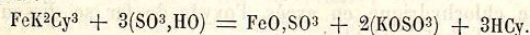


Ce procédé permet de calculer avec précision le degré de concentration de l'acide cyanhydrique, et sert quelquefois à préparer l'*acide prussique médicinal*; mais le plus souvent on l'obtient en distillant un mélange de 18 parties de cyanoferrure de potassium, 9 parties d'acide sulfurique et 12 parties 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 :



L'acide cyanhydrique anhydre s'obtient en décomposant le cyanure de mercure par l'acide chlorhydrique fumant ou légèrement étendu d'eau; il se forme de l'acide cyanhydrique et du chlorure de mercure :  $\text{HgCy} + \text{HCl} = \text{HgCl} + \text{HCy}$ .

On introduit dans un ballon de verre A (*fig. 114*) 100 grammes

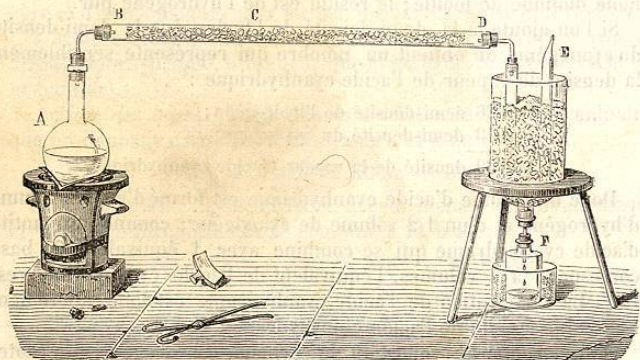


Fig. 114.

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.

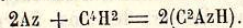
Le marbre, sur lequel l'acide cyanhydrique est sans action, est destiné à retenir les vapeurs d'acide chlorhydrique qui sont entraînées, et le chlorure de calcium dessèche l'acide cyanhydrique.

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 :



**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 CYANOGENÈME 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  $\text{CyCl}$ ;  
Le chlorure solide.....  $\text{Cy}^3\text{Cl}^3$ .

Le chlorure de cyanogène gazeux se produit dans l'action du chlore sur l'acide cyanhydrique étendu et refroidi (Berthelot), 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  $+12^\circ$  et se solidifie à  $-7^\circ$ .

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  $142^\circ$ .

Le cyanogène se combine aussi avec le brome et l'iode.

L'iodeure de cyanogène  $\text{CyI}$  se prépare facilement en chauffant légèrement un mélange de 1 partie de cyanure de mercure et de 2 parties d'iode. L'iodeure 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

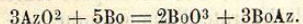
Wöhler, on connaît le bore sous trois états : l'état amorphe, l'état graphitoïde, et l'état cristallisé ou adamantin; ce qui contribue à rapprocher cette substance du carbone.

**Bore amorphe.** — Ce corps est pulvérulent, de couleur verdâtre, plus pesant que l'eau, sans odeur ni saveur, complètement 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 brome 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 :



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 cavernuse 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 complètement du graphite.

Le bore octaédrique et le bore graphitoïde ont été découverts par MM. H. Deville et Wöhler.

**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.

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.  $\text{BoO}^3$ .

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  $\text{BoO}^3, 3\text{HO}$ .

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  $100^\circ$ , tandis qu'il faut pour cela 35 parties d'eau à  $10^\circ$ . 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 se 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 aluminat de magnésie cristallisé en octaèdres réguliers ( $\text{MgO}, \text{Al}^2\text{O}^3$ ), identique par toutes ses propriétés physiques et chimiques au spinelle naturel.

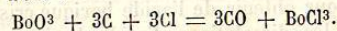
Ebelmen a obtenu par la même méthode des cristaux d'aluminat de manganèse  $\text{MnO}, \text{Al}^2\text{O}^3$ , d'aluminates de cobalt et de glucine. Ce dernier composé ( $\text{Gl}^2\text{O}^3, \text{Al}^2\text{O}^3$ ) est identique à la *cymophane cristallisée* naturelle.

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 :



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  $\text{BoS}^3$  (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  $\text{BoO}^3$ , 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
$\text{O}^3 = 24$
$\text{BoO}^3 = 34,89$

Cette quantité d'acide borique se combine avec 2 équivalents de soude pour former le borax ( $2\text{BoO}^3, \text{NaO}$ ).

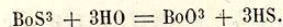
**État naturel. — Préparation.** — Autrefois, on retirait l'acide borique du borax de l'Inde; on l'extraît aujourd'hui directement de la Toscane et l'on fabrique avec lui le borax. Le sol d'une partie de la Toscane est très-fissuré, et de ces crevasses s'échappent constamment des jets de gaz et de vapeurs (*suffioni*) dont la température est d'environ  $100^\circ$ , 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 liquides 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 :



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 globe vitreux qui se détache de temps en temps, à mesure de la combustion de la bougie.

**Chlorure de bore.  $\text{BoCl}^3$ .**

Équiv. = 117,39.

