

## CHAPITRE VIII

SULFURES DE CARBONE. — CHLORURES DE CARBONE.  
CYANOGENÈ ET SES COMPOSÉS.

### BISULFURE DE CARBONE.

Équivalent  $C^2S^4 = 76$ . Poids atomique  $CS^2 = 76$ .

**474. Préparation.** — Le bisulfure de carbone, appelé aussi *acide sulfocarbonique*, découvert en 1796 par Lampadius, s'obtient par la combinaison directe du soufre et du charbon.

1° Dans les *laboratoires*, on emploie, pour faire cette préparation, une

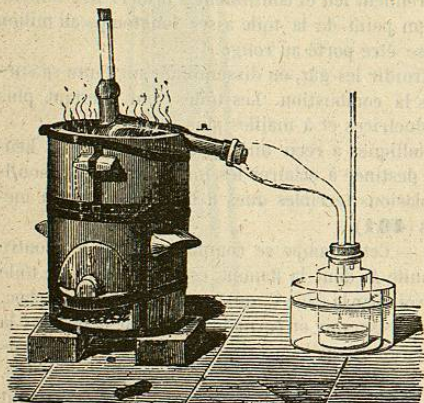


Fig. 248. — Préparation du sulfure de carbone dans les laboratoires.

cornue de grès tubulée; dans la tubulure pénètre un tube de porcelaine; on remplit la cornue de braise concassée, et l'on chauffe au rouge dans un fourneau à réverbère (fig. 248). L'extrémité supérieure du tube de porcelaine est fermée à l'aide d'un bouchon, qu'on peut ôter ou remettre à volonté; l'extrémité du tube latéral de la cornue est munie d'une allonge recourbée, qui pénètre dans un récipient refroidi et contenant de l'eau. Quand la cornue est portée au rouge, on introduit un morceau de soufre par l'extrémité supérieure et l'on rebouche: le soufre fond, coule vers la partie chaude et, se vaporisant, rencontre le charbon incandescent, avec lequel il forme du bisulfure de carbone, qui se condense dans l'allonge et se réunit sous l'eau du flacon. Il se dégage, par le tube du récipient, des gaz étrangers, provenant de l'action du soufre sur l'hydrogène du charbon et sur l'eau du bouchon.

2° Dans l'*industrie*, le charbon remplit un cylindre vertical A en fonte (fig. 249); une tubulure inférieure permet d'introduire peu à peu le soufre. La tubulure supérieure communique avec un premier réservoir B, où le soufre entraîné vient se déposer. Le bisulfure de carbone va se condenser dans le récipient refroidi, formé de trois vases cylindri-

ques C, D, E, superposés et entourés d'eau froide. Le liquide condensé s'écoule par un robinet *r*, placé au bas de l'appareil, et est reçu dans des vases en zinc où on le conserve sous l'eau; les gaz non condensés s'échappent par le tube supérieur *h*.

ques C, D, E, superposés et entourés d'eau froide. Le liquide condensé s'écoule par un robinet *r*, placé au bas de l'appareil, et est reçu dans des vases en zinc où on le conserve sous l'eau; les gaz non condensés s'échappent par le tube supérieur *h*.

Le bisulfure de carbone, ainsi préparé, n'est pas pur: il est coloré en jaune par du soufre qu'il tient en dissolution. Pour l'avoir pur, on le

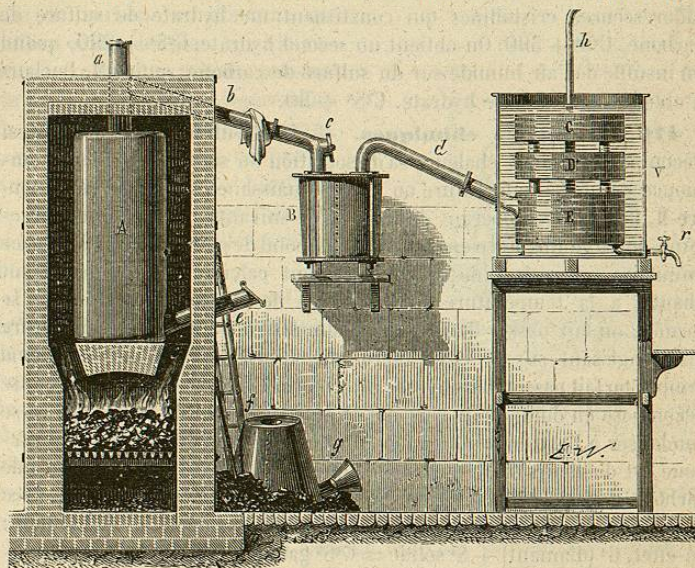


Fig. 249. — Préparation industrielle du sulfure de carbone.

sépare de l'eau sous laquelle il s'est réuni; on achève de le dessécher en le mettant en contact avec du chlorure de calcium fondu, puis on le distille au bain-marie.

