

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 .

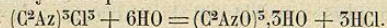
Le chlorure de cyanogène se décompose lentement au contact de l'eau en donnant de l'acide carbonique et du chlorhydrate d'ammoniaque :



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.

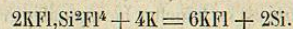
SILICIUM.

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.

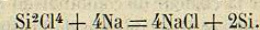
515. Préparation. — Le silicium s'obtient en réduisant un de ses composés par un métal qui s'empare du métalloïde combiné au silicium; il reste à l'état amorphe, quand le métal réducteur peut se combiner avec lui, mais non le dissoudre simplement: il est graphitoïde quand il se dissout dans le métal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

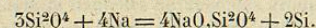


On fait actuellement cette préparation en chauffant dans un creuset un mélange de 100 gr. de fluorure double de silicium et de potassium (fluosilicate de potasse) avec 80 gr. de sodium. On obtient ainsi une masse brune formée de silicium amorphe, de siliciure de potassium, de fluorure de potassium et 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

de fluorure double de silicium et de potassium; la masse métallique est ensuite traitée par l'acide chlorhydrique concentré, qui dissout l'aluminium, et par l'acide fluorhydrique qui enlève la silice.

3° **SILICIUM CRISTALLISÉ.** — Le silicium cristallise quand, après s'être dissous dans un métal, au moment de sa production à très haute température, il arrive à être en quantité suffisante pour ne plus pouvoir rester tout entier en dissolution. H. Sainte-Claire Deville l'a obtenu en faisant passer de la vapeur de chlorure de silicium sur de l'aluminium chauffé au rouge blanc.

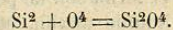
On le prépare (H. Sainte-Claire Deville et Caron) en projetant dans un creuset de terre, porté au rouge, un mélange de 80 gr. de fluorure double de silicium et de potassium bien sec, avec 20 gr. de sodium en petits morceaux, et 180 gr. de zinc en grenaille. On ajoute sur ce mélange un peu de fluorure double de silicium et de potassium, et on recouvre le creuset. Il se produit une réaction très vive avec un bruit strident, et la masse entre en fusion; on l'agite alors avec une tige de fer ou d'argile, et on continue à chauffer jusqu'à ce que le zinc commence à se volatiliser. On retire alors le creuset du feu, et, quand il est froid, on dissout le zinc dans l'acide chlorhydrique, on traite ensuite par l'acide azotique, puis enfin par l'acide fluorhydrique, qui dissout la silice et le sous-oxyde de silicium. On obtient ainsi du silicium en beaux cristaux.

516. Propriétés physiques. — Le *silicium amorphe* est une poudre brune conduisant mal la chaleur et l'électricité. Chauffée avec du chlorure de sodium, cette poudre se change d'abord en silicium graphitoïde; puis, à une température encore plus élevée, elle fond et donne des globules cristallisés; le silicium amorphe, en se transformant en silicium cristallisé, dégage 4c par équivalent. (MM. Troost et P. Hautefeuille.)

Le *silicium graphitoïde* est en lamelles hexagonales gris de plomb; il conduit bien la chaleur et l'électricité, comme le graphite ordinaire auquel il ressemble.

Le silicium cristallisé se présente en octaèdres réguliers, souvent réunis en chapelets; il est gris de plomb, avec l'éclat métallique; sa densité est 2,49. Il fond vers 1200°. Il est beaucoup moins dur que le bore et le diamant.

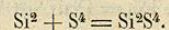
517. Propriétés chimiques. — Le silicium amorphe, qui n'a pas été fortement calciné, brûle au contact de l'air, à une température peu élevée: en dégageant 218c. 2:



Mais, quand il a été porté à une température élevée, il perd cette grande altérabilité, et résiste alors comme le silicium graphitoïde ou cristallisé, qui ne s'oxyde que très lentement au rouge dans un courant d'oxygène.

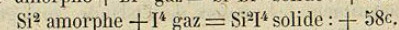
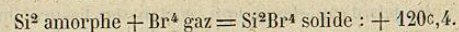
L'oxydation du silicium se fait toujours quand on le chauffe avec une dissolution concentrée d'un hydrate alcalin, grâce à ce que, à la chaleur d'oxydation du silicium, vient s'ajouter la chaleur de combinaison de la silice avec la base; il se forme alors un silicate, et il se dégage de l'hydrogène. Il décompose au rouge les carbonates alcalins en donnant un dépôt de charbon et un silicate.

