

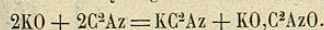
sion du cyanogène, constante pour une température déterminée, est sa *tension de transformation*. (L. Troost et Hautefeuille.)

La *transformation isomérique* du paracyanogène en cyanogène est donc un phénomène tout à fait comparable à la *transformation allotropique* du phosphore rouge en phosphore ordinaire.

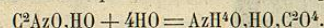
Température.	Tension de transformation.	Température.	Tension de transformation.
502°	54 ^{mm}	599°	275 ^{mm}
559	125	601	518
575	129	629	868
587	157	640	1510

COMPOSÉS OXYGÉNÉS DU CYANOGENÈ.

499. Acide cyanique (C²AzO,HO ou CAzOH). — Étudié par Wöhler, il prend naissance dans l'action du cyanogène sur une dissolution de potasse (**495**):



On ne peut le retirer du cyanate de potasse par l'action d'un acide, parce que l'acide cyanique au contact de l'eau se dissout d'abord, puis se décompose en donnant de l'ammoniaque et de l'acide carbonique :

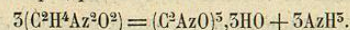


Pour avoir l'acide cyanique libre, on chauffe de l'acide cyanurique solide qui, se transformant progressivement quand la température s'élève, donne des vapeurs d'acide cyanique (C²AzO)³,3HO = 3(C²AzO,HO). Les vapeurs sont reçues dans un tube entouré d'un mélange réfrigérant où elles se liquéfient :

L'acide cyanique n'est connu qu'à l'état hydraté. C'est un liquide incolore, qui n'est stable qu'aux températures inférieures à 0°; sa densité à -20° est 1,156. Sa densité de vapeur est de 1,50; elle correspond à 4 volumes. Le coefficient de dilatation de l'acide cyanique liquide croît très rapidement quand la température s'élève, comme pour les liquides très volatils; il est 0,00053 de -20° à -14°; 0,00070 de -20° à 0°; 0,00084 de -5° à 0° (L. Troost et P. Hautefeuille). Quand on le laisse se réchauffer jusqu'à 0°, il fait entendre une série d'explosions, en se changeant, avec dégagement de chaleur, de lumière, et diminution de volume, en un produit solide blanc, appelé acide cyanurique insoluble, ou cyamélide. — L'acide cyanique dégage 17c,65 par équivalent, en se transformant en cyamélide, 3C²AzO,HO = C⁶Az³O⁶H⁵: + 52c,89. Cette transformation de l'acide cyanique liquide en cyamélide est analogue à la transformation allotropique du phosphore ordinaire liquide en phosphore rouge (**31**). La vapeur d'acide cyanique, qui avait d'abord pris sa tension maximum, se transforme peu à peu, et la tension de la vapeur diminue jusqu'à une valeur minimum, qui représente la tension de transformation.

L'acide cyanique liquide produit sur la peau une inflammation douloureuse.

500. Acide cyanurique (C²AzO)³,3HO — (CAzOH)³. — Étudié par Wöhler et Liebig, cet acide s'obtient dans la décomposition de l'urée, isomère du cyanate d'ammoniaque, par la chaleur :



L'ammoniaque se dégage, l'acide cyanurique solide reste dans la cornue.

On cesse de chauffer dès qu'il ne se dégage plus d'ammoniaque.

C'est un acide tribasique; il se dissout dans l'eau et cristallise, avec 4 équivalents d'eau de cristallisation, en prismes obliques à base rectangle. Il perd cette eau dans l'air sec; mais il garde ses 3 équivalents d'eau basique. Il se dissout à chaud dans les acides chlorhydrique et azotique, et s'en sépare, par refroidissement, en octaèdres droits à base carrée.

Cet acide, débarrassé de son eau de cristallisation, a pour densité, 1,768 à 0°; il présente, lorsqu'il est soumis à l'action de la chaleur, une *tension de transformation* croissant avec la température, et donne de l'acide cyanique (**499**).

501. Cyamélide ou acide cyanurique insoluble. — La cyamélide résulte de la transformation isomérique que subit spontanément l'acide cyanique à la température ordinaire, avec dégagement de chaleur et de lumière. Il s'en produit également quand on broie dans un mortier un mélange intime d'acide oxalique cristallisé et de cyanate de potasse récemment préparé.