**475. Propriétés physiques.** — Le bisulfure de carbone est un liquide incolore, très mobile, d'une odeur agréable quand il est pur. Sa densité est 1,295.

Il bout à 45°. La densité de sa vapeur est 2,645 et correspond à 2 vol.

Il se vaporise très rapidement à l'air, en produisant un froid intense. L'abaissement de température peut aller jusqu'à -60°, quand on active l'évaporation à l'aide de la machine pneumatique.

Il a été solidifié à -116° et fond à -110° (MM. Wroblewski, Olszewski); aussi peut-on s'en servir pour construire des thermomètres destinés à indiquer les basses températures.

Le bisulfure de carbone dissout beaucoup de soufre, surtout à chaud; le soufre se dépose en cristaux (216) par le refroidissement de la liqueur. Le bisulfure de carbone dissout l'iode et le phosphore ordinaire

à froid. Ces corps peuvent ensuite se déposer sous forme de cristaux par l'évaporation lente du liquide. Il dissout aussi le caoutchouc et les matières grasses.

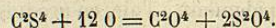
Un litre d'eau dissout, à la température de 0°, 2<sup>fr</sup>,04 de sulfure de carbone. La solubilité diminue à mesure que la température s'élève.

Le bisulfure de carbone, filtré à l'air humide, laisse sur le filtre des efflorescences cristallines qui constituent un hydrate de sulfure de carbone,  $C^2S^4 + 5HO$ . On obtient un second hydrate,  $C^2S^4 + 2HO$ , quand on insuffle de l'air humide sur du sulfure de carbone; enfin, M. Duclaux a obtenu un troisième hydrate,  $C^2S^4 + HO$ .

**476. Propriétés chimiques.** — Le bisulfure de carbone est décomposable par la chaleur; sa dissociation en soufre et carbone commence déjà à la température où il prend naissance, ainsi que l'a démontré M. Berthelot en opérant de la manière suivante: Un tube de porcelaine de large diamètre en contient un second de petit diamètre; l'espace annulaire est rempli de coke récemment calciné. L'ensemble étant chauffé à la température où le sulfure de carbone commence à se former, on fait passer dans l'espace annulaire de la vapeur de soufre qui, réagissant sur le coke, donne du sulfure de carbone; en même temps l'on fait passer dans le tube intérieur du sulfure de carbone, qui se décompose en donnant du carbone, qui se dépose, et du soufre qui va se condenser à l'extrémité des tubes. La combinaison du soufre et du carbone est d'ailleurs limitée aussi bien que la décomposition du sulfure de carbone dans le tube intérieur. Le sulfure de carbone est formé avec absorption de chaleur à partir des éléments considérés à l'état solide: en effet,  $C^2$  (diamant) +  $S^4$  solide =  $C^2S^4$  gaz: — 21c,1; mais sa formation est accompagnée d'un dégagement de chaleur en partant du soufre et du carbone gazeux, 12 gr. de carbone diamant absorbant 42c pour passer à l'état de carbone gazeux.

Il se décompose très lentement sous l'influence des rayons solaires (M. Sidot) en donnant du protosulfure (**479**) rouge brun  $C^2S^4 = C^2S^2 + S^2$ .

Il est combustible et brûle au contact de l'air et d'une bougie, avec une flamme bleue, en donnant de l'acide sulfureux et de l'acide carbonique, avec dégagement de 253c,5.



La vapeur de bisulfure de carbone produit, avec l'oxygène ou l'air, des mélanges qui, à l'approche d'une flamme, détonent avec violence: aussi ne faut-il manier ce liquide qu'avec de grandes précautions et en ayant soin d'opérer loin de toute flamme.

Un courant de bioxyde d'azote produit en A (fig. 250), passant dans une éprouvette à pied C, pleine de ponce humectée de sulfure de carbone, brûle en E avec une flamme éblouissante.

Le chlore donne, avec le bisulfure de carbone, au rouge sombre, du chlorure de soufre et du chlorure de carbone:  $C^2S^4 + 8Cl = C^2Cl^4 + 2S^2Cl^2$ .

L'hydrogène dégagé dans l'action du zinc sur l'eau acidulée par l'acide sulfurique, en présence du sulfure de carbone donne de l'acide sulfhydrique et un corps cristallisé  $C^2H^2S^2$ , volatil vers 150°. (M. A. Girard.)

Les métaux décomposent le bisulfure de carbone en donnant un sulfure et du charbon. Ainsi la vapeur de sulfure de carbone, passant sur de la poudre de zinc légèrement chauffée, se décompose en donnant avec incandescence du sulfure de zinc et du charbon. Le bisulfure de carbone donne, avec l'ammoniaque, de l'acide sulfo-cyanhydrique.

Le bisulfure de carbone est un agent de sulfuration énergique; M. Fremy, en faisant passer des vapeurs de sulfure de carbone sur des oxydes chauffés au rouge, a obtenu plusieurs sulfures cristallisés, analogues à ceux que l'on trouve dans la nature; il se dégage de l'oxyde de carbone ou de l'acide carbonique.

