



*A. Haller & P. Th. Muller*

---

*Traité élémentaire de Chimie*

---

**Chimie minérale**

**GEORGES CARRE & C. NAUD**  
Éditeurs



TRAITÉ ÉLÉMENTAIRE  
DE CHIMIE  
—  
CHIMIE MINÉRALE



TRAITÉ ÉLÉMENTAIRE  
DE  
CHIMIE

A L'USAGE DES CANDIDATS AU CERTIFICAT D'APTITUDE  
DES SCIENCES PHYSIQUES, CHIMIQUES ET NATURELLES ET DES CANDIDATS  
AUX BACCALAURÉATS SCIENTIFIQUES

---

CHIMIE MINÉRALE

---

PAR

**A. HALLER**

CORRESPONDANT DE L'INSTITUT  
DIRECTEUR DE L'INSTITUT CHIMIQUE  
DE LA FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

**P.-Th. MULLER**

MAÎTRE DE CONFÉRENCES  
A L'INSTITUT CHIMIQUE  
DE LA FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

---

PARIS  
GEORGES CARRÉ, ÉDITEUR  
3, RUE RACINE, 3  
—  
1896



TRAITÉ ÉLÉMENTAIRE

# DE CHIMIE

---

## CHIMIE MINÉRALE

Il arrive souvent que les phénomènes qui nous environnent et qui frappent tous les jours notre vue sont précisément ceux qui excitent le moins notre attention. Considérons, par exemple, le phénomène que dans le langage ordinaire on désigne sous le nom de *feu*. L'examen superficiel montre qu'il se produit là une destruction de substance avec formation de lumière et de chaleur ; certains corps *brûlent* et ont l'air de disparaître : bois, charbon, etc. ; d'autres, au contraire, ne brûlent pas : chaux, sable. L'expérience de chaque jour nous montre tout cela ; mais, si nous nous en tenons là, combien nous sommes peu renseignés !

Eh bien ! la chimie a précisément pour but d'approfondir l'étude de ces phénomènes où les *substances changent de nature*.

Donnons d'autres exemples : si l'on abandonne du fer à l'air humide, il se couvre peu à peu de taches brunes qu'on appelle *rouille* ; si le morceau de fer est suffisamment mince, et l'exposition à l'air assez longue, il finit par se transformer

totalemen en la substance brune, substance qui ne possède plus les propriétés du fer primitif.

De même, si on abandonne à l'air le jus des fruits (pommes, raisins), nous savons qu'il finit par devenir aigre, acide; il en est de même du lait, et nous pourrions multiplier les citations à l'infini.

Quelles sont les causes de tous ces phénomènes remarquables? Comment faut-il les étudier? Disons tout de suite que de pareilles transformations, dans lesquelles certaines substances disparaissent pour former d'autres corps, sont appelés des phénomènes ou *transformations chimiques*: la chimie est la science qui s'occupe de l'étude des métamorphoses de la matière.

Il existe des transformations, des phénomènes qui n'altèrent pas la composition des corps; par exemple, le fer peut être chauffé et refroidi; — il peut être déplacé, acquérir de la vitesse; — frappé, il rend un son, il vibre; — chauffé progressivement, il devient lumineux, d'abord rouge sombre, puis rouge vif et blanc; il émet de la lumière. Dans tous ces états le fer n'est pas semblable au fer primitif, au repos. On peut de plus le faire traverser par un courant électrique, le rendre aimanté, au contact ou à l'approche d'un aimant. Mais, en abandonnant le fer à lui-même, il reprend toutes ses propriétés primitives; il perd toutes celles qu'il possédait temporairement (faculté d'émettre la chaleur, la lumière, le son; d'attirer le fer, etc.). Ces transformations ne sont nullement comparables à la transformation en rouille; abandonnée à elle-même, la rouille ne reprend jamais l'éclat métallique, jamais ne se retransforme en fer.

Ce que nous venons de dire du fer s'applique, en général, à tous les corps; les transformations qui n'altèrent pas la composition des corps sont les transformations *physiques*; les transformations qui donnent naissance à de nouveaux produits avec de nouvelles propriétés sont les transformations *chimiques*.

Dans l'exemple cité plus haut, deux corps différents (le fer et l'oxygène de l'air) ont donné naissance à un troisième corps, la rouille. Il est aussi des cas où un corps composé peut, en se décomposant, fournir deux ou plusieurs substances nouvelles; par exemple, si dans un tube à essai on chauffe de l'oxyde rouge de mercure, on voit se former des gouttelettes de mercure et il se dégage un gaz, l'oxygène; nous en concluons que ce corps se compose de deux substances: oxygène et mercure. Ce résultat acquis par l'*analyse*, par la décomposition, peut être confirmé par une voie inverse, la *synthèse*, c'est-à-dire la recombinaison du corps primitif au moyen des parties constituantes, mercure et oxygène. Il suffit de chauffer le mercure dans une atmosphère d'oxygène, à une température inférieure à celle où l'oxyde se décompose; on voit alors l'oxyde rouge se former. Il est bon d'ajouter que toutes les synthèses ne sont pas aussi simples que celle de l'oxyde de mercure.

Nous apprendrons, en poursuivant l'étude de la chimie, quels sont les moyens, les artifices à employer pour faire la synthèse ou l'analyse des principaux corps.

Si l'on continue à décomposer, à analyser les différents corps de la nature, on finit par arriver à des substances que nos procédés actuels ne permettent pas de décomposer davantage. Ces substances sont appelées *corps simples* ou *éléments* chimiques. On ne peut actuellement ni les décomposer ni les transformer les uns dans les autres. Ce sont ces éléments, au nombre de soixante-dix environ, qui entrent dans la composition de tous les corps que nous connaissons; ce sont eux qui, en s'unissant les uns aux autres, en nombre et en quantité variables, forment tous les corps composés de la nature.

Voici la liste des corps simples, avec les abréviations ou symboles chimiques qui les représentent et la valeur de leurs poids atomiques (voir p. 4).

NOMS	SYMBOLE	POIDS atomique	NOMS	SYMBOLE	POIDS atomique
Aluminium.....	Al	27	Manganèse.....	Mn	55
Antimoine.....	Sb	120	Mercure.....	Hg	200
Argent.....	Ag	108	Molybdène.....	Mo	96
Argon.....	A	40	Nickel.....	Ni	59
Arsenic.....	As	75	Niobium.....	Nb	94
Azote..... Az ou	N	14	Or.....	Au	197
Baryum.....	Ba	137	Osmium.....	Os	191, 6
Bismuth.....	Bi	208	Oxygène.....	O	16
Bore.....	B	11	Palladium.....	Pd	106, 7
Brome.....	Br	80	Phosphore.....	P	31
Cadmium.....	Cd	112	Platine.....	Pt	195
Calcium.....	Ca	40	Plomb.....	Pb	207
Carbone.....	C	12	Potassium.....	K	39
Cæsium.....	Cs	133	Rhodium.....	Rh	103
Cerium.....	Ce	140	Rubidium.....	Rb	85, 5
Chlore.....	Cl	35, 5	Ruthénium.....	Ru	101, 7
Chrome.....	Cr	52	Samarium.....	Sa	150
Cobalt.....	Co	59	Scandium.....	Sc	44
Cuivre.....	Cu	63, 5	Sélénium.....	Se	79
Didyme.....	Di	142	Silicium.....	Si	28, 4
Erbium.....	Er	166	Sodium.....	Na	23
Étain.....	Sn	118	Soufre.....	S	32
Fer.....	Fe	56	Strontium.....	Sr	87, 5
Fluor.....	F	19	Tantale.....	Ta	183
Gallium.....	Ga	70	Tellure.....	Te	125
Germanium.....	Ge	72	Thallium.....	Tl	204
Glucinium... Gl ou	Be	9	Thorium.....	Th	232
Helium.....	He	4, 3	Titane.....	Ti	48
Hydrogène.....	H	1	Tungstène.. Tu ou	W	184
Indium.....	In	113, 7	Uranium.....	U	239, 4
Iode.....	I	127	Vanadium.....	Vd	51
Iridium.....	Ir	193	Ytterbium.....	Yb	173
Lanthane.....	La	138, 5	Yttrium.....	Y	89
Lithium.....	Li	7	Zinc.....	Zn	65, 4
Magnésium.....	Mg	24, 4	Zirconium.....	Zr	90, 7

### LOIS QUI PRÉSIDENT AUX COMBINAISONS

1° *Loi de la conservation de la masse (ou du poids).* — Si l'on détermine les poids des corps qui prennent part à une transformation chimique, on constate que la somme de ces poids reste invariable, qu'il s'agisse de la décomposition d'un produit en ses éléments, ou de la combinaison des éléments

entre eux : le poids du corps composé est égal à la somme des poids des composants. — Cette proposition fondamentale est due à Lavoisier qui l'a établie vers 1770; on l'exprime souvent en disant que « dans la nature rien ne se perd, rien ne se crée ». Cette loi est en contradiction apparente avec un certain nombre de faits; par exemple, les plantes proviennent d'un petit germe qui ne cesse de croître en volume et en poids; mais une observation plus attentive fait voir que la plante ne s'accroît qu'aux dépens des produits du sol et de l'air. — De même, quand après une combustion il semble ne rien subsister du corps qui a brûlé, c'est qu'il y a eu simplement transformation de produits solides ou liquides, visibles, en produits gazeux invisibles; et, en retranchant du poids de ces gaz le poids de l'oxygène de l'air qui a servi à les brûler, on retrouve le poids du corps brûlé.

**2° Loi des proportions définies, ou loi de Proust.** — Une combinaison chimique déterminée renferme toujours les mêmes éléments, et les rapports entre les poids de deux quelconques de ces éléments sont toujours les mêmes dans la combinaison donnée.

Par exemple, le sulfure de fer de n'importe quelle provenance renferme toujours 7 parties de fer pour 4 parties de soufre. Si l'on mélange les deux éléments dans d'autres proportions que celles-là, on formera, en chauffant, le même sulfure de fer, mais l'élément en excès restera non combiné. Ainsi, en prenant 4 grammes de soufre et 10 grammes de fer, on obtiendra 11 grammes de sulfure de fer et un résidu de 3 grammes de fer métallique que l'on pourrait séparer du reste par l'aimant. Le chloroforme, composé ternaire formé de carbone, d'hydrogène et de chlore, quel que soit son mode de préparation, renferme toujours ces éléments unis dans les rapports 12 : 1 : 106,5.