La vapeur de soufre se combine avec le silicium amorphe fortement chauffé et donne Si^2S^4 en dégageant 40c. 2:



Le chlore attaque rapidement le silicium légèrement chauffé et le transforme

en chlorure de silicium $\text{Si}^2 + \text{Cl}^4 = \text{Si}^2\text{Cl}^4$ liquide en dégageant 157c. 6. Le brome et l'iode agissent de même:



Le gaz acide chlorhydrique attaque lentement le silicium chauffé au rouge naissant, comme l'ont montré Wöhler et Buff, en produisant du chlorure de silicium et un liquide dont la densité est 1,65, et qui bout à 37°. MM. Friedel et Ladenburg ont montré que ce corps a pour formule Si^2HCl^5 ; il rappelle le chloroforme C^2HCl^3 d'où le nom de silichloroforme.

L'acide bromhydrique agit de même en donnant du bromure de silicium et Si^2HBr^5 (silici-bromoforme). L'acide iodhydrique donne dans les mêmes conditions de l'iode de silicium et un composé Si^2HI^5 (siliciiodoforme).

L'acide fluorhydrique dissout à froid le silicium amorphe.

Le silicium graphitoïde ou cristallin résiste à froid à l'action de tous les acides, ou mélanges d'acides, sauf au mélange d'acide azotique et d'acide fluorhydrique.

518. Siliciure d'hydrogène (Si^2H^4 ou SiH^4). — Le siliciure d'hydrogène (Si^2 amorphe + $\text{H}^4 = \text{Si}^2\text{H}^4$ + 52c. 9. M. Ogier) est un gaz incolore, très combustible, découvert par Wöhler et Buff, qui l'obtenaient mêlé d'hydrogène, en décomposant par l'acide chlorhydrique du siliciure de magnésium, obtenu en projetant dans un creuset au rouge, un mélange de 200^{gr} de chlorure de magnésium avec 175^{gr} de fluosilicate de potasse, 50^{gr} de chlorure de sodium et 100^{gr} de sodium en morceaux. MM. Friedel et Ladenburg le produisent pur par l'action du sodium sur l'éther siliciformique. Pur, il se liquéfie à — 41° sous la pression de 50 atmosphères, et à — 1° sous la pression de 100 atmosphères (M. Ogier). Il ne s'enflamme spontanément qu'à la température de 400°. Il devient spontanément inflammable à la température ordinaire quand on le mélange avec un autre gaz. Il brûle dans l'air en formant des fumées blanches de silice. Il réduit les dissolutions des sels d'argent et de cuivre. La chaleur le décompose en hydrogène qui se dégage et en silicium qui forme un anneau noir sur la surface intérieure du tube. Les solutions alcalines le décomposent en donnant de l'hydrogène et un silicate alcalin $\text{Si}^2\text{H}^4 + 2(\text{K}, \text{O}, 2\text{H}) = 2\text{K}, \text{Si}^2\text{O}^4 + 8\text{H}$.

519. Équivalent de silicium. — M. Marignac a fixé l'équivalent 14 en montrant que les fluosilicates sont isomorphes des fluostannates ($2\text{KFl}, \text{Sn}^2\text{Fl}^4$) et des fluotitanates ($2\text{KFl}, \text{Ti}^2\text{Fl}^4$); la formule du fluorure de silicium doit donc être Si^2Fl^4 , et, par suite, celle de la silice Si^2O^4 .

SILICE OU ACIDE SILICIQUE.

Équiv. $\text{Si}^2\text{O}^4 = 60$. Poids atom. $\text{SiO}^2 = 60$.

520. État naturel. — La silice est une des substances les plus répandues dans la nature; elle s'y trouve soit libre, soit en combinaison avec les bases alcalines ou terreuses. À l'état cristallisé, elle constitue le *quartz* ou *cristal de roche* (prismes hexagonaux (fig. 257), terminés par des pyramides à six faces) et la *tridymite* (lamelles hexagonales groupées par trois). L'*agate*, l'*améthyste*, la *cornaline*, etc., sont du quartz coloré par les oxydes métalliques. L'*opale* est de la silice hydratée. Les *pierres meulières*, les *cailloux* ou *silex*, le *grès*, les *sables*, sont de la silice mêlée d'alumine et d'oxyde de fer.