Les vapeurs du bisulfure de carbone exercent souvent une influence nuisible sur la santé; elles produisent des maux de tête et des nausées, puis un affaiblissement de l'intelligence et des forces musculaires. Les vapeurs de sulfure de carbone, de même que sa dissolution aqueuse, arrêtent les fermentations.

**SULFOCARBONATES.** — Le bisulfure de carbone  $C^2S^4$  correspond à l'acide carbonique  $C^2O^4$ . Cette analogie n'existe pas seulement dans la composition, elle se montre également dans les propriétés; ce corps joue le rôle d'acide vis-à-vis des sulfures alcalins: de là le nom d'acide *sulfocarbonique* qu'on lui donne souvent; on obtient des *sulfocarbonates* analogues aux carbonates.

Ex.: Sulfocarbonate de sulfure de potassium  $2KS, C^2S^4$  correspondant à  $2K^2O, C^2O^4$   
 — — — de sodium  $2NaS, C^2S^4$  — — —  $2Na^2O, C^2O^4$ .

**477. Composition.** — Le bisulfure de carbone est formé de 1 vol. de vapeur de soufre et de 1/2 vol. de vapeur de carbone; c'est ce que prouve l'analyse, et ce qu'on vérifie par la considération des densités:

Si à la densité de vapeur du soufre . . . . .	2,22
On ajoute la demi-densité admise pour la vapeur de carbone . . . . .	0,414
On obtient la densité de vapeur du sulfure de carbone . . . . .	2,634

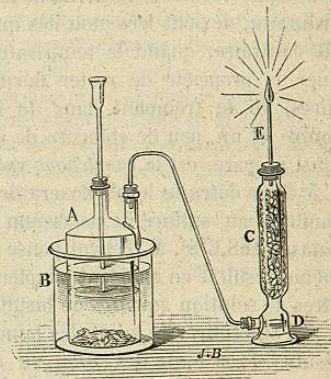


Fig. 250. — Flamme de la vapeur de sulfure de carbone entraînée par du bioxyde d'azote.

**478. Applications.** — Le bisulfure de carbone est préparé industriellement pour plusieurs applications importantes :

1° Pour débarrasser le phosphore rouge du phosphore ordinaire ; cette séparation repose sur ce que le phosphore ordinaire est soluble dans le sulfure de carbone, tandis que le phosphore rouge y est insoluble.

2° Pour vulcaniser le caoutchouc : ce corps, flexible à la température ordinaire, devient très mou dès que la température s'élève ; il durcit, au contraire, quand la température s'abaisse : on peut lui communiquer la propriété de rester flexible, même aux plus basses températures, en le trempant dans du bisulfure de carbone contenant du soufre et un peu de chlorure de soufre en dissolution. Le caoutchouc, ainsi préparé, est le *caoutchouc vulcanisé*.

3° Pour détruire le phylloxera de la vigne, on l'emploie soit seul, soit combiné au sulfure de potassium et constituant le sulfocarbonate de potasse  $2\text{KS}, \text{C}^2\text{S}^4$ . M. Péligot pense qu'on arriverait économiquement au même résultat en arrosant simplement les ceps de vigne avec quelques litres de solution aqueuse de bisulfure de carbone.

4° Pour retirer le suint des laines et extraire les corps gras, soit des résidus de la fonte des suifs, ou de l'extraction des huiles d'olive, ou des graisses, soit des chiffons gras qui ont servi au nettoyage dans les filatures ou sur les locomotives, etc. Les corps gras ainsi obtenus sont employés à faire du savon ou des bougies.

**479. Protosulfure de carbone,  $\text{C}^2\text{S}^2$ .** — C'est une poudre rouge marron, sans odeur ni saveur. Il résulte de la décomposition du bisulfure de carbone par la lumière solaire (475). Sa densité est de 1,66. Il est insoluble dans l'eau, l'alcool, l'essence de térébenthine et la benzine. Il se dissout en faible quantité dans le bisulfure de carbone et dans l'éther à l'ébullition ; il se décompose à  $200^\circ$  en soufre qui distille et en charbon qui reste. Chauffé avec du soufre en excès, il reproduit le bisulfure de carbone. (M. Sidot).

**480. Oxysulfure de carbone ( $\text{C}^2\text{O}^2\text{S}^2 - \text{COS}$ ).** — M. Than l'a obtenu en faisant réagir, dans un vase maintenu à  $0^\circ$ , du sulfocyanure de potassium sur de l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau. Il se dégage de l'oxysulfure de carbone, on le recueille sur le mercure.

Il s'en forme une petite quantité par combinaison directe, quand des vapeurs de soufre en excès passent avec de l'oxyde de carbone dans un tube de porcelaine chauffé au rouge faible.  $\text{C}^2\text{O}^2 + \text{S}^2 \text{ gaz} = \text{C}^2\text{O}^2\text{S}^2 + 3\text{c}, 6$ .