La densité de la cyamélide à 0° est 1,974. Elle est insoluble dans l'eau et dans les acides étendus; elle se dissout dans l'acide sulfurique concentré.

La cyamélide, chauffée en vase clos, se transforme en acide cyanique, mais la transformation est seulement partielle, et limitée, pour une température déterminée, par la transformation inverse de l'acide cyanique en cyamélide; elle s'arrête dès que la force élastique de l'acide cyanique produit a acquis une valeur qui reste constante pour une même température. Cette force élastique mesure la *tension de transformation* de la cyamélide en acide cyanique. (MM. L. Troost et P. Hautefeuille).

Température.	Tension de transformation.	Température.	Tension de transformation.
160°	56 ^{mm}	227°	180 ^{mm}
180	94	251	285
195	125	350	740
215	157	550	1200

Les tensions de transformation de la cyamélide sont les mêmes que celles que l'on obtient en chauffant en vase clos l'acide cyanurique soluble. L'analogie de la *transformation isomérique* avec la vaporisation des liquides en vases clos, et avec la dissociation, paraît être un fait général.

502. Acide sulfocyanique. — A l'acide cyanique CyO,HO correspond l'acide sulfocyanique CyS,HS.

ACIDE CYANHYDRIQUE.

Équiv. HC²Az. — 4 vol. = 27. Poids atom. HC²Az = 27.

503. Historique. — L'acide cyanhydrique a été retiré du bleu de Prusse par Scheele, en 1782. De là le nom d'acide prussique, qu'on lui a longtemps donné. Sa composition exacte a été établie par Gay-Lussac en 1815; on le connaît, depuis, sous le nom d'acide cyanhydrique.

504. État naturel. Préparation. — L'acide cyanhydrique se dégage de certaines feuilles, comme de celles du laurier-cerise et du pêcher, ou de certaines amandes, comme de celles du cerisier, du pêcher, de l'abricotier: il n'y existe pas tout formé (**1612**). C'est à la présence de cet acide que le kirsch et l'eau de noyaux doivent leur arôme particulier.

PRÉPARATION. — 1° Pour le préparer à l'état de pureté, on décompose, comme l'a indiqué Gay-Lussac, le cyanure de mercure par l'acide chlor-

hydrique concentré. Mais, dans ces conditions, la réaction est incomplète; elle est limitée par la réaction inverse, qui tend à se produire, et les deux tiers seulement de l'acide cyanhydrique distillent. Bussy et Buignet ont démontré que pour obtenir tout l'acide cyanhydrique, il fallait ajouter du chlorhydrate d'ammoniaque, qui donne avec le chlorure de mercure formé un chlorure double. On emploiera donc le procédé suivant : Dans un petit ballon de verre de 100° (fig. 255), on chauffe

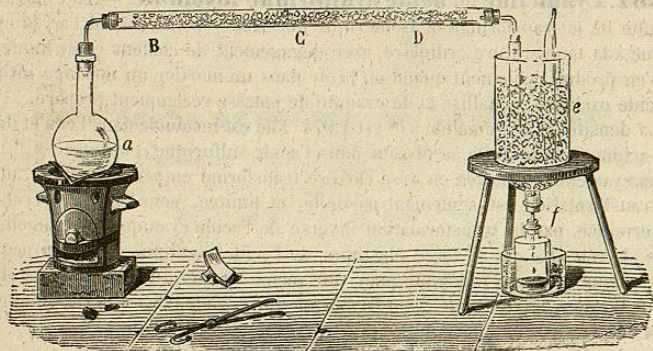
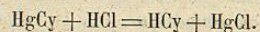


Fig. 255. — Préparation de l'acide cyanhydrique anhydre.

