisation par dissolution (voie humide).....	31
Cristallisation par dissolution (voie sèche).....	33
Systèmes cristallins.....	34
MÉTALLOÏDES.....	35
OXYGÈNE.....	35
Historique.....	35
Etat naturel.....	35
Propriétés.....	35
Préparation de l'oxygène.....	37
Extraction de l'oxygène de l'air.	41
OZONE.....	43
Historique.....	43
Propriétés.....	43
Préparation de l'ozone.....	44
Présence de l'ozone dans l'air.	45
HYDROGÈNE.....	45
Historique.....	45
État naturel.....	45
Propriétés physiques.....	46
Action de l'hydrog. sur l'oxyg.	47
Préparation de l'hydrogène...	50
Usages de l'hydrogène	53
COMBINAISONS DE L'HYDROGÈNE AVEC L'OXYGÈNE...	53
EAU.....	53
Analyse et synthèse de l'eau..	54
Eau solide.....	58
Eau liquide.....	59
Eau à l'état de vapeur.....	59
Propriétés chimiques de l'eau.	60
État de l'eau dans la nature..	62
Stalactites, incrustations et dépôts dans les chaudières...	64
Air dissous dans l'eau.....	65
Lois de la solubilité des gaz..	65
Distillation de l'eau.....	67
Appareils distillatoires.....	67

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

	Pages
Essai de l'eau distillée	70
Usages	70
EAU OXYGÉNÉE	71
Propriétés	71
Préparation	72
Analyse	74
Usages	74
AZOTE	75
Propriétés	75
Préparation de l'azote	75
Applications	77
AIR ATMOSPHÉRIQUE	77
Historique	77
Composition	78
Analyse de l'air par le phosphore	80
Analyse de l'air par l'eudiomètre	81
Procédé de MM. Dumas et Boussingault	84
Dosage de l'eau contenue dans l'air	85
Détermination de l'acide carbonique contenu dans l'air	86
Existence d'un principe hydrogéné et carboné dans l'air	86
Composition de l'air	88
Analyse de l'air confiné	89
L'air atmosphérique est-il une combinaison ou un mélange ?	90
Propriétés de l'air. — Phénomènes de combustion dans l'air	91
COMBINAISONS DE L'AZOTE AVEC L'OXYGÈNE	96
ACIDE AZOTIQUE	97
Etat naturel	97
Acide anhydre	98
Acide hydraté	98
Action de l'acide azotique sur les métaux	100
Analyse	102
Préparation de l'acide azotique dans les laboratoires	103
Préparation de l'acide azotique en grand	104
Purification de l'acide azotique	106
Usages de l'acide azotique	107
ACIDE HYPOAZOTIQUE	107
Propriétés	108
Analyse	109
Préparation	109
ACIDE AZOTEUX	110
DEUTOXYDE D'AZOTE OU BIOXYDE D'AZOTE	110
Propriétés	110
Analyse	112
Préparation	112
Usages	113
PROTOXYDE D'AZOTE	113
Propriétés	113
Composition	115
Préparation	115
COMBINAISON DE L'AZOTE AVEC L'HYDROGÈNE	116
AMMONIAQUE	116
Historique	116
Etat naturel	116
Propriétés	117
Théorie de l'ammonium	121
Analyse	122
Préparation	123
Usages	125
CHLORE	125
Historique	125
Etat naturel	125
Propriétés	125
Préparation du chlore	129
Usages du chlore	132
COMBINAISONS DU CHLORE AVEC L'OXYGÈNE	132
ACIDE CHLORIQUE	132
Propriétés	133
Analyse	133
Préparation	134
ACIDE PERCHLORIQUE	134
Propriétés	134
Composition	135
Préparation	135
Usages	136
ACIDE HYPOCHLORIQUE	136
Propriétés	136
Analyse	137
Préparation	137
ACIDE HYPOCHLOREUX	138
Propriétés	138
Composition	139
Préparation	139
Usages	140
COMBINAISON DU CHLORE AVEC L'HYDROGÈNE	140
HYDRACIDES	140
Action des hydracides sur les bases	141
ACIDE CHLORHYDRIQUE	144
Historique	144
Etat naturel	144
Propriétés	144
Synthèse et analyse	145
Préparation de l'acide chlorhydrique	147
Acide chlorhydrique en dissolution dans l'eau	148