C'est un gaz incolore dont la densité est 2,105 ; il brûle avec une flamme pâle en donnant de l'acide sulfureux et de l'acide carbonique. L'eau en absorbe son volume et prend une saveur sucrée, puis sulfureuse, qui rappelle celle des eaux minérales naturelles. Cette dissolution s'altère lentement et dégage de l'acide sulfhydrique.

Il se combine directement avec l'ammoniaque, en donnant  $\text{C}^2\text{O}^2\text{S}^2, 2\text{AzH}^3$ .

### CHLORURES DE CARBONE.

Le chlore ne se combine pas directement avec le carbone. Nous n'étudierons ici que les carbures  $\text{C}^2\text{Cl}^2, \text{C}^4\text{Cl}^4, \text{C}^4\text{Cl}^6$  et  $\text{C}^2\text{Cl}^4$ , qui correspondent aux carbures  $\text{C}^2\text{H}^2, \text{C}^4\text{H}^4, \text{C}^4\text{H}^6$  et  $\text{C}^2\text{H}^4$  dont nous avons donné les propriétés ;

**481. Protochlorure de carbone.** ( $\text{C}^2\text{Cl}^2$ , ou mieux  $\text{C}^1\text{Cl}^1$ ). — Ce corps, découvert en 1821 par Julin, est un polymère de  $\text{C}^2\text{Cl}^2$  ; il résulte de la décomposition du dichlorure de carbone passant dans un tube de porcelaine chauffé au rouge (484) :  $3\text{C}^2\text{Cl}^4 = \text{C}^1\text{Cl}^1 + 6\text{Cl}$ .

Il se produit quand on fait agir du perchlorure d'antimoine sur la benzine ou un courant de chlore sur de la benzine tenant de l'iode en dissolution.

**482. Propriétés.** — C'est un corps solide, cristallisé en aiguilles soyeuses, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, solubles dans la benzine. Il fond à  $226^\circ$  et bout vers  $250^\circ$ . La densité de sa vapeur est 10,0. Il se décompose, au rouge blanc, en carbone et en chlore ; il brûle dans la flamme d'une bougie avec une flamme bleu verdâtre.

Le potassium décompose sa vapeur avec production de chlorure de potassium et dépôt de charbon.

**483. Dichlorure de carbone.** ( $\text{C}^2\text{Cl}^4 = 4 \text{ vol.} - \text{C}^2\text{Cl}^4$ ). — Découvert par Faraday, il a été étudié par Regnault. Il résulte de l'action d'une dissolution alcoolique de potasse sur le corps  $\text{C}^2\text{HCl}^3$  (310. Remarque).

Il se produit par la décomposition du trichlorure de carbone dans un tube de porcelaine chauffé au rouge. Il prend également naissance dans l'action du zinc et de l'eau acidulée sur le trichlorure de carbone (486).

On le prépare ordinairement en faisant réagir le trichlorure de carbone sur le sulfhydrate de sulfure de potassium dissous dans l'alcool (486). On distille pour le séparer du soufre et du chlorure de potassium ; la liqueur alcoolique recueillie est étendue d'eau ; le dichlorure de carbone se sépare.

**484. Propriétés.** — C'est un liquide incolore, très mobile dont la densité à  $10^\circ$  est 1,612. Il bout vers  $120^\circ$ . La densité de sa vapeur est 5,8.

Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther et les huiles. Une température très élevée le décompose en chlore et protochlorure (481).

Il se combine au chlore sous l'influence des rayons solaires pour donner du trichlorure ( $\text{C}^2\text{Cl}^6$ ), et avec le brome pour donner du chlorobromure ( $\text{C}^2\text{Cl}^4\text{Br}^2$ ).

La potasse le transforme, à  $200^\circ$ , en oxalate de potasse, chlorure de potassium et hydrogène.

**485. Trichlorure de carbone** ( $\text{C}^4\text{Cl}^6 = 4 \text{ vol.} - \text{C}^2\text{Cl}^6$ ). — Ce corps a été découvert en 1821 par Faraday. Il se produit dans la décomposition du tétrachlorure par la chaleur, ainsi que nous le verrons (488).

On le prépare en faisant passer un courant de chlore dans la liqueur des Hollandais, ou chlorure d'éthylène  $\text{C}^2\text{H}^4\text{Cl}^2$  (310, 2°), exposée au soleil ou maintenue à la température de l'ébullition. Il se dégage de l'acide chlordrique, et, quand la réaction est terminée, on a des cristaux de trichlorure qu'on lave à l'eau et qu'on sèche dans le vide.