Liquide incolore, très-mobile, dont la densité est 1,35; il bout à  $+17^\circ$ ; l'eau le décompose :  $\text{BoCl}^3 + 3\text{HO} = \text{BoO}^3 + 3\text{HCl}$ .

**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.  $\text{BoFl}^3$ .**

Équiv. = 67,89.

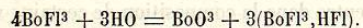
Le fluorure de bore a été découvert en 1810 par Gay-Lussac et Thenard : ce composé est gazeux, incolore, d'une odeur suffocante. Il n'exerce aucune action sur le verre; sa densité est 2,3124 (M. Dumas).

Le fluorure de bore est un des gaz les plus avides d'humidité que

l'on connait; 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 fluorure de bore des fumées blanches très-visibles : aussi l'emploie-t-on souvent pour reconnaître si un gaz est complètement 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  $\text{BoFl}^3, 3\text{HO}$ . Si on ajoute de l'eau, ce composé se détruit et donne de l'acide borique qui se dépose et de l'acide hydrofluoborique :



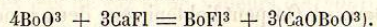
Ce dernier acide forme avec les bases des fluoborates  $\text{BoFl}^3, \text{MFl}$ .

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 :



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 :



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. $\text{BoS}^3$ .

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 :  $\text{BoS}^3 + 6\text{HO} = \text{BoO}^3, 3\text{HO} + 3\text{HS}$ .

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.

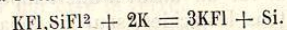
Ce corps peut être préparé à l'état amorphe, à l'état de graphite et à l'état cristallisé; il se rapproche complètement, sous ce rapport, du carbone et du bore.

Le silicium amorphe, entrevu par Gay-Lussac et Thenard, a été découvert par Berzelius, en 1808.

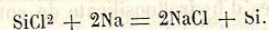
Le silicium cristallisé a été obtenu par M. H. Sainte-Claire Deville.

**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 :



On peut encore préparer le silicium amorphe en faisant passer un courant de chlorure de silicium sur du sodium chauffé :



(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 attaquant.

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  $\text{SiCl}^2$ .

Chauffé avec du sel marin, à une température assez élevée pour

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.  $\text{SiO}_2$ .

Équiv. = 30.

**État naturel.** — La silice est un des corps les plus répandus dans la nature.

À 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.

La 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  $3\text{SiO}_2, 2\text{HO}$ .

Ce composé, chauffé à 120°, perd de l'eau, et donne un second hydrate,  $3\text{SiO}_2, \text{HO}$ .

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  $\text{SiO}_2, \text{HO}$  (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.

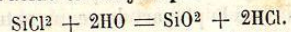
Si, au lieu de verser l'acide chlorhydrique dans la solution du silicate alcalin, on avait versé le silicate très-étendu dans un excès d'acide chlorhydrique dilué, il ne se serait formé aucun précipité de silice; celle-ci serait restée en dissolution dans la liqueur acide. La silice existe donc à un 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 complètement 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:



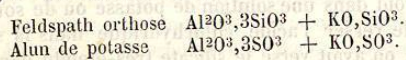
On a trouvé ainsi que 100 parties de silice contiennent:

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  $\text{SiO}^2$ , afin que les feldspaths, minéraux d'une grande importance, aient une composition analogue à celle des aluns; on a en effet:



Mais en adoptant pour la formule de la silice  $\text{SiO}^3$ , il en résulte que le chlorure de silicium sera représenté par  $\text{SiCl}^3$ , 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  $\text{SiCl}^2$ , car elle correspond à 2 vol. de vapeur. A ce point de vue, la formule  $\text{SiO}^2$  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  $\text{MFl}, \text{SnFl}^2$ , il convient donc de représenter les fluosilicates de cette façon:  $\text{MFl}, \text{SiFl}^2$ .

Enfin lorsqu'on traite le silicium par l'acide chlorhydrique, on obtient un composé  $\text{Si}^2\text{HCl}^3$  tout à fait analogue au chloroforme  $\text{C}^2\text{HCl}^3$ ; l'acide silicique doit donc avoir une formule analogue à celle de l'acide carbonique  $\text{CO}^2$ .

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  $\text{SiO}^3$ , on avait pour l'équivalent du silicium:

$$\frac{x}{24} = \frac{46,67}{53,33} \quad x = 21.$$

Mais en adoptant pour la formule de la silice  $\text{SiO}^2$ , on a pour cet équivalent:

$$\frac{x}{16} = \frac{46,67}{53,33} \quad x = 14.$$

**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.**  $\text{Si}^2\text{HO}^1$  ou  $\text{Si}^2\text{O}^3, \text{HO}$ .

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 sesquiodure de silicium,  $\text{Si}^2\text{I}^3$ .

**Protoxyde de silicium.**  $\text{Si}^2\text{HO}^3$  ou  $\text{Si}^2\text{O}^2, \text{HO}$ .

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  $\text{Si}^2\text{HCl}^3$ , dont nous avons donné plus haut le mode de formation:



#### COMBINAISON DU SILICIUM AVEC L'HYDROGÈNE.

**Siliciure d'hydrogène.**  $\text{Si}^2\text{H}^2$ .

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