	Pages
Usages de l'acide chlorhydrique	151
CHLORURE D'AZOTE	151
Propriétés	151
Préparation	152
EAU RÉGALE	152
BROME	153
Historique. Etat naturel	153
Propriétés	153
Préparation du brôme	154
Usages	155
COMPOSÉS OXYGÉNÉS DU BROME	155
ACIDE BROMHYDRIQUE	155
Propriétés	155
Analyse	156
Préparation	156
IODE	157
Historique. Etat naturel	157
Propriétés	158
Préparation de l'iode	160
Usages de l'iode	160
Essai de l'iode	161
COMPOSÉS OXYGÉNÉS DE L'IODE	161
ACIDE IODHYDRIQUE	161
Propriétés	161
Analyse	161
Préparation	162
IODURE D'AZOTE	162
Préparation	162
FLUOR	163
ACIDE FLUORHYDRIQUE	163
Propriétés	163
Analyse	164
Préparation	165
SOUFRE	166
État naturel	166
Propriétés	166
Extraction du soufre	170
Usages du soufre	171
COMBINAISONS DU SOUFRE AVEC L'OXYGÈNE	172
ACIDE SULFUREUX	172
Historique	172
Propriétés de l'acide sulfureux gazeux	172
Propriétés de l'acide sulfureux liquide	175
Composition de l'acide sulfureux	176
Préparation de l'acide sulfureux gazeux	176
Préparation de l'acide sulfureux liquide	178
Préparation de l'acide sulfureux en dissolution dans l'eau	178
Usages	179
ACIDE SULFURIQUE	179
ACIDE SULFURIQUE ANHYDRE	179
Préparation de l'acide sulfurique anhydre	180
ACIDE SULFURIQUE DE NORDHAUSEN	181
Propriétés	181
Préparation	181
ACIDE SULFURIQUE MONOHYDRATÉ	183
Historique	183
Etat naturel	183
Propriétés	183
Action de l'eau sur l'acide sulfurique monohydraté	185
Composition	186
Fabrication de l'acide sulfurique	187
Purification de l'acide sulfurique	194
Usages de l'acide sulfurique	195
ACIDE HYPOSULFUREUX	195
ACIDE HYDROSULFUREUX	196
COMBINAIS. DU SOUFRE AVEC L'HYDROGÈNE	196
ACIDE SULFHYDRIQUE	196
Historique	196
Etat naturel	197
Propriétés	197
Analyse	200
Préparation	201
Usages	202
BISULFURE D'HYDROGÈNE	203
COMBINAIS. DU SOUFRE AVEC LE CHLORE	203
SÉLÉNIUM	204
Propriétés	204
Préparation	205
TELLURE	205
PHOSPHORE	206
État naturel	206
Historique	206
Propriétés	206
Phosphore rouge	208
Préparation du phosphore ordinaire	209
Préparation du phosphore rouge	211
Usages du phosphore	212
COMBINAISONS DU PHOSPHORE AVEC L'OXYGÈNE	213
ACIDE PHOSPHORIQUE ANHYDRE	213
Propriétés	213
Préparation	214
Action de l'eau et de la chaleur sur l'acide phosphorique	215
ACIDE MÉTAPHOSPHORIQUE	218
Propriétés	218
Préparation	218
ACIDE PYROPHOSPHORIQUE	218
Propriétés	218
Préparation	218