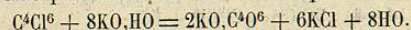
**486. Propriétés.** — Le trichlorure de carbone est solide, cristallisé en prismes droits à base rhombe, dont la densité est 2,0. Il a une odeur qui rappelle celle du camphre. Ses cristaux fondent à  $160^\circ$  et ils se volatilisent à  $182^\circ$ . Il est insoluble dans l'eau froide, soluble dans l'alcool et dans l'éther. La densité de sa vapeur est 8,16.

Chauffé au rouge vif dans un tube de porcelaine, il se dédouble en chlore et dichlore (483) :  $C^4Cl^6 = C^4Cl^4 + Cl^2$ .

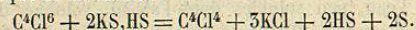
Le soufre, le phosphore, l'iode lui enlèvent à une température peu élevée, deux équivalents de chlore, et le ramènent à l'état de dichlore.

Au contact du zinc et de l'eau acidulée, il subit la même transformation. Les métaux au rouge lui prennent tout le chlore, avec dépôt de charbon.

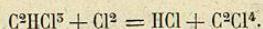
Chauffé en tube scellé avec une solution de potasse, il se décompose en donnant du chlorure de potassium et de l'oxalate de potasse :



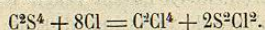
Chauffé avec une dissolution alcoolique de sulfhydrate de sulfure de potassium, il donne du dichlore de carbone, du chlorure de potassium, avec de l'acide sulfhydrique et du soufre :



**487. Tétrachlorure de carbone** ( $C^2Cl^4 = 4 \text{ vol.} - CCl^4$ ). — Ce corps a été découvert en 1839 par Regnault, en faisant passer un courant lent de chlore sec dans du chloroforme  $C^2HCl^3$  (310. 1°) exposé au soleil et légèrement chauffé :



On le prépare facilement en faisant arriver du chlore saturé de vapeur de sulfure de carbone dans un tube de porcelaine maintenu au rouge, et contenant des fragments de porcelaine destinés à rendre la température uniforme. Le chlore s'est saturé de sulfure de carbone en passant dans une cornue, qui contient ce sulfure, et est en communication avec le tube de porcelaine; il se forme du tétrachlorure de carbone et du chlorure de soufre :

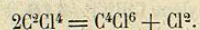


On les sépare par distillations fractionnées et on décompose les dernières traces de chlorure de soufre par une solution alcaline, on distille ensuite avec de la potasse solide.

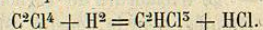
Un procédé plus avantageux consiste à faire passer un courant de chlore dans une dissolution d'iode dans le sulfure de carbone. Il se forme du chlorure d'iode qui décompose le sulfure de carbone en chlorure de carbone, chlorure de soufre et iode, de sorte qu'une quantité limitée d'iode peut servir à préparer des quantités illimitées de tétrachlorure de carbone. On sépare le tétrachlorure de carbone du chlorure de soufre par distillation fractionnée.

**488. Propriétés.** — Le tétrachlorure de carbone est un liquide incolore, d'une odeur éthérée agréable, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther. Sa densité à 0° est 1,63. Il bout à 79°. La densité de sa vapeur est 5,53.

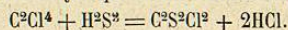
Chauffé au rouge dans un tube de porcelaine, il se décompose partiellement en chlore et trichlore de carbone :



L'hydrogène produit par l'action de l'amalgame de potassium sur l'eau, en contact avec le tétrachlorure de carbone, réduit celui-ci en donnant de l'acide chlorhydrique qui s'unit à la potasse, et du chloroforme  $C^2HCl^3$  :



L'acide sulfhydrique, en agissant au rouge faible sur le tétrachlorure de carbone, donne de l'acide chlorhydrique et du chlorosulfure de carbone :



Le brome, mêlé avec du tétrachlorure de carbone, et exposé au soleil, se combine en donnant un chlorobromure  $C^2Cl^4Br^2$ , solide, cristallisé en prismes droits à base rectangle, volatil à 100°, et décomposable vers 200° en brome et tétrachlorure de carbone.

**489 Bromure de carbone.** — On connaît deux bromures de carbone. Le *dibromure* de carbone ( $C^4Br^4 - C^2Br^4$ ) est solide; il cristallise en paillettes incolores; il est soluble dans l'alcool et l'éther, fusible à 50°, volatil à 100°.

Le *tribromure* de carbone ( $C^4Br^6 - C^2Br^6$ ) se présente sous forme de gros prismes droits à base rhombe qui, chauffés à 200°, se décomposent en brome et protobromure de carbone (M. Reboul).

**490. Oxychlorure de carbone** ( $C^2O^2Cl^2 - C\theta Cl^2$ ). — Ce gaz, appelé aussi *phosgène*, a été découvert par J. Davy; il se produit quand on expose aux rayons solaires des volumes égaux de chlore et d'oxyde de carbone; le mélange se décolore et se contracte de moitié.  $C^2O^2 + Cl^2 = C^2O^2Cl^2 + 18c,8$ . On l'obtient en faisant passer de l'oxyde de carbone saturé de vapeur de tétrachlorure de carbone dans un tube de verre plein de pierre ponce chauffé à 400°.