La silice existe dans toutes les eaux courantes; elle y est dissoute grâce à la présence de l'acide carbonique. On la trouve en grandes proportions dans les jets d'eau chaude qui, sortant des fissures du sol (fig. 257), constituent les *geysers* de l'Islande, analogues aux *suffioni* de la Toscane.



Fig. 257.
Cristal de roche.

On trouve de la silice dans beaucoup de plantes, et entre autres dans les graminées, auxquelles elle donne une assez grande consistance. Combinée avec les bases, elle entre dans la constitution d'un très grand nombre de roches, et forme plusieurs pierres précieuses, telles que le grenat, l'émeraude et la topaze.

521. Préparation.—On peut préparer artificiellement de la silice : si l'on verse un acide, de l'acide chlorhydrique, par exemple, dans un silicate de soude dissous dans l'eau¹, on obtient un précipité gélatineux qui, lavé, desséché dans le vide à la température ordinaire, correspond à la formule $5\text{Si}^2\text{O}^4, 4\text{H}_2\text{O}$.

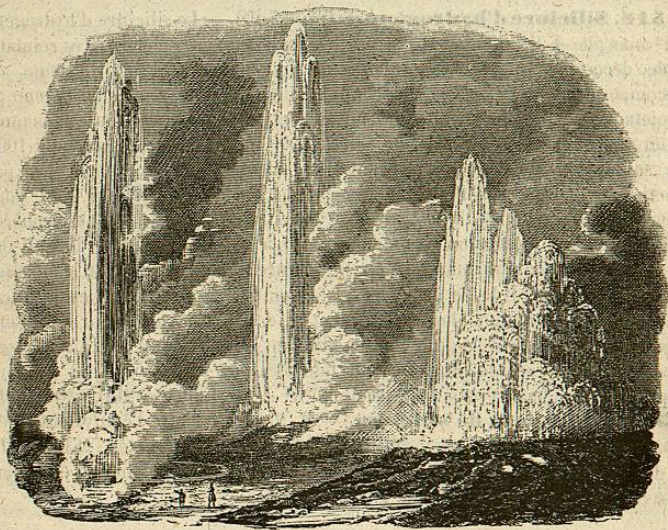


Fig. 258. — Geysers d'Islande.

Cet hydrate perd la moitié de son eau à 120° , et devient $5\text{Si}^2\text{O}^4, 2\text{H}_2\text{O}$. Calciné au rouge, il abandonne le reste de son eau et donne la silice anhydre et amorphe Si^2O^4 . — Ebelsen, en abandonnant à l'air de l'éther silicique, a obtenu un hydrate $\text{Si}^2\text{O}^4, 2\text{H}_2\text{O}$, dur et transparent.

De Sénarmont a préparé, par voie humide, de la silice cristallisée, anhydre

1. Le silicate de soude s'obtient en chauffant au rouge, dans un creuset de terre, une partie de sable ou de verre pilé avec 3 ou 4 fois son poids de carbonate de soude. La masse fondue est coulée sur un corps froid, c'est le *verre soluble*; on la pulvérise et on la fait bouillir avec de l'eau : la dissolution est appelée *Liqueur des cailloux*.

et semblable au quartz, en chauffant, dans des tubes fermés, du silicate de soude, avec une dissolution de bicarbonate de soude et du sulfure d'arsenic (réalgar). Ce dernier corps mettait en liberté l'acide carbonique qui, dissous sous une forte pression, déplace la silice de sa combinaison; celle-ci se dépose anhydre et cristallisée quand la température est suffisamment élevée.

M. Daubrée a reproduit le quartz en attaquant le verre par l'eau surchauffée. MM. Friedel et Sarasin en chauffant dans des tubes de platine, renfermés dans des cylindres d'acier très résistants, de l'eau avec du silicate d'alumine et du silicate de potasse en excès, ont obtenu, sous la forte pression qui se produisait dans l'appareil, la silice cristallisée sous forme de *quartz* et de *tridymite*.

M. P. Hautefeuille a reproduit par voie sèche le quartz en chauffant la silice amorphe avec du tungstate de soude ou du phosphate de soude. Vers 750° il se forme du quartz en prismes hexagonaux; la température de 1000° , c'est de la *tridymite*, déjà reproduites par G. Rose.