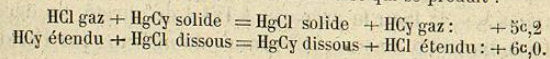
doucement 50 grammes de cyanure de mercure sec avec 20 grammes d'acide chlorhydrique concentré¹ et 10 grammes de chlorhydrate d'ammoniaque. Il se produit de l'acide cyanhydrique et du chlorure de mercure qui se combine avec le chlorhydrate d'ammoniaque :



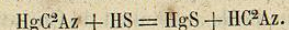
L'acide cyanhydrique en vapeur passe dans un tube, B, C, D, qui contient en B, C, des fragments de marbre, et en C, D, du chlorure de calcium fondu, destinés à retenir l'acide chlorhydrique et la vapeur d'eau entraînés. En passant sur le marbre, l'acide chlorhydrique donne du chlorure de calcium, de la vapeur d'eau qui est retenue par le chlorure en CD, et de l'acide carbonique qui se dégage. L'acide cyanhydrique va se liquéfier dans un tube en U entouré d'un mélange réfrigérant.

2° On peut encore l'obtenir pur en faisant passer un courant lent d'acide sulfhydrique sec sur du cyanure de mercure sec, contenu dans un long tube; il se produit du sulfure noir de mercure et de l'acide

1. L'acide chlorhydrique concentré, contenant de l'acide chlorhydrique anhydre, décompose le cyanure de mercure en mettant en liberté de l'acide cyanhydrique gazeux; au contraire l'acide chlorhydrique étendu, ayant perdu en se combinant avec l'eau une grande partie de son énergie (dégagement de 17c,5), ne décompose pas le cyanure de mercure dissous, c'est la réaction inverse qui se produit :



cyanhydrique. On arrête l'expérience avant que tout le cyanure, qui est blanc, soit transformé en sulfure noir :



3° On peut obtenir l'acide cyanhydrique étendu d'eau, en chauffant dans un ballon de 400° (fig. 256) 100 gr. de cyanure jaune pulvérisé, avec

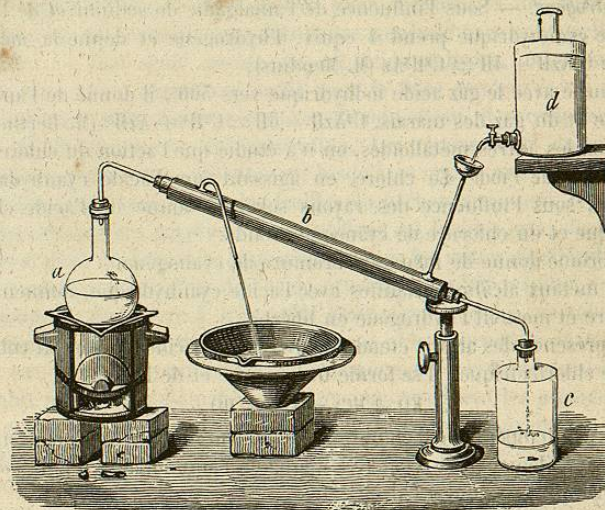


Fig. 256. — Préparation de l'acide cyanhydrique étendu.

un mélange de 70 gr. d'acide sulfurique et 140 gr. d'eau¹. Les vapeurs sont refroidies dans un long tube *b* entouré d'eau froide; elles se condensent dans un flacon *c*.

Cette réaction peut aussi donner de l'acide cyanhydrique anhydre, quand on chauffe ce mélange dans une cornue tubulée qui communique avec une fiole et un tube en U, maintenus à 50°, et contenant du chlorure de calcium fondu. L'acide ainsi déshydraté va se condenser dans un matras entouré d'un mélange réfrigérant.

505. Propriétés physiques. — L'acide cyanhydrique est un liquide incolore. Il y a une odeur caractéristique, qu'il communique aux amandes amères. Sa densité est 0,65 à + 20°. Il se solidifie à - 15° et bout à 26°, la densité de sa vapeur est 0,9467; il est soluble dans l'eau.

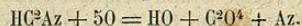
506. Propriétés chimiques. — L'acide cyanhydrique anhydre est stable quand il est pur; mais dès qu'il est impur, il se décompose spontanément, au bout de quelques heures, en donnant une matière brune.