C'est un gaz incolore, d'une odeur suffocante. Sa densité est 3,45. Il se liquéfie par refroidissement.

Au contact de l'eau, il se décompose en donnant de l'acide carbonique et de l'acide chlorhydrique ( $C^2O^2Cl^2 + H^2O^2 = 2HCl + C^2O^4$ ). Au contact des alcalis, il donne un carbonate et un chlorure ( $4KO,HO + C^2O^2Cl^2 = 2KCl + 2K_2O,C^2O^4 + 4HO$ ).

### CYANOGENÈ.

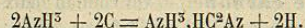
Équiv.  $C^2Az = Cy = 26$ . — 2 vol. Poids atomique  $C^2Az^2 = 52$ .

**491. Historique.** — Le cyanogène ( $\kappa\acute{\alpha}\nu\omicron\varsigma$ , bleu;  $\gamma\epsilon\nu\omega$ , j'engendre) est ainsi nommé parce qu'il fait partie essentielle du bleu de Prusse. Il a été isolé pour la première fois, en 1814, par Gay-Lussac, qui en montra les analogies avec le chlore, le brome et l'iode. Comme ces corps simples, le cyanogène forme un hydracide avec l'hydrogène; il forme avec les métaux des cyanures isomorphes des chlorures, bromures et iodures. Cette découverte de Gay-Lussac, une des plus remarquables de ce siècle, a eu une très grande influence sur le progrès de la chimie, en prouvant qu'un corps composé peut jouer le rôle d'un corps simple; cette propriété a été expliquée depuis, par la chaleur emmagasinée au moment de sa formation, et d'où résulte une réserve d'énergie qui le rend apte à se combiner directement avec les autres corps. (M. Berthelot.)

**492. Production.** — Le cyanogène n'existe pas à l'état de liberté. Sa production ayant lieu avec absorption de chaleur ( $C^2$  diamant +  $Az = C^2Az$  gaz — 37c,3), ce corps ne se forme pas par combinaison directe du carbone et de l'azote en dehors de toute énergie étrangère; il se forme quand le carbone et l'azote se trouvent à une température élevée, en présence d'un alcali ou d'un carbonate alcalin; ainsi, on obtient du cyanure de potassium,  $KC^2Az$ , en faisant passer un courant d'azote ou d'air sur des charbons imprégnés de potasse.

Il se forme du cyanure de baryum, quand un courant d'azote ou d'air passe sur un mélange de baryte et de charbon.

Il se produit du cyanhydrate d'ammoniaque, lorsqu'on fait passer du gaz ammoniac sur des charbons chauffés au rouge (Kuhlmann) :



On obtient de l'acide cyanhydrique par l'union directe de l'azote libre avec l'acétylène, à volumes égaux, sous l'influence d'une série d'étincelles électriques (499).

Le cyanogène est un des produits de la décomposition des matières organiques azotées (sang, muscles, cuir) par la potasse à haute température; c'est la source la plus ordinaire du cyanure de potassium.

**493. Préparation.** — Pour préparer le cyanogène on chauffe, dans une cornue de verre de 60° (fig. 251), 20 gr. de cyanure de mercure

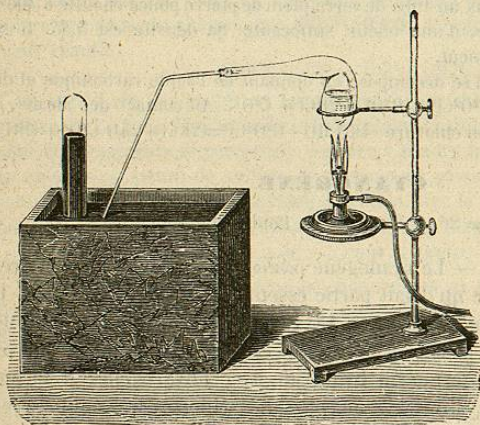
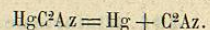


Fig. 251. — Préparation du cyanogène.

*bien sec*  $\text{HgCy}$  : ce corps se décompose (en dégageant 11c,7) en mercure qui se dépose dans le col de la cornue, et en cyanogène gazeux qu'on recueille sur la cuve à mercure :



Il reste dans la cornue une matière solide et brune qui a la même composition que le cyanogène, et qu'on appelle le *paracyanogène*.

La quantité de paracyanogène produite est très faible quand on chauffe rapidement la cornue au rouge, elle est au contraire très grande quand on décompose le cyanure de mercure à une température peu élevée.

**494. Propriétés physiques.** — Le cyanogène est un gaz incolore, d'une odeur vive et pénétrante.

Sa densité est 1,806; 1 litre de ce gaz pèse :  $1^{\text{er}}, 295 \times 1,806 = 2^{\text{e}}, 535$ .