**3° Loi des poids ou des nombres proportionnels.** — Ces poids déterminés, suivant lesquels les corps se combinent,

ont été trouvés par l'analyse ; on les exprime d'abord *en pour cent*, c'est-à-dire on indique combien de parties du composant entrent dans 100 parties du composé. Considérons, par exemple, les combinaisons que le chlore, le brome et l'iode contractent avec l'hydrogène ; ce sont les acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique ; l'analyse donne les résultats suivants :

Cl.....	97,26	Br.....	98,77	I.....	99,22
H.....	2,74	H.....	1,23	H.....	0,78
	100,00		100,00		100,00

Remarquons que, dans ces corps, la quantité relative d'hydrogène est singulièrement petite ; l'expérience a donné, en général, le même résultat pour toutes les combinaisons hydrogénées ; l'hydrogène s'y trouve toujours en plus petite quantité que les autres éléments. Nous pouvons convenir, par conséquent, de prendre pour unité la quantité d'hydrogène qui entre dans les combinaisons et de compter les autres éléments au moyen de cette unité,  $H = 1$ .

Dans l'acide chlorhydrique, en représentant par  $x$  la quantité de chlore on aura :

$$\frac{x}{1} = \frac{97,26}{2,74}$$

d'où :

$$x = 35,5.$$

En opérant de même sur les acides bromhydrique et iodhydrique on trouve pour le brome, 80 ; et pour l'iode, 127 ; si bien que la composition de nos acides sera exprimée par les nombres :

Cl.....	35,5	Br.....	80	I.....	127
H.....	1	H.....	1	H.....	1
	36,5		81		128

Les nombres, 35,5, 80, 127 sont les *poids proportionnels* du chlore, du brome, de l'iode, en prenant l'hydrogène pour unité ( $H = 1$ ); ils expriment quel poids de ces corps se combine à l'unité de poids d'hydrogène.

Les éléments: chlore, brome, se combinent à des corps simples autres que l'hydrogène. Par exemple, avec le potassium (K) ils forment les chlorure, bromure, iodure de potassium, dont voici la composition centésimale fournie par l'analyse :

K.....	52,34	K.....	32,78	K.....	23,49
Cl.....	47,66	Br.....	67,22	I.....	76,51
	<u>100,00</u>		<u>100,00</u>		<u>100,00</u>

Nous pouvons aussi calculer, avec ces nombres, quelle quantité de potassium s'unit au poids proportionnel, 35,5, du chlore : soit  $x$  cette quantité, elle sera donnée par la proportion :

$$\frac{x}{35,5} = \frac{52,34}{47,66};$$

on trouve :

$$x = 39.$$

Ce nombre est le poids proportionnel du potassium rapporté à  $Cl = 35,5$ , par suite, indirectement à notre unité  $H = 1$ .

Si nous calculons de même le poids de potassium qui s'unit à 80 de brome ou à 127 d'iode, on trouve aussi 39. La composition des chlorure, bromure, iodure de potassium sera donc :

K.....	39	K.....	39	K.....	39
Cl.....	35,5	Br.....	80	I.....	127
	<u>74,5</u>		<u>119</u>		<u>166</u>

Nous voici en présence d'un fait remarquable ; le poids

proportionnel du potassium est le même, qu'on le rapporte au chlore, au brome ou à l'iode : le potassium se combine aux chlore, brome, iode dans le rapport des poids proportionnels des quatre corps. Ce résultat est général : si l'on détermine de proche en proche les poids proportionnels des éléments (par rapport à  $H = 1$  , chaque fois qu'il y a combinaison du potassium avec un de ces éléments, c'est le poids proportionnel 39 du potassium ou *un multiple* de ce poids, qui s'unit au poids proportionnel de l'élément considéré.

On peut donc trouver, par l'analyse des combinaisons, le poids des éléments qui se combinent entre eux directement ou indirectement et rapporter ces poids à  $H = 1$  ; en un mot, on peut construire un tableau des poids proportionnels de tous les éléments. Nous pouvons répéter, pour chaque élément du tableau, ce que nous venons de dire du potassium, c'est-à-dire que deux ou plusieurs éléments quelconques ne se combinent entre eux que dans le rapport de leurs poids proportionnels ou de multiples ou sous-multiples de ces poids proportionnels.

Ainsi, en résumé, toute réaction chimique a lieu entre des poids *définis*, bien déterminés, des corps en présence et les poids relatifs des corps qui se combinent peuvent être exprimés par des nombres appelés *poids proportionnels de l'élément* (c'est-à-dire par les poids proportionnels, leurs multiples ou leurs sous-multiples).

**4<sup>e</sup> Loi des proportions multiples, ou de Dalton.** — Il se présente une difficulté dans le choix des poids proportionnels des éléments et même une contradiction apparente avec la loi des proportions définies : c'est que souvent les mêmes éléments peuvent donner naissance à deux ou plusieurs produits. Par exemple, le carbone en s'unissant à l'oxygène forme le gaz carbonique et le gaz oxyde de carbone. Ici la loi des proportions définies reste toujours exacte, chacune des combinaisons y obéit ; un poids donné de charbon ne s'unit pas à un poids

quelconque et arbitraire d'oxygène, mais seulement à deux poids bien déterminés d'oxygène ; dans l'un des cas il forme le gaz carbonique, dans l'autre cas l'oxyde de carbone ; et ces poids sont entre eux dans des rapports très simples, l'un est le double de l'autre : 12 grammes de carbone s'unissant à 16 grammes d'oxygène pour donner l'oxyde de carbone, à 32 grammes pour former le gaz carbonique.

Ce fait est également général, il constitue la loi des proportions multiples que nous énoncerons comme il suit :

Lorsque deux éléments A et B se combinent en diverses proportions (c'est-à-dire donnent naissance à divers corps), les poids divers de B qui s'unissent à un même poids de A sont entre eux dans des rapports commensurables, qu'on peut exprimer par des nombres entiers.

Ainsi, l'oxygène et l'azote forment plusieurs composés ; les poids d'oxygène qui s'unissent au même poids d'azote (28 grammes) sont respectivement, dans le protoxyde d'azote, le bioxyde, l'anhydride azoteux, le peroxyde et l'anhydride azotique : 16 grammes,  $2 \times 16$ ,  $3 \times 16$ ,  $4 \times 16$ ,  $5 \times 16$ , c'est-à-dire ils sont entre eux comme les nombres 1, 2, 3, 4, 5.

## THÉORIE ATOMIQUE

Remarquons que les lois précédentes ont été établies par l'expérience seule, sans faire aucune hypothèse ; ce sont les bases de la chimie et elles restent vraies, quelles que soient les hypothèses que l'on puisse faire sur la constitution de la matière. Certaines hypothèses cependant sont commodes pour l'exposition des phénomènes chimiques et leur interprétation ; elles facilitent beaucoup le langage en permettant de s'exprimer avec plus de brièveté, de concision ; elles ne donnent lieu à aucun malentendu, à aucune idée fautive ; pour peu qu'on veuille réfléchir, on s'aperçoit bien vite qu'en dernière analyse tout repose sur l'expérience seule. Ceci bien posé, nous passons à l'exposé de l'*hypothèse*, ou *théorie atomique*.

Nous admettrons, avec les partisans de cette hypothèse que la matière n'est pas continue, mais qu'elle est formée de particules très petites que les forces physico-chimiques ne divisent jamais et auxquelles, pour ce motif, on donne le nom d'*atomes* ( $\alpha$  privatif ; τέμνειν, couper). Une combinaison chimique se fait par la juxtaposition de 2 ou plusieurs atomes qui forment ainsi la *molécule*; les atomes d'une molécule exercent les uns sur les autres une certaine attraction qui les maintient unis et qu'on appelle *affinité*. D'après cette hypothèse, il existe autant d'atomes différents qu'il y a d'éléments ou corps simples; la différence essentielle, la seule à laquelle nous nous arrêterons, est le poids. Les atomes des divers éléments n'ont pas le même poids; on ne connaît pas, du reste, le poids absolu des atomes dont nous n'avons aucun besoin. Nous conviendrons de prendre pour unité le poids de l'atome d'hydrogène (comme pour le poids proportionnel); nous verrons qu'alors le poids de l'atome d'oxygène est 16; de l'azote, 14; du mercure, 200; etc. Ces nombres, 1, 14, 16,... qui représentent le poids des atomes des éléments, quand le poids de l'atome d'hydrogène est pris égal à 1, sont appelés les *poids atomiques* des corps simples. (Voir le *tableau de ces poids atomiques*, p. 4.)

Nous ferons encore une autre convention : les symboles qui représentent les noms des éléments auront une valeur arithmétique égale au poids atomique de l'élément; H représentera 1 partie d'hydrogène (en poids); O, 16 parties d'oxygène; Cl, 35,5 de chlore; Hg, 200 de mercure. Une combinaison sera exprimée par un assemblage de symboles qui indiqueront la nature et le nombre d'atomes formant la molécule du corps composé. Exemple: l'eau est constituée par la combinaison de 2 éléments, l'oxygène et l'hydrogène; la molécule d'eau renferme 2 atomes d'hydrogène et 1 atome d'oxygène; la *formule* de l'eau sera donc  $H^2O$ ; H valant 1; et  $O = 16$ ; la simple inspection de la formule montre que l'eau est formée en poids de 2 parties d'hydrogène et de 16 parties d'oxygène. L'addition

de ces nombres donne 18 ;  $\text{H}^2\text{O} = 18$  ; ce nombre 18 est le poids moléculaire de l'eau. En général, le *poids moléculaire* d'un corps est la somme des poids atomiques qui entrent dans sa formule (en tenant compte de leurs coefficients) ; exemple : le gaz ammoniac,  $\text{AzH}^3$  ; poids moléculaire :  $14 + 3 = 17$  ; l'acide azotique,  $\text{HAzO}^3$  ; poids moléculaire :  $1 + 14 + 3 \times 16 = 1 + 14 + 48 = 63$ .

Montrons maintenant que la théorie atomique est bien d'accord avec les lois fondamentales.

**1° Conservation du poids.** — Une combinaison chimique devient une juxtaposition d'atomes, une décomposition devient une séparation d'atomes ; on ne détruit rien, on ne crée rien ; après la combinaison il y a autant d'atomes qu'avant, ils sont simplement arrangés dans un autre ordre ; c'est la loi de Lavoisier.

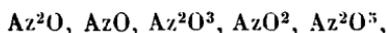
**2° Lois des proportions définies.** — Si l'on veut avoir une substance déterminée, il faut que toutes les molécules de cette substance soient identiques ; toutes ces molécules doivent donc renfermer le même nombre d'atomes semblables disposés de la même manière ; le rapport des poids des éléments qui se combinent est donc simplement le rapport des poids des atomes d'une même molécule ; ce rapport est constant, défini pour le même composé ; c'est la loi de Proust ; par exemple, pour l'eau, chaque molécule renfermant 2 atomes d'hydrogène et 1 atome d'oxygène, le rapport de Proust est :

$$\frac{2 \times 1}{16} = \frac{1}{8},$$

(1 partie d'hydrogène et 8 parties d'oxygène).