	Pages
ACIDE PHOSPHORIQUE TRIHYDRATÉ	218
Propriétés	218
Composition	219
Préparation	219
ACIDE PHOSPHOREUX ANHYDRE	220
ACIDE PHOSPHOREUX HYDRATÉ	220
Propriétés	220
Composition	221
Préparation	221
ACIDE HYPOPHOSPHOREUX	222
Propriétés	222
Préparation	222
COMBINAISONS DU PHOSPHORE AVEC L'HYDROGÈNE	223
PHOSPHURE D'HYDROGÈNE LIQUIDE	224
Propriétés	224
Préparation	224
PHOSPHURE D'HYDROGÈNE SOLIDE	225
Propriétés	225
Préparation	225
PHOSPHURE D'HYDROGÈNE GAZEUX (HYDROGÈNE PHOSPHORÉ)	225
Composition	226
Préparation	227
COMBINAISONS DU PHOSPHORE AVEC LE CHLORE	228
PROTOCHLORURE DE PHOSPHORE	229
Préparation	229
PERCHLORURE DE PHOSPHORE	230
Préparation	231
ARSENIC	231
État naturel	231
Propriétés	231
Préparation	232
Usages	232
COMBINAISONS DE L'ARSENIC AVEC L'OXYGÈNE	232
ACIDE ARSÉNIEUX	232
Propriétés	232
Composition	234
Préparation	235
Usages	235
ACIDE ARSÉNIQUE	235
Propriétés	235
Composition	236
Préparation	236
Usages	236
HYDROGÈNE ARSÉNIÉ OU ARSÉNIQUÉ	237
Propriétés	237
Analyse	238
Préparation	238
CHLORURE D'ARSENIC	239
COMBINAISONS DE L'ARSENIC AVEC LE SOUFRE	239
BISULFURE D'ARSENIC (RÉALGAR)	239
TRISULFURE D'ARSENIC (ORPIMENT)	240
Préparation	240
Usages	240
RECHERCHE DE L'ACIDE ARSENIEUX DANS LES CAS D'EMPOISONNEMENT	241
Appareil de Marsh	243
CARBONE	247
Propriétés du carbone	247
CHARBONS NATURELS	249
DIAMANT	249
GRAPHITE OU PLOMBAGINE. — MINE DE PLOMB	252
ANTHRACITE	253
HOUILLE. — LIGNITES	253
CHARBONS ARTIFICIELS	254
NOIR DE FUMÉE	254
CHARBON MÉTALLIQUE. — CHARBON DES CORNUES	255
COKE	255
CHARBON DE BOIS	256
Carbonisation en meules	257
Propriétés générales du charbon de bois	259
NOIR ANIMAL	261
Fabrication du noir animal	261
CHARBON DE SUCRE	262
COMBINAISONS DU CARBONE AVEC L'OXYGÈNE	262
OXYDE DE CARBONE	262
Propriétés	262
Analyse	264
Préparation	264
Usages	266
ACIDE CARBONIQUE	267
Historique	267
État naturel	267
ACIDE CARBONIQUE GAZEUX	267
Préparation	271
ACIDE CARBONIQUE LIQUIDE	272
Propriétés	274
ACIDE CARBONIQUE SOLIDE	274
Composition de l'acide carbonique	275
Usages	277
COMBINAISONS DU CARBONE AVEC L'HYDROGÈNE	277
HYDROGÈNE PROTOCARBONÉ (GAZ DES MARAIS)	278
État naturel	278
Propriétés	279
Composition	279
Préparation	280
HYDROGÈNE BICARBONÉ (GAZ OLÉFIANT)	281
Propriétés	281
Analyse	282

	Pages
Préparation	283
GAZ DE L'ÉCLAIRAGE	284
Fabrication du gaz	285
Distillation de la houille	285
Épuration physique	285
Épuration chimique	285
Applications	286
COMBINAISONS DU CARBONE AVEC LE CHLORE	286
SULFURE DE CARBONE	287
Analyse	289
Préparation	290
Usages	291
CYANOGÈNE	291
Historique	291
Propriétés	292
Analyse	293
Préparation	294
COMBINAISONS DU CYANOGÈNE AVEC L'OXYGÈNE	296
COMBINAISON DU CYANOGÈNE AVEC L'HYDROGÈNE	296
ACIDE CYANHYDRIQUE	297
Historique	297
Propriétés	297
Composition	299
Préparation	299
Usages	301
COMBINAISONS DU CYANOGÈNE AVEC LE CHLORE	301
BORE	301
Historique	301
Bore amorphe	302
Préparation	302
Bore adamantin	302
Bore graphitoïde	303
Préparation	303
ACIDE BORIQUE	304
Propriétés	304
Composition	306
Etat naturel. Préparation	306
Usages	307
CHLORURE DE BORE	307
Préparation	307
FLUORURE DE BORE	307
Préparation	308
SULFURE DE BORE	308
SILICIUM	309
Silicium amorphe	309
Silicium graphitoïde	310
Silicium cristallisé	310
COMBINAISONS DU SILICIUM AVEC L'OXYGÈNE	311
ACIDE SILICIQUE OU SILICE	311
État naturel	311
Propriétés	311
Préparation	312
Composition	313
Usages	314
SESQUIOXYDE DE SILICIUM	315
PROTOXYDE DE SILICIUM	315
COMBINAISON DU SILICIUM AVEC L'HYDROGÈNE	315
SILICIURE D'HYDROGÈNE	315
CHLORURE DE SILICIUM	316
FLUORURE DE SILICIUM	317
Propriétés	317
Préparation	317
ACIDE HYDROFLUOSILICIQUE	318
Propriétés	318
Préparation	319
Composition	319
SULFURE DE SILICIUM	319
CLASSIFICATION DES MÉTALLOIDES EN FAMILLES NATURELLES	320
Hydrogène	320
PREMIÈRE FAMILLE. — Chlore, brome, iode, fluor	321
DEUXIÈME FAMILLE. — Oxygène, soufre, sélénium, tellure	322
TROISIÈME FAMILLE. — Azote, phosphore, arsenic	323
QUATRIÈME FAMILLE. — Carbone, bore, silicium	325

FIN DE LA TABLE DU TOME PREMIER.

PARIS. — IMPRIMERIE DE E. MARTINET, RUE MIGNON, 2

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS


1030021187