Il se liquéfie sous la pression ordinaire à  $-20^{\circ}, 7$ , ou sous une pression de 2,7 atmosphères à  $+15^{\circ}$ . Pour faire l'expérience, on place du cyanure de mercure dans l'une des branches d'un tube épais recourbé (fig. 252), et après avoir fermé le tube on chauffe le cyanure en refroidissant l'autre extrémité.

Le cyanogène liquéfié a pour densité 0,86; il produit, en s'évaporant

à l'air libre, un froid susceptible de déterminer la solidification de la partie non vaporisée. Le cyanogène solidifié fond à  $-54^{\circ}$ .

Le cyanogène, maintenu longtemps en vase clos à une température de  $550^{\circ}$  (température du mercure en ébullition) ou de  $440^{\circ}$  (soufre bouillant), se transforme lentement en paracyanogène. Cette transformation est analogue à celle du phosphore ordinaire en phosphore rouge, et la transformation inverse, du paracyanogène solide en cyanogène gazeux, est semblable à celle du phosphore rouge en phosphore ordinaire.

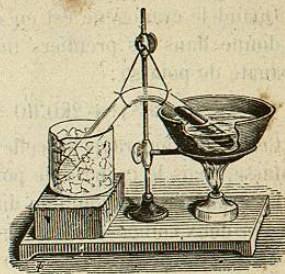
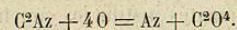


Fig. 252. — Liquéfaction du gaz cyanogène.

L'eau dissout 4 fois son volume de cyanogène à la température ordinaire; l'alcool en dissout 25 fois son volume; il est également soluble dans l'éther et dans l'essence de térébenthine.

**495. Propriétés chimiques.** — Le cyanogène est décomposé par une série d'étincelles, en carbone et azote. Il se décompose avec une violente détonation sous l'influence de l'explosion d'une petite cartouche de fulminate de mercure (M. Berthelot); il se produit de l'azote et du carbone amorphe avec dégagement de 37c,3 :  $\text{C}^2\text{Az} = \text{Az} + 2\text{C}$ .

*Oxygène.* — C'est un gaz combustible; il brûle avec une flamme pourpre violacé caractéristique, en se transformant en azote et acide carbonique avec dégagement de 131c.



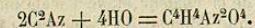
Il forme avec le double de son volume d'oxygène un mélange détonant.

*Hydrogène.* — Le cyanogène se combine très lentement avec l'hydrogène vers  $500^{\circ}$  ( $\text{C}^2\text{Az} + \text{H} = \text{C}^2\text{AzH}$  gaz :  $+7\text{c}, 8$ ) (M. Berthelot); il ne se combine directement avec aucun autre métalloïde, quoiqu'il puisse former avec la plupart d'entre eux des combinaisons définies.

*Métaux.* — Parmi les métaux, le potassium et le sodium se combinent énergiquement avec lui; si l'on chauffe du potassium dans une cloche courbe pleine de cyanogène, la combustion se fait avec chaleur et lumière ( $\text{C}^2\text{Az} + \text{K} = \text{C}^2\text{AzK}$  solide :  $+67\text{c}, 6$ ). Le zinc, le fer et le cadmium se combinent avec le cyanogène vers  $500^{\circ}$ .

Tous les autres métaux peuvent former indirectement des cyanures isomorphes des chlorures, bromures et iodures correspondants.

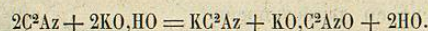
*Eau.* — Le cyanogène dissous dans l'eau se décompose partiellement; il fixe les éléments de l'eau et donne d'abord de l'oxamide :



Puis de l'oxalate d'ammoniaque<sup>1</sup> :  $2C^2Az + 8HO = 2AzH^4O, C^4O^6$ .

Cette fixation des éléments de l'eau sur le cyanogène se produit plus complètement en présence de l'acide chlorhydrique concentré.

Quand le cyanogène est en contact avec une dissolution de potasse, il donne dans les premiers moments du cyanure de potassium et du cyanate de potasse :



Cette réaction rappelle celle du chlore sur la dissolution étendue de potasse, mais le cyanate de potasse produit s'altère rapidement (499).

Le cyanogène se combine directement avec l'acide sulfhydrique pour former deux composés cristallisés :  $C^2Az, HS$  et  $C^2Az, 2HS$ .

**496. Composition.** — On introduit dans l'eudiomètre à mercure (fig. 253) 2 vol. de cyanogène et 5 vol. d'oxygène. L'étincelle, passant dans ce mélange, produirait une combustion incomplète avec formation d'acide azotique; pour avoir une combustion complète, il faut déterminer une plus grande élévation de température, en ajoutant un mélange détonant d'oxygène et d'hydrogène, obtenu par la décomposition de l'eau par la pile dans le petit appareil représenté par la figure 254.