**3° Lois des proportions multiples.** — Considérons deux corps simples A et B qui peuvent donner plusieurs produits de combinaison ; comment ferons-nous ces composés dans la

doctrine atomique ? Nous prendrons, par exemple, 1 atome de A que nous unirons à 1 atome de B, puis 1 atome de A à 2 atomes de B; 1 atome de A à 3 atomes de B, etc.; ou 2 atomes de A à 3 atomes de B, à 5 atomes de B, etc. Aussitôt nous trouvons la loi des proportions multiples de Dalton; les poids de B qui peuvent s'unir à un même poids de A, pour donner des espèces chimiques distinctes, sont entre eux dans des rapports commensurables, exprimables en nombres entiers. Par exemple, pour les composés oxygénés de l'azote, on a les formules :



le symbole Az valant 14, et O = 16, on voit que les poids d'oxygène qui s'unissent au poids 28 d'azote ( $\text{Az}^2$ ) sont respectivement :

$$1 \times 16; 2 \times 16; 3 \times 16; 4 \times 16; 5 \times 16.$$

4° Enfin, la loi des poids proportionnels s'explique de la façon la plus claire; les acides considérés plus haut ont pour formules :



les composés formés avec le potassium sont :



si l'on cherche les poids de potassium qui s'unissent aux poids atomiques Cl, Br, I, on trouve évidemment le nombre  $\text{K} = 39$ . Si l'on cherche le poids de potassium qui s'unit à 16 grammes d'oxygène, on trouve :  $78 = 2 \times 39$ ; le composé (oxyde de potassium) aura pour formule  $\text{K}^2\text{O}$ . C'est le même nombre K, ou un multiple de ce nombre, qui entrera dans la formule de tous les composés du potassium. Nous pourrions énoncer la loi de proportionnalité en disant que les éléments

se combinent dans le rapport de leurs poids atomiques ou de multiples de ces poids atomiques. Cela revient à dire que les poids atomiques et moléculaires se confondent avec les poids proportionnels ou bien sont des multiples des poids proportionnels.

Ainsi la théorie atomique explique très simplement les lois fondamentales ; elle les interprète sans les altérer, sans rien leur enlever de leur rigueur mathématique. En écrivant  $H^2O$  nous indiquons nettement la composition de l'eau telle que la fournit l'expérience.

#### LOIS DES VOLUMES DE GAY-LUSSAC

Les lois que nous avons étudiées jusqu'à présent possèdent une rigueur absolument mathématique, c'est-à-dire que plus on améliore les procédés de vérification, plus on se convainc de leur complète exactitude. Les lois sur les volumes gazeux, que nous allons maintenant passer en revue, n'offrent plus le même caractère de rigueur ; à ce point de vue, on peut les ranger à côté de la loi de Mariotte. On sait les services que cette loi rend journellement en physique, dans les études des gaz et des vapeurs ; les lois des combinaisons en volumes et leurs conséquences sont de la même utilité pour le chimiste. Ces lois, dues à Gay-Lussac (1809), sont au nombre de deux :

1° *Quand deux corps gazeux se combinent, il existe un rapport simple entre les volumes des gaz (ou vapeurs) qui entrent en réaction ;*

2° *Il existe aussi un rapport simple entre le volume gazeux du corps composé et chacun des volumes des composants.*

Il est bien entendu que les volumes gazeux dont il s'agit ici sont supposés mesurés dans les mêmes conditions de température et de pression.

*Exemple.* — Le gaz chlorhydrique  $HCl$  est fourni par l'union de 1 volume d'hydrogène et de 1 volume de chlore

s'unissant pour fournir 2 volumes de gaz. Ici les rapports sont  $\frac{1}{1}$  et  $\frac{2}{1}$ . — Le gaz ammoniac  $\text{AzH}_3$  est formé par 1 volume d'azote qui se combine à 3 volumes d'hydrogène en donnant 2 volumes de gaz composé ; les rapports sont  $\frac{1}{3}$ ,  $\frac{2}{1}$ ,  $\frac{2}{3}$ . — La vapeur d'eau  $\text{H}_2\text{O}$  est constituée par l'union de 1 volume d'oxygène et de 2 volumes d'hydrogène qui forment 2 volumes de vapeur ; nous avons les rapports  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{2}{1}$  et  $\frac{2}{2}$  ou 1 : tous ces rapports sont très simples.

On peut ajouter aux lois de Gay-Lussac les remarques suivantes :

Quand les volumes gazeux qui se combinent ne sont pas égaux, il y a toujours contraction, c'est-à-dire que le volume du composé est plus petit que la somme des volumes des composants (exemple :  $\text{AzH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ). Quand, au contraire, les volumes gazeux sont égaux, il n'y a pas de règle fixe : dans certains cas, on n'observe point de contraction ; dans d'autres cas, elle existe.

**Hypothèse d'Avogadro et d'Ampère. Détermination des poids moléculaires.** — La simplicité des lois des combinaisons en volume et de la loi de Mariotte a suggéré à Avogadro (1811) et à Ampère (1814) une *hypothèse* très simple, qui rend compte du grand nombre de propriétés physiques communes à tous les corps gazeux et qui, de plus, va nous permettre de déterminer les poids moléculaires des substances chimiques.

**ÉNONCÉ.** — Dans les mêmes conditions de température et de pression, des volumes égaux de tous les corps gazeux (simples ou composés) renferment le même nombre de *molécules*.

Il s'ensuit que le rapport des poids moléculaires M et M' de deux substances est égal au rapport des poids de deux

volumes égaux de ces substances prises à l'état gazeux, autrement dit au rapport de leurs densités de vapeur  $D$  et  $D'$  :

$$\frac{M}{M'} \approx \frac{D}{D'}$$

Il suffit donc de connaître le poids moléculaire d'un seul corps gazeux pour en déduire le poids moléculaire de toutes les substances dont on a déterminé la densité de vapeur. Comme point de départ, nous choisirons l'hydrogène (ainsi que pour les poids atomiques), et nous déduirons le poids moléculaire de l'hydrogène de la composition en volume du gaz chlorhydrique formé, comme nous venons de le voir, de 1 volume d'hydrogène et de 1 volume de chlore, unis sans condensation en donnant 2 volumes du composé. La formule moléculaire la plus simple du gaz chlorhydrique est  $\text{HCl}$  (1 atome d'hydrogène + 1 atome de chlore). Si nous convenons de représenter par *deux volumes* ce poids moléculaire, le volume 1 (c'est-à-dire  $\text{H}$  ou  $\text{Cl}$ ) ne représentera, d'après l'hypothèse d'Avogadro, qu'un demi-poids moléculaire. Les poids moléculaires de l'hydrogène et du chlore seront donc représentés par  $\text{H}^2$  et  $\text{Cl}^2$  valant 2 volumes, comme  $\text{HCl}$ .

Ainsi le poids moléculaire de l'hydrogène  $\text{H}^2$ , valant 2 volumes, et le symbole  $\text{H}$  (poids atomique) étant égal en poids à 1, nous voyons que le poids moléculaire de l'hydrogène est égal à 2, en poids et en volume. Le poids moléculaire de l'hydrogène est le double de son poids atomique.

*Remarque.* — Si nous convenons de prendre les densités des corps gazeux par rapport à l'hydrogène, l'équation de plus haut devient :

$$\frac{M}{2} = D,$$

d'où :

$$M = 2D ;$$

*le poids moléculaire d'un corps est égal au double de sa densité de vapeur par rapport à l'hydrogène.*

Si l'on rapporte les densités à l'air, il faut multiplier, en outre, le facteur 2 par la densité de l'air rapportée à l'hydrogène, c'est-à-dire 14,4, et l'on aura :

$$M = 28,8d;$$

*le poids moléculaire d'un corps est égal à sa densité de vapeur prise par rapport à l'air, multipliée par le facteur 28,8.*

En résumé, le poids moléculaire d'une substance (simple ou composée) est le poids de cette substance qui, à l'état gazeux, occupe le même volume que le poids 2 d'hydrogène, dans les mêmes conditions de température et de pression.

On a pu ainsi déterminer le poids moléculaire de tous les corps susceptibles d'être réduits à l'état gazeux. Exemple : poids moléculaire du brome. La densité de vapeur du brome (par rapport à l'air) est 5,54 ; en multipliant ce nombre par 28,8, on trouve 159,55 ; d'autre part, le poids proportionnel du brome est 80 (voir p. 6) ; le poids moléculaire étant un multiple simple du poids proportionnel, on voit qu'ici ce multiple est 2 ; le poids moléculaire exact du brome est donc 160 ; la différence, 0,45, est due précisément aux lois des volumes sur lesquelles nous nous appuyons et qui ne sont qu'approchées, ainsi que nous l'avons fait remarquer.

Poids moléculaire du gaz sulfhydrique (formé de soufre et d'hydrogène) : La densité de ce gaz est 1,19, la multiplication par 28,8 donne 34,27 ; d'autre part, l'analyse pondérale nous indique que 1 gramme d'hydrogène s'unit à 16 grammes de soufre (poids proportionnel du soufre) pour former le gaz sulfhydrique ; le poids proportionnel de ce gaz est donc :  $1 + 16 = 17$ , dont le double, 34, se confond presque avec le poids moléculaire déduit des lois des volumes. Le poids moléculaire vrai du gaz sulfhydrique est donc 34.

Ces exemples montrent comment on corrige facilement les données des lois approchées des volumes, par les résultats rigoureux de l'analyse pondérale. Nous voyons ainsi le grand parti que l'on peut tirer de ces lois des volumes, et

nous constatons que leur caractère approché n'affecte en rien nos poids moléculaires. Ceux-ci sont tous basés, en dernière analyse, sur les lois mathématiques des poids.

**Autres méthodes de détermination des poids moléculaires.** — M. Raoult, en étudiant les lois de la congélation et de l'ébullition, a trouvé des méthodes qui permettent de déterminer le poids moléculaire de tous les corps *solubles* dans l'eau, l'acide acétique, le benzène, l'alcool, l'éther, etc., en un mot dans les dissolvants dont on peut facilement mesurer le point de congélation ou le point d'ébullition.