Une série d'étincelles électriques le décomposent partiellement en

1. La réaction qui se produit dégage seulement la moitié du cyanogène contenu dans le cyanure jaune : $4(\text{FeK}^2\text{Cy}^2) + 5\text{S}^2\text{O}^6, 2\text{H}^2\text{O} = 6\text{HCy} + 5(2\text{KO}, \text{S}^2\text{O}^6) + 2(\text{KFe}^2\text{Cy}^2)$.

acétylène et azote, $2C^2AzH = C^4H^2 + 2Az$; mais la décomposition est limitée par la réaction inverse (M. Berthelot).

L'acide cyanhydrique brûle au contact de l'air avec une flamme violacée en donnant de l'acide carbonique, de l'eau et de l'azote :



Hydrogène. — Sous l'influence de l'amalgame de sodium et de l'eau, l'acide cyanhydrique prend 4 équiv. d'hydrogène et donne la *méthylamine* $C^2AzH + 4H = C^2H^3Az$ (M. Mendius).

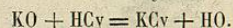
Chauffé avec le gaz acide iodhydrique vers 500°, il donne de l'ammoniaque et du gaz des marais, $C^2AzH + 6H = C^2H^4 + AzH^3$ (M. Berthelot).

Parmi les autres métalloïdes, on n'a étudié que l'action du chlore, du brome et de l'iode. Le chlore, en agissant sur l'acide cyanhydrique liquide, sous l'influence des rayons solaires, donne de l'acide chlorhydrique et du chlorure de cyanogène solide.

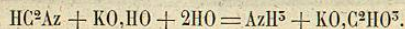
Le brome donne de même du bromure de cyanogène.

Les métaux alcalins, chauffés avec l'acide cyanhydrique, donnent un cyanure et mettent l'hydrogène en liberté.

En présence des alcalis étendus et froids, cet acide se conduit comme l'acide chlorhydrique; il se forme un cyanure et de l'eau :



Mais à la température d'ébullition, ou au contact d'un alcali concentré, il fixe les éléments de l'eau, et donne de l'ammoniaque et de l'*acide formique* qui reste uni à l'alcali :



Au contact des acides énergiques, il donne également de l'ammoniaque et de l'*acide formique* en fixant les éléments de 4 équivalents d'eau¹ :



L'acide cyanhydrique se combine à basse température avec les acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique gazeux. (M. Gal et M. Gautier.)

Les cyanures sont isomorphes des chlorures correspondants; l'acide cyanhydrique donne, avec les sels d'argent, un précipité blanc de cyanure d'argent, soluble comme le chlorure d'argent, dans l'ammoniaque. On utilise cette réaction des sels d'argent sur l'acide cyanhydrique pour doser cet acide dans les dissolutions étendues.

C'est d'ailleurs un acide faible, incapable de décomposer les carbonates.

COMPOSITION. — Sa composition se détermine par une analyse organique. On trouve qu'il est formé de volumes égaux de cyanogène et d'hydrogène unis sans condensation.

1. Si l'acide cyanhydrique fixe facilement 4 équiv. d'eau pour produire du formiate d'ammoniaque, inversement le formiate d'ammoniaque chauffé vers 200° perd 4 éq. d'eau en donnant de l'acide cyanhydrique (1784). Nous retrouvons entre l'*acide cyanhydrique* et le *formiate d'ammoniaque* la même relation qu'entre le *cyanogène* et l'*ozalate d'ammoniaque*, entre l'*azote* et l'*azotite d'ammoniaque*, et entre le *protoxyde d'azote* et l'*azotate d'ammoniaque*.

En effet, si à la demi-densité du cyanogène. 0,905

On ajoute la demi-densité de l'hydrogène. 0,053

On a la densité de l'acide cyanhydrique. 0,958

507. Propriétés toxiques. — L'acide cyanhydrique est le plus violent de tous les poisons connus. De très petites quantités de sa vapeur, répandues dans l'air, suffisent pour occasionner des maux de tête, des étourdissements, une défaillance générale avec constriction à la gorge. — Une seule goutte de cet acide anhydre, mise sur la langue d'un chien vigoureux, suffit pour le faire tomber mort après deux ou trois aspirations précipitées. Étendu d'eau, il occasionne des accès de tétanos suivis de prostration. Les mouvements du cœur, d'abord très violents, se ralentissent jusqu'à ce que la mort survienne.