522. Propriétés physiques. — La silice anhydre cristallisée (quartz) présente sur les faces du prisme des stries caractéristiques (fig. 257), perpendiculaires aux arêtes. C'est un corps dur qui raye le verre. Sa densité est 2,6. La densité de la tridymite est 2,5. Quand on le calcine pendant longtemps au rouge, sa densité diminue et devient égale à 2,2. Il fond au chalumeau à gaz oxygène et hydrogène en un verre limpide dont la densité est aussi 2,2.

La silice amorphe et anhydre est une poudre blanche, insoluble dans l'eau, et qui, par la calcination ou la fusion au chalumeau, acquiert la même densité 2,2 que le quartz calciné ou fondu.

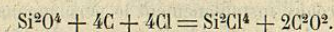
523. Propriétés chimiques. — La silice gélatineuse est légèrement soluble dans l'eau pure et dans les acides étendus. Aussi, quand on verse une solution étendue de silicate de soude dans une dissolution étendue d'acide chlorhydrique, il ne se produit pas de précipité, la silice reste dissoute. En soumettant le liquide ainsi obtenu à la dialyse, on obtient une dissolution de silice pure (silice soluble); la silice ainsi dissoute se précipite quand on y ajoute une trace d'un sel.

La silice hydratée se dissout également bien dans les dissolutions alcalines à froid. La silice calcinée est insoluble dans l'eau et dans les acides; elle se dissout dans les dissolutions alcalines bouillantes. La silice cristallisée ne se dissout qu'avec une extrême lenteur dans les alcalis maintenus à l'ébullition.

Cristallisée ou amorphe, elle décompose au rouge vif les carbonates alcalins, en chasse l'acide carbonique et se combine à la base. Elle chasse de même de leurs combinaisons, à une température élevée, les acides chlorhydrique, sulfurique ou phosphorique.

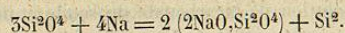
La silice est réduite par le charbon à haute température en présence du platine : M. Boussingault l'a constaté au moyen du platine introduit dans un mélange de silice et de charbon chauffé au rouge blanc. Le métal s'empare du silicium, à mesure que ce corps est mis en liberté par le charbon, qui passe à l'état d'oxyde de carbone.

Si l'on fait passer un courant de chlore sur un mélange intime de silice et de charbon, le chlore s'empare du silicium, 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 forme du silicium et un oxyde qui se dissout dans l'excès de silice :



Parmi les acides, l'acide fluorhydrique seul attaque la silice en donnant du fluorure de silicium, réaction utilisée dans la gravure sur verre :



524. Applications. — La silice a des applications très nombreuses et très importantes : le quartz pur ou coloré est employé pour des objets d'ornement, pour des verres de lunettes et en optique. Le quartz a, pour diverses applications, l'avantage de laisser passer les rayons chimiques. L'agate est employée, à cause de sa grande dureté, pour faire des mortiers ou des brunissoirs.

Les grès sont utilisés, soit pour le pavage, soit pour les meules à aiguiser.

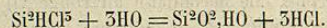
Les sables entrent dans la composition des mortiers destinés aux constructions; ils forment un élément indispensable des poteries, faïences ou porcelaines, et de tous les verres, depuis le verre à bouteille jusqu'au cristal et aux émaux.

La silice et les silicates alcalins jouissent, comme l'acide borique et le borax, de la propriété de dissoudre les oxydes métalliques : aussi le forgeron qui veut souder deux barres de fer, chauffées au rouge, a-t-il soin de les saupoudrer de sable, qui, dissolvant l'oxyde formé, produit un silicate de fer très fusible, et laisse en contact parfait les deux surfaces métalliques à réunir.

525. Sesquioxyde de silicium ($\text{Si}^4\text{O}^6, \text{H}^2\text{O}^2 = \text{Si}^2\text{O}^5, \text{H}^2\text{O}$). — On l'obtient en décomposant par l'eau, à 0°, le sesquichlorure ou le sesquiodure de silicium, lavant et séchant dans le vide, puis à 100°. C'est un corps solide blanc. La chaleur le décompose avec incandescence en silice et hydrogène (Friedel et Ladenburg). Il décompose l'eau à froid en présence de l'ammoniaque, avec production de silice et dégagement d'hydrogène. Avec les solutions alcalines, il donne de l'hydrogène et un silicate alcalin.