Si l'on représente par C la différence entre la température de congélation du dissolvant pur et la température de congélation de la dissolution, et par P le poids de matière dissoute dans 100 grammes de dissolvant, le poids moléculaire M est donné par la formule :

$$M = \frac{KP}{C},$$

K étant un facteur constant qui dépend de la nature du dissolvant, et que l'on détermine une fois pour toutes avec des corps dont le poids moléculaire est déjà connu.

De même, E représentant la différence correspondante entre les points d'ébullition (celui du dissolvant pur et celui de la dissolution), et K' une autre constante, on a :

$$M = \frac{K'P}{E}.$$

La première méthode est appelée *méthode cryoscopique*; la seconde méthode, *ébullioscopique*, ou *tonométrique*.

Grâce à ces divers procédés (densité de vapeur, cryoscopie, tonométrie), on a pu déterminer le poids moléculaire de la plupart des substances chimiques. Il est à peine besoin de faire observer que ces méthodes conduisent aux mêmes nombres, chaque fois qu'on peut les employer concurremment.

### DÉTERMINATION DES POIDS ATOMIQUES

Le poids moléculaire d'un corps est égal à la somme des poids atomiques des éléments affectés de leurs coefficients. Considérons un élément A dont le poids atomique est inconnu ; cherchons le *poids moléculaire* de toutes les substances renfermant l'élément A ; et inscrivons les divers poids de A qui se trouvent dans tous ces poids moléculaires : le poids atomique de A sera le plus petit de ces poids. En effet, l'atome étant la plus petite partie d'un corps simple qui se trouve dans une molécule, le poids atomique d'un élément sera la plus petite quantité de cet élément qui se trouve dans le *poids moléculaire* d'une quelconque de ses combinaisons.

Cherchons, par exemple, le poids atomique du chlore : nous déterminerons, entre autres poids moléculaires, ceux du tétrachlorure d'étain, du trichlorure de phosphore, du bichlorure de mercure ou sublimé, enfin du gaz chlorhydrique : on trouve que ces poids moléculaires sont respectivement :

260, 437,5, 271, 36,5,

et qu'ils renferment des poids de chlore égaux à :

142, 106,5, 71, 35,5.

Jamais on n'a rencontré de substance chlorée dont le poids moléculaire renferme *moins* de 35,5 de chlore. Par définition 35,5 est le poids atomique du chlore.

**Loi de Dulong et Petit.** — La chaleur spécifique des éléments *pris à l'état solide*, multipliée par le poids atomique correspondant, est égale à un nombre sensiblement constant, en moyenne 6,3.

Si la chaleur spécifique d'un corps simple à l'état solide est connue, on en déduira la valeur approchée de son poids atomique, on le contrôlera et on le fixera définitivement par l'analyse de ses combinaisons.

Nous avons ainsi à notre disposition deux moyens de fixer la valeur des poids atomiques; les deux méthodes se corroborent mutuellement. C'est en procédant de cette façon qu'on a obtenu les nombres du tableau (p. 4).

*Remarque.* — Les poids atomiques des éléments ne se confondent pas nécessairement avec leurs poids moléculaires; nous l'avons démontré directement pour l'hydrogène et le chlore, dont les formules moléculaires sont  $H^2$  et  $Cl^2$ . Le tableau suivant donne, pour un certain nombre d'éléments (pris à l'état gazeux), le poids atomique, la formule moléculaire, ainsi que le volume représenté par le poids *atomique*.

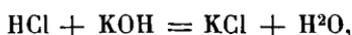
Nous avons vu que tous les poids moléculaires représentent 2 volumes de vapeur.

NOM DE L'ÉLÉMENT	SYMBOLE du POIDS ATOMIQUE	FORMULE MOLECULAIRE	VOLUMES GAZEUX représentés PAR LE POIDS ATOMIQUE
Hydrogène .....	H	$H^2$	1 volume
Fluor.....	F	$F^2$	1 »
Chlore.....	Cl	$Cl^2$	1 »
Brome.....	Br	$Br^2$	1 »
Iode.....	I	$I^2$	1 »
Oxygène.....	O	$O^2$	1 »
Soufre.....	S	$S^2$	1 »
Azote.....	Az	$Az^2$	1 »
Phosphore.....	P	$P^4$	1/2 »
Arsenic.....	As	$As^4$	1/2 »
Mercure.....	Hg	Hg	2 »

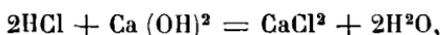
Cette valeur différente des poids atomiques et des poids moléculaires nous indique qu'à l'état libre les éléments n'existent pas, en général, sous une forme aussi simple que dans leurs combinaisons; les atomes d'un seul et même corps simple sont susceptibles de s'unir entre eux pour former la molécule du corps simple. Dans certains cas (pour le mercure, par exemple), les atomes restent séparés; le poids atomique coïncide avec le poids moléculaire.

## VALENCE DES ÉLÉMENTS

Quand deux corps réagissent entre eux pour en former un ou plusieurs autres, on peut interpréter le résultat en disant que les atomes de l'une des molécules ont pris la place des atomes de l'autre molécule, par exemple quand l'acide chlorhydrique s'unit à la potasse pour former du chlorure de potassium et de l'eau :



l'atome de potassium K a pris la place de l'atome d'hydrogène H, et réciproquement ; avec la chaux :



l'atome de calcium Ca a pris la place de 2 atomes d'hydrogène et s'est uni à 2 atomes de chlore. Dans aucun cas, 1 atome d'hydrogène n'est remplacé par plusieurs atomes des autres éléments ; au contraire, beaucoup d'éléments sont remplacés par plusieurs atomes d'hydrogène. Nous exprimons ce fait en disant que l'hydrogène est un élément *monovalent*, ou que la *valence* de l'hydrogène est 1. Le chlore qui s'unit à un atome d'hydrogène, le potassium qui se combine à un atome de chlore et qui peut remplacer un atome d'hydrogène sont aussi monovalents ; le calcium est bivalent. En général, on reconnaît la valence d'un élément en cherchant à combien d'atomes monovalents il peut se combiner (et, par conséquent, combien il peut en remplacer).

Cette notion de valence n'a rien de tout à fait absolu ; nous verrons, en effet, que beaucoup de métaux peuvent posséder deux et même plusieurs valences et donner naissance, dans chaque cas, à des séries de composés différents. Elle n'en est pas moins très importante et facilite singulièrement l'étude et la classification des diverses combinaisons d'un même métal.

## NOTIONS DE CRISTALLOGRAPHIE

Si nous jetons un coup d'œil sur les minéraux, notre attention est attirée, tout spécialement, sur certains d'entre eux, par exemple sur le cristal de roche, sur le spath d'Islande. Ces corps sont terminés par des surfaces planes réfléchissantes qui, par leur rencontre, forment un solide géométrique. On dit que ces corps sont *cristallisés*; on a affaire à des cristaux. — D'autres, au contraire, n'ont pas de formes régulières; ce sont les corps amorphes.

On peut produire artificiellement les cristaux; c'est une opération courante de laboratoire. On emploie pour cela plusieurs méthodes :

- |                 |   |  |
|-----------------|---|--|
| A. Voie sèche.. | } | 1° Fusion et refroidissement;              |
|                 |   | 2° Sublimation;                            |
| B. Voie humide. | } | 1° Dissolution à froid et évaporation;     |
|                 |   | 2° Dissolution à chaud et refroidissement. |

A. **Voie sèche.** — 1° FUSION ET REFOUDDISSEMENT. — Cette méthode convient au soufre et à la plupart des métaux. — En général, pour obtenir de beaux cristaux, on place le corps dans un creuset, on le fait fondre, on laisse refroidir lentement et, quand la croûte supérieure commence à se former, on décante le liquide restant. Dans ce cas le corps cristallise sur les parois du creuset.

2° SUBLIMATION. — Cette méthode est employée pour les corps facilement volatilisables : iode, arsenic, chlorure de mercure, chlorhydrate d'ammoniaque, camphre, acide benzoïque, anthracène, etc. — On place le corps au fond d'un matras, et celui-ci dans un bain que l'on chauffe progressivement. Au bout d'un certain temps, les vapeurs viennent se condenser sous forme de cristaux, dans les parties froides de l'appareil.

B. **Voie humide.** — Pour faire cristalliser un corps par

voie humide, on emploie un *dissolvant*, c'est-à-dire un liquide dans lequel le corps est soluble. Les principaux dissolvants employés sont : l'eau, l'alcool, l'éther, le chloroforme, le sulfure de carbone, la benzine.

1° DISSOLUTION A FROID ET ÉVAPORATION. — Cette méthode est applicable aux corps dont la solubilité est à peu près la même à chaud et à froid ; par exemple, le sel marin. La dissolution du corps faite à froid est soumise à l'évaporation spontanée ou bien encore à l'évaporation dans le vide.

2° DISSOLUTION A CHAUD ET REFFROIDISSEMENT. — On utilise ce procédé pour les corps qui sont plus solubles à chaud qu'à froid. Exemple : alun, azotate de potasse. On chauffe le dissolvant, et on y ajoute une quantité de substance plus grande que celle qui peut se dissoudre à froid. Par refroidissement il se forme des cristaux.

**Pourquoi fait-on cristalliser les corps ?** — La cristallisation permet d'obtenir les corps dans un état de grande pureté. Il suffit de choisir un dissolvant qui mette la substance cherchée en solution et laisse les corps étrangers qui la souillent ; ou bien encore, en se basant sur une différence de solubilité, on peut faire cristalliser les corps séparément.

Il est très difficile d'obtenir un corps unique, c'est-à-dire un corps parfaitement pur, s'il ne cristallise pas. Supposons qu'il s'agisse de séparer un mélange de liquides ; la distillation fractionnée est, la plupart du temps, impuissante ; mais, si l'un d'eux vient à cristalliser, on le sépare facilement et, par des cristallisations successives, au moyen d'un dissolvant approprié, on finit par l'obtenir pur.

La forme du solide géométrique auquel on arrive peut indiquer qu'on a affaire à tel corps et non pas à tel autre, un même produit, dans les mêmes conditions de cristallisation, affectant toujours la même forme géométrique avec les mêmes angles dièdres.

La cristallisation permet donc de différencier deux subs-

tances chimiques, ou permet de les identifier. En un mot, la forme cristalline est une constante physique, tout comme le point de fusion, la densité, etc.

### Systèmes cristallins

Tous les cristaux que l'on connaît peuvent rentrer dans six formes fondamentales ou primitives qui sont : le cube, le prisme droit à base carrée, le prisme droit à base rectangle, le prisme droit à base hexagonale, le prisme oblique à base rectangle, le prisme oblique à base parallélogramme.

Un cristal quelconque peut être dérivé de ces six types, suivant une loi que nous énoncerons tout à l'heure.