Les propriétés vénéneuses des feuilles du pêcher paraissent avoir été connues des prêtres égyptiens : en distillant ces feuilles avec de l'eau, ils préparaient un breuvage pour empoisonner les initiés sacrilèges.

Pour combattre les effets de l'acide prussique, on fait respirer du gaz ammoniac ou du chlore à très petite dose. Ces procédés ne sont pas sans danger, le cyanhydrate d'ammoniaque et le chlorure de cyanogène étant eux-mêmes des poisons. L'empoisonnement par l'acide prussique se trahit par l'odeur d'amandes amères que répandent les organes. On peut essayer de le reconnaître à l'aide des caractères suivants¹.

508. Réactifs de l'acide cyanhydrique. — L'acide cyanhydrique, mis en contact avec une dissolution d'un sel d'argent, donne du cyanure d'argent soluble, d'après certains auteurs, dans l'ammoniaque et dans l'hyposulfite de soude, ainsi que dans le cyanure de potassium.

Pour reconnaître de petites quantités d'acide cyanhydrique, on verse dans la liqueur un excès de potasse, puis un mélange de sulfate de protoxyde et de sulfate de sesquioxyde de fer, et on chauffe : il se produit, sous l'influence de la chaleur, un précipité de bleu de Prusse mêlé d'hydrate d'oxyde de fer. Si l'on dissout alors l'hydrate d'oxyde de fer en excès par de l'acide chlorhydrique, on a un beau précipité bleu.

La réaction la plus sensible est la suivante : la solution d'acide cyanhydrique, chauffée avec un peu de sulfhydrate d'ammoniaque jusqu'à ce que la liqueur soit incolore, forme du sulfocyanure d'ammonium, qui, avec une goutte d'un sel de sesquioxyde de fer, donne une coloration rouge de sang.

509. Applications. — L'acide cyanhydrique, étendu d'eau, est employé dans les maladies de poitrine et les affections nerveuses.

CHLORURES DE CYANOGENÈNE.

510. Chlorure de cyanogène gazeux ou chlorure cyanique ($C^2AzCl - CAzCl$). — Il se forme, comme l'a reconnu Berthollet, dans l'action du chlore sur l'acide cyanhydrique étendu et refroidi. Gay-

1. Après s'être assuré que l'estomac ne contenait pas de cyanure jaune, corps non vénéneux qui, au contact des sels de sesquioxyde de fer, donne du bleu de Prusse.

Lussac a constaté qu'il est formé de volumes égaux de chlore et de cyanogène unis sans condensation.

Sérullas l'a obtenu par l'action du chlore sur le cyanure de mercure humide à la lumière diffuse; c'est la réaction que Cloëz utilise pour le préparer. Il se procure d'abord de l'hydrate de chlore en faisant arriver ce gaz dans de l'eau refroidie; il ajoute ensuite du cyanure de mercure pulvérisé, et expose le mélange pendant un jour ou deux à la lumière diffuse dans un endroit frais. Le flacon se décolore, et l'eau tient en dissolution le chlorure de cyanogène formé. Il suffit de chauffer pour vaporiser le chlorure de cyanogène; on le sépare du chlore libre en le faisant passer dans un tube plein de cuivre; on le dessèche par le chlorure de calcium. Le gaz chlorure de cyanogène se condense à l'état solide dans un tube entouré d'un mélange réfrigérant. En remplaçant ensuite le mélange réfrigérant par de l'eau, on le fait passer à l'état liquide.

À la température ordinaire, c'est un gaz incolore d'une odeur très irritante, qui provoque les larmes.

Sa densité à l'état du gaz est 2,124. Il se liquéfie à 12° et se solidifie à — 7° (Regnault). Ce corps est, d'après Cloëz, identique avec le liquide auquel Wurtz avait d'abord donné pour formule Cy^2Cl^2 .

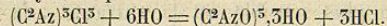
Le chlorure de cyanogène se décompose lentement au contact de l'eau en donnant de l'acide carbonique et du chlorhydrate d'ammoniaque :



Il se combine avec les chlorures de bore et de titane.