Il réduit à froid très rapidement le permanganate de potasse, et très lentement l'acide chromique, mais il n'agit, à la température ordinaire, ni sur le chlorure d'or, ni sur l'acide sélénieux dissous dans l'eau. (L. Troost et Hautefeuille.)

526. Protoxyde de silicium ($\text{Si}^2\text{O}^2, \text{HO} = \text{Si}^2\text{O}^2, \text{H}^2\text{O}$). — Cet oxyde hydraté est blanc, amorphe. Il a été obtenu par Wöhler et Buff en faisant agir le sous-chlorure Si^2HCl^3 sur de l'eau à 0° :



Chauffé à l'abri de l'air, il se décompose en donnant de la silice et du siliciure d'hydrogène, mais à une température assez élevée pour que le siliciure d'hydrogène soit lui-même partiellement décomposé; de sorte qu'il y a en même temps dépôt de silicium amorphe et dégagement d'hydrogène libre. Chauffé dans l'oxygène, il brûle avec dégagement de chaleur et de lumière. Il est légèrement soluble dans l'eau, et la décompose lentement même à la température ordinaire; il la décompose rapidement en présence de l'ammoniaque, en dégageant de l'hydrogène.

Il réduit la dissolution de chlorure d'or, avec dépôt d'or métallique. Il réduit l'acide sélénieux dissous dans l'acide chlorhydrique, et l'acide sulfureux dissous dans l'eau; il décolore instantanément le permanganate de potasse. Il est sans action sur les dissolutions d'acide chromique. (Wöhler et Buff.)

527. Sulfure de silicium (Si^2S^4 ou SiS^2). — Ce corps blanc cristallise en

fines aiguilles volatiles. Il décompose l'eau avec production de silice gélatineuse et d'acide sulfhydrique. On l'obtient par la combinaison directe de la vapeur de soufre avec le silicium très fortement chauffé. M. Frey le prépare en faisant passer un courant de vapeur de sulfure de carbone sur un mélange de silice et de charbon. Si^2 amorphe + S^4 solide = Si^2S^4 : + 40c,4. (M. Sabatier.)

BICHLORURE DE SILICIUM.

Équiv. $\text{Si}^2\text{Cl}^4 = 170 - 4$ vol. Poids atom. $\text{SiCl}^2 = 170$.

528. Préparation. — On prépare le bichlorure de silicium en soumettant à l'action d'un courant de chlore sec un mélange intime de silice et de charbon. On prend 40 gr. de silice gélatineuse lavée et séchée; on la mêle avec 30 gr. de noir de fumée et une quantité d'huile suffisante pour en faire une pâte. Cette pâte, calcinée au rouge sombre dans un creuset, est introduite en fragments dans une cornue tubulée en grès (fig. 259), que l'on chauffe dans un fourneau F. Le chlore sec arrive par la tubulure D. Il se produit du

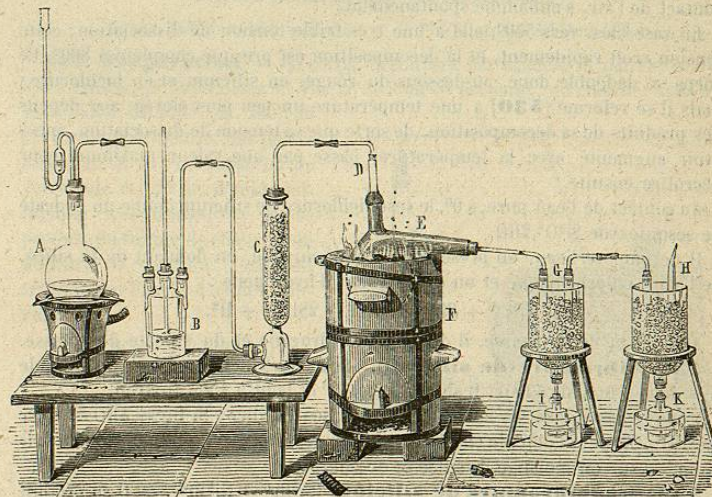
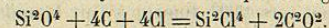
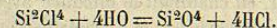


Fig. 259. — Préparation du bichlorure de silicium

chlorure de silicium qui va se condenser dans deux tubes en U entourés d'un mélange réfrigérant, et de l'oxyde de carbone qui se dégage :



529. Propriétés. — Le bichlorure de silicium est un liquide incolore dont la densité est 1,52. Il bout à 59°; la densité de sa vapeur est 5,94; elle correspond à 2 volumes. Il répand des fumées au contact de l'air humide. Avec l'eau, il donne de la silice gélatineuse et de l'acide chlorhydrique :



L'oxygène agit à une température élevée sur le bichlorure de silicium; il se dégage du chlore et il se produit une série d'oxychlorures de silicium (535).