Examinons d'abord les *éléments* de ces différents types, c'est-à-dire les arêtes, les faces et les angles trièdres.

**Cube.** — On voit que dans le cube nous avons une seule espèce d'arête, une seule espèce de faces, une seule espèce d'angles trièdres.

**Prisme à base carrée.** — Nous avons deux sortes d'arêtes, les arêtes horizontales et les arêtes verticales ; nous avons deux sortes de faces, les faces horizontales et les faces verticales. Tous les angles trièdres sont égaux.

**Prisme à base rectangle.** — Dans ce système il y a trois sortes d'arêtes, deux sortes d'arêtes horizontales et une sorte d'arêtes verticales, trois sortes de faces et une sorte d'angles trièdres.

On considérerait de même les autres formes types.

Ces notions bien établies, voici comment on obtient les solides appartenant à chacun des types.

**Loi de symétrie.** — Quand un élément, angle ou arête, subit une modification, une *troncature*, la même troncature se reproduit sur tous les éléments *de même espèce*, et il forme un solide dérivé.

*Exemple.* — Dans le cube, tous les angles trièdres sont égaux. Coupons cet angle trièdre par un plan également incliné sur les arêtes. Cette modification devra se reproduire sur tous les angles, et on aura une forme dérivée, l'octaèdre (si les nouvelles faces sont suffisamment développées pour faire disparaître les faces du cube). En faisant d'autres modifications, on arrive à des solides différents. L'ensemble de ces solides, de ces formes dérivées, constitue le *système cubique*.

Dans le prisme à base carrée, il y a deux sortes d'arêtes. Une modification sur une arête horizontale devra se reproduire sur toutes les arêtes horizontales et non sur les arêtes verticales, etc. Une modification sur un angle trièdre atteindra tous les angles trièdres. Tous les solides ainsi obtenus composent le second système cristallin.

Quand les nouvelles faces ne sont pas suffisamment développées pour faire disparaître les anciennes, on a des formes composées; exemple: le cubo-octaèdre.

Ce qui précède suffit pour faire comprendre ce qu'est un système cristallin. Nous aurons ainsi les six systèmes suivants:

1° Système cubique ou régulier;

2° Système du prisme droit à base carrée, ou système quadratique ou tétragonal;

3° Système du prisme droit à base rectangle, ou système orthorhombique;

4° Système du prisme droit à base hexagonale, ou système hexagonal ou rhomboédrique;

5° Système du prisme oblique à base rectangle, ou système monosymétrique ou monoclinique;

6° Système du prisme oblique à base parallélogramme, ou système asymétrique ou triclinique.

D'après ce que nous venons de dire, on devrait toujours obtenir des corps géométriquement réguliers, et cependant, en général, la cristallisation ne les fournit pas sous cette forme. Certaines faces sont plus développées que d'autres, parce qu'elles ont été gênées dans leur formation, et à première

vue on ne peut reconnaître le système du cristal ainsi déformé ; mais les angles dièdres restent toujours les mêmes, et c'est leur mesure qui permet de trouver à quel système le corps appartient.

**Hémiédrie.** — Quelquefois, sur une forme cristalline complète, la moitié des faces n'existe pas. Cette suppression des faces se fait suivant certaines lois. On obtient ainsi les solides *hémièdres*.

**Polymorphisme.** — En général, une substance possède une forme cristalline déterminée qui est caractéristique pour elle, mais on connaît de nombreux corps qui cristallisent sous des formes différentes, faisant partie de deux ou plusieurs systèmes différents ; on dit que ces corps sont *dimorphes* ou *polymorphes*. Nous citerons, par exemple, le carbone qui nous donne le diamant, appartenant au système cubique, et le graphite, aux deux systèmes hexagonal et monoclinique ; — le soufre, qui cristallise en octaèdres du système rhombique et en prismes du système monoclinique ; — le carbonate de chaux est rhombique dans l'aragonite, et hexagonal dans le spath d'Islande.

**Isomorphisme.** — Enfin, il existe un grand nombre de substances qui, quoique composées d'éléments chimiques dissemblables, possèdent la même forme cristalline ; ces substances sont isomorphes.

LOI DE L'ISOMORPHISME, DE MITSCHERLICH. — Les corps isomorphes possèdent, en général, des formules chimiques semblables, c'est-à-dire que les éléments analogues sont représentés par le même nombre d'atomes, et, par suite, le nombre total des atomes est le même dans ces formules.

Exemple : dans le système rhombique les carbonates de chaux (aragonite), de baryte, de strontiane, de plomb, sont isomorphes ; les formules sont :

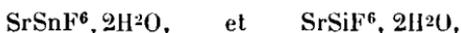


Le perchlorate de potasse est isomorphe avec le permanganate ; les formules de ces sels sont :



Cette loi de l'isomorphisme a permis de fixer la valeur d'un certain nombre de poids atomiques et de confirmer ainsi les conclusions tirées de la règle d'Avogadro et de la loi des chaleurs spécifiques de Dulong et Petit.

Ainsi, quand on eut reconnu l'isomorphisme des fluostannates et des fluosilicates, on donna à ces corps des formules contenant un nombre égal d'atomes d'étain et de silicium, par exemple pour les sels de strontium :



et de l'analyse des fluosilicates ainsi formulés on peut déduire aussitôt le poids atomique vrai du silicium.

### HYDROGÈNE

H — 1 ; poids mol., H<sup>2</sup> = 2.

L'hydrogène est un corps gazeux que l'on rencontre parmi les gaz qui constituent les fumeroles d'Islande et de Toscane ; il est aussi mélangé aux carbures d'hydrogène qui se dégagent des terrains pétrolifères. Il existe en grande quantité dans la photosphère du soleil et des autres étoiles fixes. A l'état de combinaison, on le trouve dans l'eau et dans la plupart des substances d'origine animale ou végétale. Lavoisier montra, en 1783, qu'il entre dans la composition de l'eau, composé binaire, de formule H<sup>2</sup>O, formé d'oxygène et d'hydrogène. Si l'on décompose l'eau *acidulée* par le courant électrique, l'hydrogène se dégage au pôle négatif, l'oxygène au pôle positif. L'expérience se fait dans l'appareil appelé *voltamètre* (*fig. 1*). Il se compose d'un vase dont le fond, constitué par une substance isolante, est traversé par deux fils de

platine qui servent d'*électrodes*, au-dessus desquels on peut disposer deux éprouvettes pleines d'eau. On introduit dans ce vase de l'eau contenant un peu d'acide sulfurique; dès que le courant passe, on voit des bulles gazeuses se former et monter dans les éprouvettes. Le volume de l'hydrogène formé est à chaque instant le double du volume de l'oxygène. Voici quelle est l'explication du phénomène: l'eau pure ne conduit

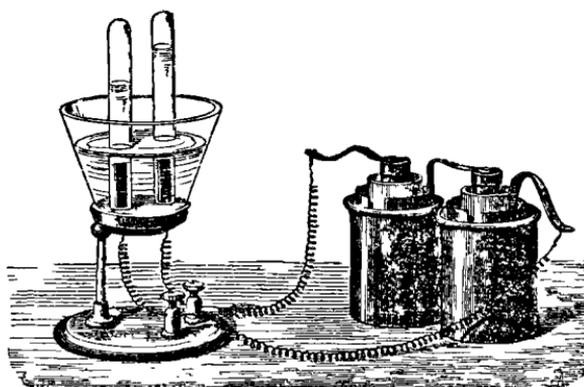
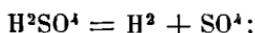
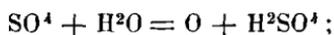


FIG. 1. — Voltamètre.

pas l'électricité et ne peut, par conséquent, être décomposée par le courant, c'est l'acide sulfurique dissous qui est électrolysé suivant le schéma :



l'hydrogène se dégage au pôle négatif (autour de la *catode*); le reste de la molécule, le *radical*  $\text{SO}^4$ , s'en va au pôle positif et tend à se dégager autour de l'*anode*; mais le radical  $\text{SO}^4$  n'est pas susceptible d'exister à l'état libre: il décompose l'eau suivant l'équation :



l'oxygène se dégage à l'anode, et l'acide sulfurique est indéfiniment régénéré. En résumé, les choses se passent comme

si c'était l'eau que le courant décompose, et c'est ce phénomène, un peu complexe, que l'on nomme d'habitude la *décomposition de l'eau par le courant électrique*.

*Remarque.* — Les deux parties en lesquelles le courant électrique décompose certains corps dissous dans l'eau sont appelés les *ions*, l'ion qui s'en va à l'anode est l'*anion* (ou ion négatif) ; l'ion qui se rend à la cathode est le *cation* (ou ion positif). Dans l'exemple précédent le radical négatif  $\text{SO}^4$  est l'anion ; l'hydrogène est le cation.

Dans les laboratoires, on prépare ordinairement l'hydrogène en décomposant les acides sulfurique ou chlorhydrique étendus par le zinc (*fig. 2*) ; on se sert d'un flacon à une

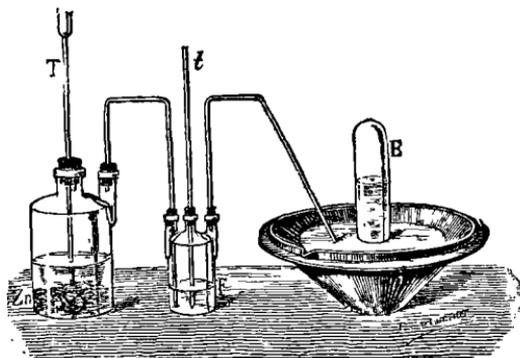
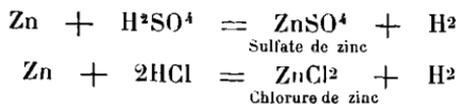


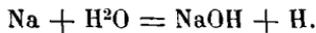
FIG. 2. — Appareil pour la préparation de l'hydrogène, avec flacon laveur.

tubulure dans lequel on introduit de la grenaille de zinc et de l'acide étendu ; l'hydrogène se dégage aussitôt, on le fait barboter dans l'eau d'un flacon laveur pour le débarrasser des gouttelettes d'acide entraînées, et on le recueille dans des éprouvettes ou des flacons sur l'eau. Voici les formules qui expriment la réaction :

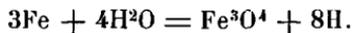


(le zinc est bivalent, il remplace 2 atomes d'hydrogène et se combine au radical bivalent  $\text{SO}^4$  pour former le sulfate, ou à 2 atomes de chlore monovalent pour donner le chlorure).