Après le passage de l'étincelle, il reste encore 7 vol.; il n'y a donc pas eu de changement. Une dissolution de potasse, introduite dans l'eudiomètre, absorbe 4 vol. d'acide carbonique. Le phosphore absorbe 1 vol. d'oxygène, et il reste 2 vol. d'azote. Comme, d'ailleurs, 4 vol. d'acide carbonique contiennent 2 vol. de vapeur de carbone d'après l'hypothèse faite (441) sur la densité de vapeur du carbone, on en doit conclure que 2 vol. de cyanogène sont formés de 2 vol. de vapeur de carbone et de 2 vol. d'azote condensés en 2 vol.

La considération des densités justifie les conclusions précédentes.

En effet, si à la densité admise pour la vapeur du carbone. . .	0,8284
On ajoute la densité de vapeur de l'azote. . . . .	0,9720
On obtient la densité du cyanogène. . . . .	1,8004

Le cyanogène n'obéit pas à la loi de Gay-Lussac (28), si l'on admet la densité de vapeur de carbone 0,8284, que l'on a dû adopter (441) pour faire rentrer dans cette loi l'oxyde de carbone et l'acide carbonique.

**497. Applications.** — Le cyanogène libre n'a pas d'applications; combiné avec l'or, l'argent ou le potassium, il forme des cyanures utilisés dans la dorure, l'argenture et la photographie. Il fait partie du bleu de Prusse et d'autres cyanures doubles.

**498. Transformation isomérique. Paracyanogène.** — Ce corps, isomère du cyanogène, est une poudre brune, soluble dans l'acide

1. Réciproquement, l'oxalate d'ammoniaque donne sous l'influence de la chaleur de l'oxamide; sous l'influence de la chaleur et de l'acide phosphorique anhydre, l'oxamide et l'oxalate d'ammoniaque donnent du cyanogène (1792 et 1793).

sulfurique concentré, et que l'eau précipite de cette dissolution. Il se produit toujours dans la décomposition du cyanure de mercure par la chaleur. La production de paracyanogène est d'autant plus considérable que la température à laquelle se fait la décomposition du cyanure est

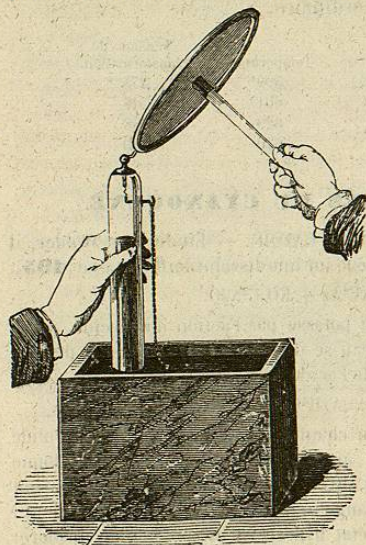


Fig. 253. — Analyse du cyanogène.

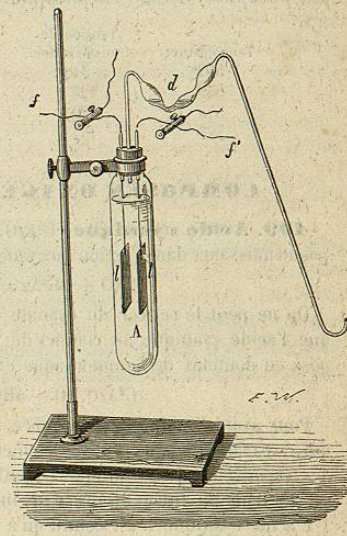


Fig. 254. — Production des gaz de la pile.

plus basse; elle est d'environ 12 p. 100 à 440°; elle est encore plus grande et peut s'élever à 40 p. 100 quand on opère en vase clos, de manière que le cyanogène mis en liberté exerce une forte pression. Le cyanure d'argent donne des résultats analogues.

Pour préparer du paracyanogène pur, on chauffe pendant 24 heures, à 440°, le cyanure de mercure dans un tube de verre scellé. Pour débarrasser le paracyanogène du mercure qui s'y trouve mélangé, on fait passer dans le tube porté de nouveau à 440°, après avoir été ouvert à ses deux extrémités, un courant de cyanogène gazeux qui entraîne ce métal.

**TENSION DE TRANSFORMATION.** — Soumis à l'action de la chaleur en vase clos, le paracyanogène se transforme en cyanogène, mais la transformation est seulement partielle; elle est limitée, pour une température déterminée, par la transformation inverse du cyanogène en paracyanogène. Ainsi le paracyanogène, maintenu à 575°, cesse de se transformer en cyanogène, quand la tension du cyanogène produit correspond à 129 millimètres. Réciproquement le cyanogène gazeux, porté à 575° avec une pression supérieure à 129 millimètres, se transforme en paracyanogène jusqu'à ce que la tension du gaz ait repris cette valeur. La ten-