SESQUICHLORURE DE SILICIUM.Équiv. $\text{Si}^2\text{Cl}^6 = 269 - 4 \text{ vol.}$ Poids atom. $\text{Si}^2\text{Cl}^6 = 269.$

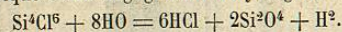
530. Préparation. — Ce corps s'obtient en faisant agir le bichlorure de silicium sur du silicium fondu, à la température d'environ 1200° . On le sépare, par distillation fractionnée, de l'excès de bichlorure et des petites quantités d'oxychlorure qui prennent naissance par suite de l'action de l'air contenu dans les appareils sur le bichlorure (MM. L. Troost et P. Hautefeuille). On l'obtient aussi en faisant réagir le chlorure de mercure sur le sesquiodure de silicium (M. Friedel); il se forme de l'iode de mercure et du sesquichlorure de silicium, que l'on sépare par distillation.

531. Propriétés. — Le sesquichlorure de silicium est un liquide incolore et très mobile à la température ordinaire; sa densité à 0° est 1,58. Il se solidifie à -14° en grandes lames cristallines qui rappellent celles de l'acide borique (MM. L. Troost et P. Hautefeuille). Il bout vers 146° . La densité de sa vapeur est 9,7 : elle correspond à 4 vol. Sa vapeur, chauffée fortement au contact de l'air, s'enflamme spontanément.

En vase clos, vers 350° , elle a une très faible tension de dissociation; cette tension croît rapidement, et la décomposition est presque complète à 800° . Ce corps se dédouble donc, au-dessous du rouge, en silicium et en bichlorure; mais il se reforme (**530**) à une température un peu plus élevée, aux dépens des produits de sa décomposition, de sorte que sa tension de dissociation, après avoir augmenté avec la température, passe par une valeur maximum pour décroître ensuite.

Au contact de l'eau pure, à 0° , le sesquichlorure de silicium donne un hydrate de sesquioxyde $\text{Si}^2\text{O}^3, 2\text{H}_2\text{O}$.

Il décompose l'eau, en présence de l'ammoniaque, en donnant de la silice, de l'acide chlorhydrique et un dégagement d'hydrogène :



Au contact de la potasse, il donne de l'hydrogène et du silicate de potasse.

532. Dibromure de silicium. ($\text{Si}^2\text{Br}^4 - \text{SiBr}^4$). — C'est un liquide très dense, fumant à l'air. Il se solidifie à 0° et bout à 150° environ.

L'eau le décompose en acide bromhydrique et silice: $\text{Si}^2\text{Br}^4 + 4\text{H}_2\text{O} = 4\text{HBr} + \text{Si}^2\text{O}^4$. On peut l'obtenir en faisant passer des vapeurs de brome sur du silicium, ou sur un mélange de silice et de charbon.

533. Sesquibromure de silicium ($\text{Si}^4\text{Br}^6 - \text{Si}^2\text{Br}^6$). — Il se produit quand on verse du brome, goutte à goutte, dans une dissolution de sesquiodure de silicium dans le sulfure de carbone. C'est un corps solide cristallisé en lamelles; il bout vers 240° (M. Friedel).

534. Biiodure de silicium ($\text{Si}^2\text{I}^4 - \text{SiO}^4$). — Corps solide, presque incolore, fond à 120° , bout vers 290° , fumant à l'air humide. Chauffé à l'air, il brûle en donnant de l'iode et de la silice. Au contact de l'eau, il se décompose en silice et acide iodhydrique. On le prépare en faisant passer des vapeurs d'iode sur le silicium au rouge (M. Friedel).