L'hydrogène se forme encore en décomposant l'eau par certains métaux. Les métaux *alcalins*, tels que le sodium, le potassium décomposent l'eau à froid, dégagent de l'hydrogène et se combinent au reste de l'eau (radical OH, appelé *hydroxyle* ou *oxyhydrile*) pour former de la soude ou de la potasse, NaOH ou KOH :



Le fer porté au rouge décompose l'eau : on fait cette expérience, qui est due à Lavoisier, en dirigeant un courant de vapeur d'eau à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge et contenant un faisceau de fils de fer ; l'eau est décomposée, l'oxygène se combine au fer, l'hydrogène se dégage, l'oxyde de fer qui se forme est l'oxyde magnétique  $\text{F}^3\text{O}^4$  :



**Propriétés physiques.** — L'hydrogène est un gaz incolore, sans odeur ni saveur quand il est pur ; celui du commerce doit son odeur à des impuretés. C'est le plus léger de tous les corps connus ; sa densité par rapport à l'air est 0,0695 ; 1 litre d'hydrogène à 0° sous la pression de 760 millimètres pèse 0<sup>gr</sup>,08988 (ou sensiblement 0<sup>gr</sup>,09). On prend souvent, en chimie, sa densité pour unité, et on y rapporte les densités des autres corps gazeux. On peut mettre la légèreté de l'hydrogène en évidence par l'expérience du transvasement (*fig.* 3) : si l'on tient une éprouvette remplie de ce gaz l'orifice en haut, au-dessous d'une autre éprouvette pleine d'air, l'hydrogène passe rapidement du vase inférieur dans le vase supérieur, où il est possible de l'enflammer.

L'hydrogène est le plus difficile à liquéfier de tous les gaz ; son *point critique* est à — 234°,5 ; à cette température, à

laquelle on arrive par la détente, il se liquéfie sous la pression de 20 atmosphères (pression critique) ; au-dessus du point critique il reste gazeux, à quelque pression qu'on le

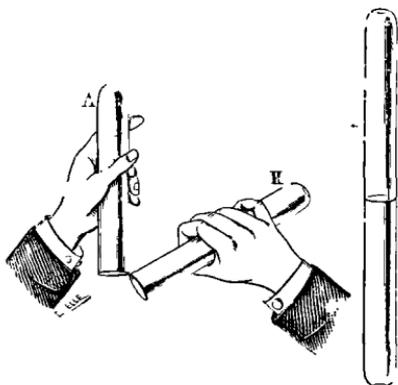


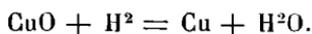
FIG. 3. — Ascension de l'hydrogène dans une éprouvette pleine d'air.

soumette. Sous la pression de 1 atmosphère, la température de l'hydrogène liquide est  $-243^{\circ},5$  ; cette température, la plus basse qu'on ait mesurée jusqu'à présent, est le point d'ébullition normal de l'hydrogène liquide (OLSZEWSKI, 1895).

**Propriétés chimiques.** — Sa propriété la plus saillante est de se combiner au gaz oxygène pour former l'eau ; il peut former avec l'air un mélange très détonant ; il brûle à l'air avec une flamme presque incolore, la coloration habituelle est due à des matières étrangères. L'hydrogène n'entretient pas la combustion, c'est-à-dire que les substances qui se combinent d'habitude à l'oxygène en brûlant ne sont pas capables de s'unir à l'hydrogène dans les mêmes conditions. Il n'est pas capable non plus d'entretenir la respiration, mais il n'est pas vénéneux.

L'hydrogène, grâce à sa grande affinité pour l'oxygène, est un bon *réducteur* ; si on le fait passer à travers un tube chauffé au rouge, contenant des oxydes, il les réduit en enlevant l'oxygène et met le métal en liberté ; par exemple, avec

l'oxyde de cuivre noir on obtiendra du cuivre métallique rouge :



L'hydrogène se combine à certains métaux pour former des espèces d'alliages (hydrures de potassium  $\text{K}^2\text{H}$ , de sodium  $\text{Na}^2\text{H}$ ) ; si on électrolyse de l'eau acidulée en prenant comme cathode une lame de palladium, l'hydrogène, au lieu de se dégager, s'unit au palladium. Comme, d'ailleurs, il est conducteur de la chaleur et de l'électricité, on le considère comme un véritable métal gazeux.

**Applications. Chalumeau oxhydrique.** — L'hydrogène, en se combinant à l'oxygène, donne une flamme extrêmement chaude (flamme oxhydrique). On produit la combustion continue à l'aide du *chalumeau* (fig. 4). Cet instrument se compose

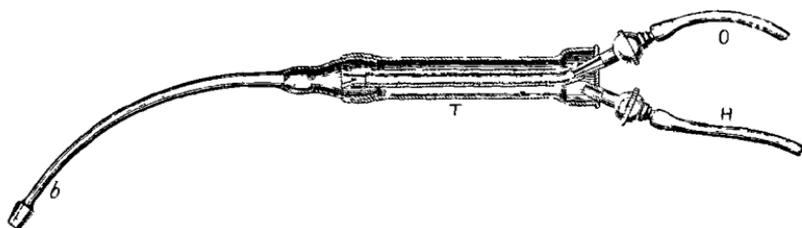


FIG. 4. — Chalumeau à gaz oxhydrique.

de deux tubes concentriques de métal : le tube central amène l'oxygène, l'hydrogène arrive par la partie annulaire. Grâce à la température énorme de la flamme oxhydrique, il est possible de faire des soudures autogènes, c'est-à-dire de souder directement un métal à lui-même, sans l'intermédiaire d'aucun alliage étranger.

## MÉTALLOÏDES

---

### PREMIÈRE FAMILLE DES MÉTALLOÏDES

#### ÉLÉMENTS HALOGÈNES

Ce groupe renferme des corps qui possèdent des propriétés chimiques analogues. On les appelle halogènes, parce qu'ils sont susceptibles d'engendrer des sels (αλας), en se combinant directement aux métaux.

#### FLUOR

F = 19; poids mol., F<sup>2</sup> 38.

Ce corps se trouve dans la nature en quantités notables, mais toujours combiné à d'autres éléments, principalement à la chaux, par exemple dans le fluorure de calcium CaF<sup>2</sup>, et sous forme de fluorure double d'aluminium et de sodium AlF<sup>3</sup>, 3NaF, ou cryolithe. On a longtemps cherché à l'isoler, mais sans succès; cela tient à ses propriétés chimiques extrêmement actives; le fluor attaque tous les corps, la plupart du temps avec une grande rapidité: il faut surtout éviter les moindres traces d'humidité, le fluor décomposant aussitôt la vapeur d'eau avec mise en liberté d'oxygène et formation d'acide fluorhydrique. M. Moissan a réussi à l'isoler en 1886, par l'électrolyse de l'acide fluorhydrique anhydre tenant en dissolution du fluorure de potassium KF. L'acide fluorhydrique anhydre se comporte comme l'eau pure, il ne se laisse pas traverser par le courant électrique; nous avons vu que dans le cas de l'eau acidulée, c'est l'acide qui est décomposé, ici c'est le fluorure de potassium qui est dissous:



le fluor se dégage à l'anode et le potassium dégagé à la cathode décompose l'acide fluorhydrique, reforme du fluorure de potassium et met de l'hydrogène en liberté. Tout se passe comme si HF était directement décomposé avec dégagement de fluor à l'anode et d'hydrogène à la cathode.

L'expérience se fait dans un tube en U en platine (*fig. 3*) fermé par des bouchons de spath-fluor (fluorure de calcium cristallisé) que traversent les électrodes : la cathode est en platine, l'anode en

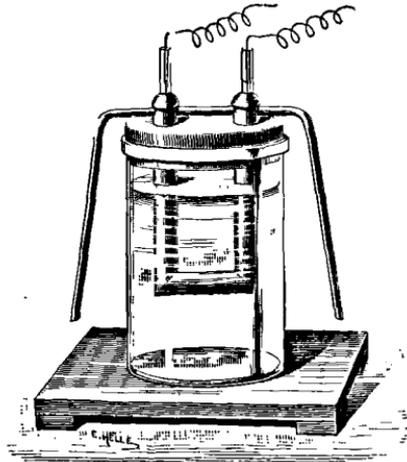


FIG. 3. — Préparation du fluor.

platine iridié. L'appareil plonge dans un vase renfermant du chlorure de méthyle traversé par un courant d'air de manière à abaisser la température jusque vers  $-50^{\circ}$ .

Le fluor est un gaz jaune, doué d'une odeur extrêmement désagréable. Quand il est bien pur, il n'attaque pas trop le platine au-dessous de  $100^{\circ}$ , si bien qu'on a pu déterminer sa densité : elle répond sensiblement à la formule  $F^2$  qui représentera donc le poids moléculaire du fluor libre.

Au point de vue chimique, le fluor est caractérisé par son extrême activité ; si dans l'appareil producteur on dispose, du côté de l'anode, certains corps, tels que de l'iode, du soufre, du phosphore, des métaux, du verre, du bois, on constate qu'ils sont tous vivement attaqués ; le fluor se combine à froid au silicium cristallisé en le transformant en fluorure de silicium gazeux  $SiF^4$ . Nous avons déjà dit qu'il décompose l'eau instantanément : il se produit de l'acide fluorhydrique et l'oxy-

gène est mis en liberté, en grande partie sous la forme d'ozone.

### CHLORE

Cl = 35,5 ; poids mol., Cl<sup>2</sup> = 71.

Le chlore a été isolé par Scheele, en 1774. Il se rencontre dans la nature, principalement sous la forme de chlorure de sodium NaCl, de potassium KCl. On le fabrique industriellement :

1° Par électrolyse du chlorure de potassium ; à la cathode on obtient de la potasse, pendant qu'à l'anode le chlore se dégage ;

2° On enlève le chlore de l'acide chlorhydrique HCl au moyen de l'oxygène de l'air :



on fait passer pour cela un mélange d'air et de gaz chlorhydrique dans des tubes chauffés au rouge et renfermant des boules d'argile imprégnée de sels de cuivre (chlorure, sulfate) ; l'oxydation de HCl s'effectue dans ces conditions et on recueille du chlore (procédé Deacon) ;

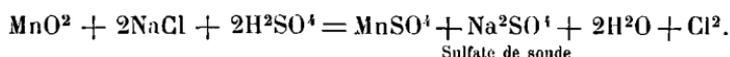
3° Enfin, un troisième mode de préparation industrielle, qui est aussi celui des laboratoires, consiste à décomposer l'acide chlorhydrique par le bioxyde de manganèse MnO<sup>2</sup> :



La moitié du chlore se combine au métal pour former le chlorure de manganèse MnCl<sup>2</sup>, l'autre moitié se dégage.