Le chlorure de cyanogène liquéfié se transforme spontanément en chlorure solide, quand il est mêlé avec un peu de chlore.

511. Chlorure de cyanogène solide ou chlorure cyanurique (Cy^3Cl^3). — On l'obtient en exposant l'acide cyanhydrique liquide à l'action du chlore sous l'influence des rayons solaires. C'est un corps solide cristallisé en aiguilles jaunes brillantes; il fond à 142° et bout à 188°. Il est vénéneux. L'eau bouillante le décompose en acide chlorhydrique et acide cyanurique :



512. Bromure de cyanogène. — On obtient un bromure de cyanogène, C^2AzBr , solide et cristallisé, en faisant réagir le brome sur l'acide cyanhydrique ou sur le cyanure de mercure. Le bromure de cyanogène cristallise en cubes; il fond à 4° et bout à 15°.

513. Iodure de cyanogène. — L'iodure de cyanogène, C^2AzI , s'obtient en chauffant dans une petite cornue 20 gr. de cyanure de mercure avec 40 gr. d'iode; l'iodure de cyanogène se condense en cristaux dans un ballon refroidi. Il se présente en belles aiguilles blanches.

On les obtient facilement en mettant le mélange de cyanure de mercure et d'iode au fond d'un grand flacon qu'on bouche et qu'on abandonne à la température ordinaire. Peu à peu l'iodure de cyanogène formé se volatilise et vient cristalliser à la partie supérieure du flacon.

CHAPITRE IX

SILICIUM, BORE ET LEURS COMPOSÉS.

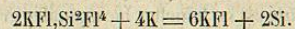
SILICIUM.

Équiv. Si = 14. Poids atom. Si = 28.

514. Historique. — Le silicium a été découvert en 1808 par Berzélius; il était seulement connu à l'état de poudre brune amorphe jusqu'en 1854, où H. Sainte-Claire Deville l'a obtenu à l'état graphitoïde et à l'état cristallin, établissant ainsi son analogie physique avec le carbone, dont le rapprochent ses propriétés chimiques essentielles.

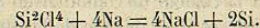
515. Préparation. — Le silicium s'obtient en réduisant un de ses composés par un métal qui s'empare du métalloïde combiné au silicium; il reste à l'état amorphe, quand le métal réducteur peut se combiner avec lui, mais non le dissoudre simplement: il est graphitoïde quand il se dissout dans le métal et ne s'en sépare qu'à basse température; il est cristallin, quand il se sépare lentement, à une température élevée, du métal qui l'avait dissous.

1° **SILICIUM AMORPHE.** — *Préparation.* — Berzélius obtenait le silicium amorphe en décomposant dans un tube de verre le fluorure double de silicium et de potassium par le potassium; il se forme du silicium et du fluorure de potassium :

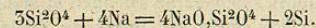


On fait actuellement cette préparation en chauffant dans un creuset un mélange de 100 gr. de fluorure double de silicium et de potassium (fluosilicate de potasse) avec 80 gr. de sodium. On obtient ainsi une masse brune formée de silicium amorphe, de siliciure de potassium, de fluorure de potassium et de l'excès de fluosilicate de potasse. Quand le creuset est froid, on le casse et on traite la masse par l'eau froide, qui décompose le siliciure de potassium avec dégagement d'hydrogène et formation de potasse; quand l'effervescence est terminée, on décante le liquide alcalin, et on traite la masse par l'eau bouillante, qui dissout le fluorure de potassium et le fluorure double de silicium et de potassium peu soluble.

H. Sainte-Claire Deville a montré qu'on obtient ce corps en faisant passer dans un tube de verre un courant de chlorure de silicium $SiCl^2$ sur du sodium contenu dans des nacelles de porcelaine chauffées. Il se forme du silicium et du chlorure de sodium que l'on dissout ensuite par l'eau :



On l'obtient encore en chauffant du verre bien pur, avec du sodium, dans un creuset en terre réfractaire; une partie de la silice est réduite et il se forme de la soude qui se combine avec la silice non réduite :



2° **SILICIUM GRAPHITOÏDE.** — On l'obtient en fondant dans un creuset, à la température de fusion de l'argent (1000°), de l'aluminium avec 50 fois son poids