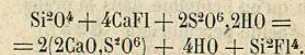
535. Sesquiodure de silicium ($\text{Si}^4\text{I}^6 - \text{Si}^2\text{I}^6$). — Obtenu par MM. Friedel et Ladenburg, en chauffant le biiodure avec de l'argent divisé. Il se dissout dans le sulfure de carbone, et y cristallise en prismes hexagonaux incolores, fumant à l'air, fusibles vers 250° . — Au contact de l'eau, il donne de l'acide iodhydrique et du sesquioxyde de silicium.

536. Oxychlorures de silicium. — MM. Troost et Hautefeuille ont constaté que lorsqu'on fait passer des vapeurs de bichlorure de silicium avec de l'oxygène, dans un tube de porcelaine chauffé à 1200° environ, il se forme une série d'oxychlorures dont les formules les plus simples sont: $\text{Si}^4\text{O}^2\text{Cl}^6$, $\text{Si}^4\text{O}^3\text{Cl}^5$, $\text{Si}^4\text{O}^4\text{Cl}^4$, $\text{Si}^4\text{O}^5\text{Cl}^3$, $\text{Si}^4\text{O}^6\text{Cl}^2$ et $\text{Si}^4\text{O}^7\text{Cl}$. Ils ont obtenu également des oxychlorures, en faisant passer du chlore, mêlé d'oxygène, sur du silicium faiblement chauffé. Le premier de ces oxychlorures avait déjà été obtenu par MM. Friedel et Ladenburg.

ACTION DE LA CHALEUR SUR LES OXYCHLORURES DE SILICIUM. — Lorsqu'on fait passer les vapeurs de l'un de ces oxychlorures, $\text{Si}^4\text{O}^2\text{Cl}^6$, par exemple, dans un tube de verre rempli de fragments de porcelaine, et chauffé au rouge sombre, on constate qu'elles se décomposent en oxychlorures plus oxygénés et plus condensés, tels que $\text{Si}^4\text{O}^3\text{Cl}^5$, $\text{Si}^4\text{O}^4\text{Cl}^4$, $\text{Si}^4\text{O}^5\text{Cl}^3$, etc., en même temps qu'il se régénère du bichlorure de silicium. (MM. L. Troost et P. Hautefeuille.)

FLUORURE DE SILICIUM.Équiv. $\text{Si}^2\text{F}^4 = 104 - 4 \text{ vol.}$ Poids atom. $\text{SiF}^4 = 104.$

537. Préparation. — Ce corps, découvert par Scheele et par Priestley, a été étudié par Gay-Lussac et Thenard. Pour le préparer, on chauffe, dans un petit ballon de 200° (fig. 260), 20 gr. de fluorure de calcium pulvérisé avec 20 gr. de sable ou de verre pilé et 120 gr. d'acide sulfurique très concentré; il se produit du sulfate de chaux et du fluorure de silicium; l'eau est retenue par l'excès d'acide sulfurique :



538. Propriétés. — C'est un gaz incolore, d'une odeur très forte; sa densité est 3,37. On peut le liquéfier et même le solidifier à -102° .

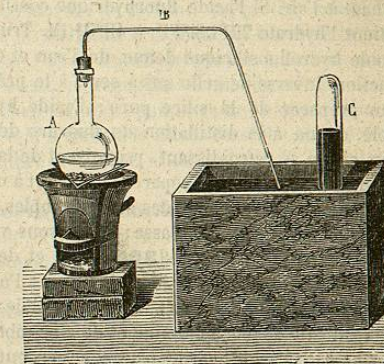
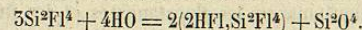


Fig. 260. — Préparation du fluorure de silicium.

Il éteint les corps en combustion et n'attaque pas le verre. Au contact de l'air humide, il répand d'épaisses fumées. L'eau le décompose en silice et en acide hydrofluosilicique, en dégageant $22c,34$:



Cette réaction est utilisée pour reconnaître la présence de la silice dans une substance minérale; on mêle cette matière pulvérisée avec du fluorure de calcium pur et de l'acide sulfurique, on chauffe dans une petite cornue de platine, et on fait rendre le gaz qui se dégage dans l'eau; on voit apparaître un dépôt de silice gélatineuse.

539. Acide hydrofluosilicique $2\text{HF}, \text{Si}^2\text{F}^4$. — Ce corps a été obtenu par Scheele. On le prépare en faisant arriver au fond d'une éprouvette à pied dans du mercure sous l'eau (fig. 261) un large tube à dégagement qui amène