Dans les laboratoires l'opération se fait dans un ballon de verre ; le bioxyde de manganèse est employé en petits fragments et l'acide chlorhydrique sous la forme de dissolution aqueuse ; il suffit de chauffer légèrement, le dégagement du gaz est très régulier,

Nous verrons qu'on prépare l'acide chlorhydrique par l'action de l'acide sulfurique  $H^2SO^4$  sur le sel marin  $NaCl$  ; on peut donc aussi obtenir du chlore en employant, non plus l'acide chlorhydrique directement, mais un mélange de sel marin et d'acide sulfurique : on fera réagir l'acide étendu (2 parties d'acide et 1 partie d'eau) sur le mélange de bioxyde et de sel marin ; on chauffe légèrement ; la réaction est un peu plus compliquée :



**Propriétés physiques.** — Le chlore est un gaz jaune verdâtre, plus lourd que l'air ; sa densité correspond à la formule moléculaire  $Cl^2$  ; comme il est assez soluble dans l'eau et qu'il attaque le mercure, on profite de sa grande densité pour le recueillir par déplacement. On le liquéfie facilement par la pression (6 atmosph. à  $0^{\circ}$ ), et actuellement on met en vente des cylindres de fer remplis de chlore liquide. Il se solidifie à  $-102^{\circ}$ .

**Propriétés chimiques.** — C'est un élément très actif qui se combine facilement avec un grand nombre de corps ; la poudre d'antimoine y prend feu, le phosphore s'y enflamme ; l'or et le platine sont attaqués. Nous remarquerons surtout sa grande affinité pour l'hydrogène ; les deux éléments se combinent lentement à froid ; à chaud ou au soleil il se produit une violente explosion, la combinaison est instantanée.

Le chlore agit aussi sur les composés organiques qui renferment de l'hydrogène, souvent l'hydrogène est enlevé avec une telle énergie qu'il ne reste que le carbone ; c'est ce qui arrive quand on plonge dans un flacon plein de chlore du papier imprégné d'essence de térébenthine. — Cette action du chlore explique ses propriétés décolorantes et désinfectantes. Le chlore décompose lentement l'eau à froid ; il forme avec elle un hydrate  $Cl^2, 8H^2O$ .

**Action sur l'organisme.** — L'odeur du chlore est extrêmement désagréable; il irrite les bronches et les poumons, détermine rapidement une toux opiniâtre, de la dyspnée, des crachements de sang. Contre la suffocation occasionnée par l'inhalation d'air chargé de Cl, on recommande l'usage du lait pris à petits coups et à doses répétées.

**Emplois.** — Le chlore sert à fabriquer les chlorures décolorants (chlorure de chaux, eau de Javel); on l'emploie au blanchiment des toiles, de la pâte à papier, et à la préparation d'un certain nombre de chlorures et de chlorates: (chlorure d'aluminium, bichlorure de mercure ou sublimé, chlorate de potasse).

C'est un excellent *désinfectant*: agissant sur la matière organique, il détruit les éléments des fermentations bactériennes et putrides. Il détruit, d'ailleurs aussi, l'hydrogène sulfuré  $H^2S$  et le gaz ammoniac  $AzH^3$ , et ses réactions sont mises à profit dans les cas d'asphyxie par  $H^2S$ :



Pour reconnaître des *petites* quantités de chlore, on peut avoir recours à l'odorat, au papier ioduré et amidonné qui bleuit, ou bien profiter de ses propriétés décolorantes et de sa faculté d'attaquer et de dissoudre une feuille d'or.

## BROME

Br = 80 ; poids mol.,  $Br^2 = 160$ .

Ce corps a été découvert par Balard, en 1826, dans les eaux-mères des marais salants (dues à l'évaporation des eaux de la mer); on en rencontre aussi aux environs des mines de sel gemme. Il y existe sous la forme de bromure de sodium, de potassium et de magnésium  $NaBr$ ,  $KBr$ ,  $MgBr^2$ . Enfin, on le trouve dans les cendres des varechs, en même temps que

l'iode. Ces cendres sont lessivées, et les eaux provenant du lessivage sont concentrées pour séparer par cristallisation les chlorures et les sulfates; on acidule ensuite à l'acide sulfu-

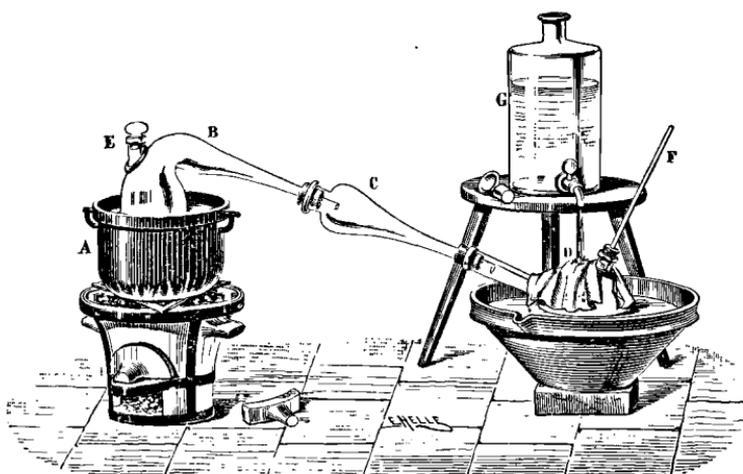


FIG. 6. — Préparation du brome.

rique, pour décomposer les sulfures et les carbonates ; on précipite l'iode à l'aide d'un courant de chlore ; enfin, on évapore à siccité et on traite le résidu par le bioxyde de manganèse et l'acide sulfurique :

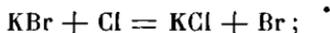


On chauffe le mélange dans une cornue tubulée E (fig. 6), munie d'une allonge C qui aboutit dans un ballon D bien refroidi, où le brome vient se condenser.

**Propriétés physiques.** — C'est un liquide rouge brun, lourd, d'une odeur suffocante, comme celle du Cl (d'où son nom : βρωμος, puanteur). Il cristallise à  $-7^{\circ},3$ , en donnant une masse brillante comme l'iode ; il émet des vapeurs épaisses à la température ordinaire et bout à  $63^{\circ}$ .

Il est un peu plus soluble dans l'eau que le chlore, et forme comme lui un hydrate  $\text{Br}^2, 10\text{H}^2\text{O}$ .

**Propriétés chimiques.** — Il possède celles du chlore, mais atténuées; le chlore le déplace de ses sels :



par contre, le Br déplace l'iode. Il agit sur les carbures d'hydrogène comme le chlore, en enlevant l'hydrogène et s'y substituant.

Les brûlures occasionnées par l'action du Br liquide sur la peau sont dangereuses, très douloureuses et difficiles à cicatrifier.

**Usages.** — C'est un agent important de la chimie organique. On l'emploie à la fabrication des bromures de potassium, de sodium, de strontium, qui servent, en médecine, comme sédatifs du système nerveux, et du bromure d'argent qui est employé en photographie (gélantino-bromure). Mélangé à de la silice poreuse (Kieselguhr) sous la forme de boules, il constitue un désinfectant.

### IODE

$I = 127$ ; poids mol.,  $I^2$  jusque vers  $600^\circ$ ;  $I$  au-dessus de  $1500^\circ$

Découvert par Courtois, en 1812, dans les cendres des varechs, étudié principalement par Gay-Lussac, l'iode se trouve, comme le brome, dans l'eau de mer, sous la forme d'iodures, mais en quantités extrêmement faibles; certaines plantes marines (algues, fucus, éponges) jouissent de la propriété d'accumuler les iodures dans leurs tissus, si bien qu'en incinérant ces algues on obtient une cendre qui renferme des proportions assez notables d'iodures. — On a également trouvé des iodures dans les eaux-mères du nitrate de soude du Chili.

On peut retirer l'iode de ses combinaisons de la même manière que le chlore ou le brome, par  $MnO^2 + H^2SO^4$ . Mais il est plus commode, dans le traitement des cendres de varechs que nous avons indiqué, de précipiter l'iode par un courant de chlore (en prenant garde de ne pas aller jusqu'à la décomposition des bromures):



L'iode se rassemble sous la forme d'une poudre noirâtre, on le recueille sur des filtres, on le sèche; puis, on le sublime.

**Propriétés physiques.** — L'iode sublimé forme de grandes tables qui possèdent l'éclat métallique; en vase clos, il fond à  $114^{\circ},1$  en donnant un liquide rouge brun et une vapeur dont la pression, à cette température, est de  $89^{mm},8$ ; il bout vers  $186^{\circ}$  (à  $186^{\circ},4$  la tension de sa vapeur est de  $764^{mm},2$ ); il émet, quand on le chauffe, des vapeurs violettes, d'où son nom (*ιώδες*, violet). L'état moléculaire de cette vapeur se modifie à mesure qu'on élève la température; vers  $400^{\circ}$ , sa densité répond la à formule  $I^2$ ; puis, elle diminue peu à peu, redevient constante et correspond à la formule simple  $I$ , à partir de  $1500^{\circ}$ .

L'iode est peu soluble dans l'eau à laquelle il ne communique qu'une coloration jaune; il se dissout dans l'alcool en brun foncé: *teinture d'iode*; dans l'éther, en brun; dans le chloroforme et le sulfure de carbone, en violet; le sulfure de carbone l'enlève à la solution aqueuse.

**Propriétés chimiques.** — L'iode possède les propriétés générales du chlore et du brome, mais ses affinités sont bien moindres; il ne se combine aux métaux que si on élève la température, ne s'unit à l'hydrogène qu'à chaud et seulement en partie (Voir *Acide iodhydrique*) et, en général, n'enlève pas dans les mêmes conditions que  $Cl$  et  $Br$  l'hydrogène des matières organiques.

**Action physiologique. Emplois.** — L'iode possède une odeur particulière rappelant un peu celle du chlore; il colore la peau en brun et est légèrement caustique, mais beaucoup moins que le brome. Il a reçu d'importantes applications médicales; c'est un excitant de la nutrition, un excellent antiseptique; on le prescrit contre le rachitisme, le goître, la syphilis, etc., sous forme de teinture ou à l'état d'iodures alcalins. On l'emploie aussi comme excitant et vésicant de la peau et des muqueuses que l'on badigeonne avec de la teinture d'iode. Enfin, cette teinture sert comme antiseptique, en injections sous-cutanées (pour détruire des foyers purulents, des kystes, etc.). On conseille quelquefois l'eau iodée pour laver les plaies et désinfecter la gorge. — A haute dose, les iodures sont toxiques; des doses petites, mais répétées, produisent l'amaigrissement, des palpitations, etc. — Il faut éviter que les iodures employés ne renferment des iodates ( $KIO_3$ ), sinon l'on risque de véritables empoisonnements chroniques.

La réaction caractéristique de l'iode est celle que l'on obtient avec l'empois d'amidon (1 gramme d'amidon, chauffé avec 100 grammes d'eau, dans une capsule, jusqu'à l'ébullition, puis filtré); il se forme une combinaison d'un bleu intense qui permet de reconnaître des traces d'iode et qui caractérise l'iode *libre*, et non les iodures.

#### Remarques générales sur les halogènes

Résumons en quelques mots nos connaissances sur les quatre éléments semblables que nous venons d'étudier; nous remarquerons que leurs différences de propriétés sont graduées, et cette gradation est liée directement à la valeur du poids atomique:

F,	Cl,	Br,	I
19	35,5	80	127

A mesure que le poids atomique s'élève, la matière se condense; le fluor est gazeux, le chlore se liquéfie facilement,

le brome est liquide à la température ordinaire, enfin l'iode est solide. Le point de fusion va en s'élevant du brome à l'iode; le point d'ébullition aussi; de même la densité à l'état liquide ou solide; enfin, la couleur se fonce de plus en plus.

L'affinité pour l'hydrogène marche dans le même sens; celle du fluor est violente, celle de l'iode est très faible. Chaque élément chassera donc de ses combinaisons hydrogénées les éléments qui viennent après lui. — Ajoutons que les quatre corps sont monovalents dans l'immense majorité de leurs combinaisons.

Des éléments ayant des propriétés semblables, et qui varient aussi *graduellement* avec le poids atomique, constituent une *famille naturelle*.

La connaissance de ces familles, de ces groupes, est importante: elle permet de classer les corps simples, de résumer facilement leurs propriétés, par suite, d'en rendre l'étude plus commode.

## ACIDES HALOGÉNÉS

Les éléments halogènes se combinent à un atome d'hydrogène pour former des acides qui répondent à la formule



### ACIDE FLUORHYDRIQUE

#### HF

Cet acide a été observé pour la première fois par Scheele, en 1771. On le prépare en traitant le fluorure de calcium, bien pulvérisé par de l'acide sulfurique :



L'opération doit se faire dans une cornue C en plomb ou en

platine (*fig. 7*), l'acide fluorhydrique attaquant le verre ; on chauffe un peu et on reçoit l'acide qui passe dans un gros

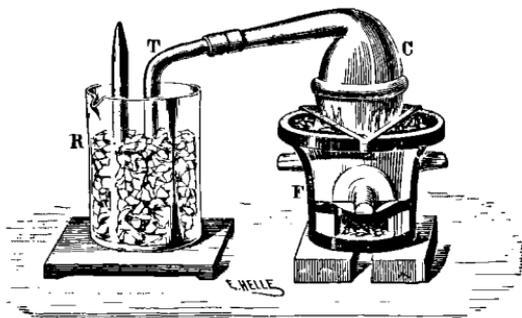


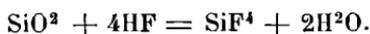
FIG. 7. — Préparation de l'acide fluorhydrique.

tube en U, entouré de glace, R, et contenant un peu d'eau. Le gaz acide vient se condenser ; on peut le conserver dans des flacons de gutta-percha. On a ainsi une dissolution d'acide fluorhydrique.

L'acide anhydre s'obtient en décomposant par la chaleur le fluorhydrate de fluorure de potassium bien sec :



L'acide fluorhydrique pur est un liquide fumant à l'air en attirant l'humidité ; il bout à  $+ 19^{\circ}$ . La solution aqueuse concentrée dégage aussi d'abondantes fumées ; quand on la distille il passe à  $120^{\circ}$  un liquide renfermant 33,3 0/0 d'acide. L'acide fluorhydrique dissout tous les métaux, à l'exception de l'or, du platine et du plomb ; il attaque tous les oxydes, même l'anhydride borique  $\text{B}^2\text{O}^3$  et la silice  $\text{SiO}^2$  ; avec la silice il se forme du fluorure de silicium gazeux  $\text{SiF}^4$  :



Le verre, renfermant de la silice, est attaqué par l'acide ; on met ce fait à profit dans la gravure sur verre (*fig. 8*). Ordinaire-

rement on recouvre le verre à graver d'une couche mince de cire ou de paraffine, on grave sur cette couche et on expose

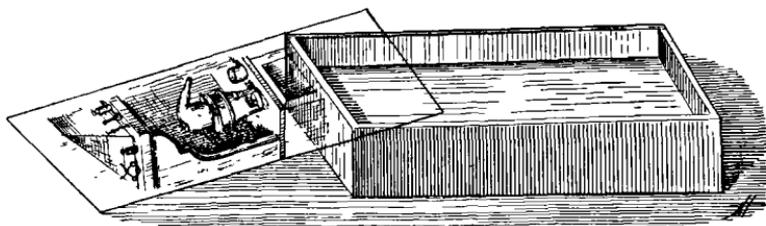


FIG. 8. — Gravure sur verre.

le dessin à l'action de l'acide fluorhydrique gazeux ou liquide. Les vapeurs donnent une gravure mate, la solution fournit une gravure polie.

**Emplois médicaux.** — La solution concentrée de HF décompose les tissus en donnant des blessures très douloureuses ; mais les vapeurs sont moins dangereuses à respirer qu'on pourrait le croire d'après la causticité du liquide ; on a employé la vapeur, diluée dans l'air, pour combattre la tuberculose pulmonaire. La solution au millième est utilisée comme antiseptique dans les pansements chirurgicaux.

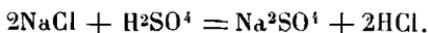
## ACIDE CHLORHYDRIQUE

### HCl

Nous avons dit que l'hydrogène et le chlore peuvent s'unir directement à la lumière du soleil ou quand on chauffe leur mélange ; l'hydrogène brûle dans le chlore quand on l'enflamme, et, réciproquement, le chlore brûle dans l'hydrogène. En général, on nomme *combustion*, en chimie, toute combinaison d'un corps avec un gaz accompagnée d'un dégagement de lumière et de chaleur.

Le mode de préparation est analogue à celui qui nous a servi pour HF ; on fait réagir l'acide sulfurique sur un chlo-

rure, on choisit le plus commun de tous, le chlorure de sodium NaCl; on emploie des morceaux de sel *fondus*, pour que la surface d'attaque soit moindre :



L'opération se fait dans un ballon et nécessite une douce chaleur; le gaz se dégage bien régulièrement; on le dessèche en le faisant passer à travers des éprouvettes à chlorure de calcium  $\text{CaCl}_2$ , ou à ponce imbibée d'acide sulfurique ( $\text{CaCl}_2$  et  $\text{H}_2\text{SO}^4$  sont des corps très avides d'eau); on le recueille sur le mercure.

**Propriétés.** — Le gaz chlorhydrique est incolore; par la pression, il se condense assez facilement en un liquide incolore qui bout à  $-80^\circ$  et se solidifie à  $-113^\circ$ . Très avide d'eau,

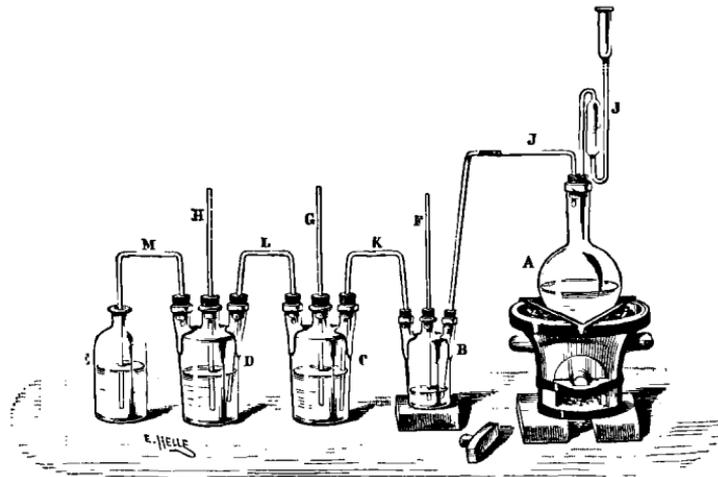


FIG. 9. — Solution de HCl.

il forme des fumées blanches au contact de l'air humide; l'eau en dissout 450 à 500 fois son volume; on fait la dissolution en dirigeant le gaz dans une série de flacons B, C, D à

trois tubulures, dits flacons de Woulf (*fig. 9*). La solution saturée renferme 43 0/0 de gaz et fume fortement à l'air; en la chauffant, on dégage une partie du gaz; puis, à 110°, il distille un liquide renfermant 20 0/0 de gaz, et que de nouvelles distillations n'altèrent pour ainsi dire plus; la composition de ce liquide répond à la formule  $\text{HCl}, 8\text{H}^2\text{O}$ . — C'est la dissolution aqueuse de gaz  $\text{HCl}$  qui porte le nom d'*acide chlorhydrique*. Si l'on fait passer du gaz dans l'acide refroidi vers — 23°, il se forme des cristaux qui ont pour formule  $\text{HCl}, 2\text{H}^2\text{O}$ . et qui constituent un hydrate chlorhydrique.

L'acide industriel est un des produits de la fabrication de la soude par le procédé Leblanc, comme nous le verrons plus tard; l'acide commercial est impur, de couleur jaune; il contient du fer, de l'arsenic et de l'acide sulfurique.

L'acide pur sert en médecine. Dans les recherches toxicologiques il s'agit de déceler quelquefois l'acide libre en présence de matières organiques et de chlorures. M. Arm. Gauthier recommande l'emploi de l'acétate mercurique, qu'on ajoute à la matière et qui donne du sublimé  $\text{HgCl}^2$  avec l'acide *libre*; on évapore à sec dans le vide; on reprend par l'éther anhydre qui enlève le sublimé formé, on analyse ensuite ce produit pour y constater la présence du chlore et du mercure.

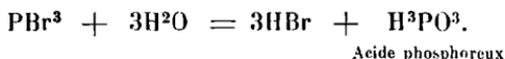
L'acide chlorhydrique a de très nombreux emplois industriels; il sert à faire le chlore, les chlorures décolorants, le chlorure de zinc désinfectant; on l'emploie au décapage des métaux, etc. Nous le retrouverons souvent dans la suite.

## ACIDE BROMHYDRIQUE

### HBr

L'acide bromhydrique, découvert par Balard (1826), ne peut se préparer, comme les deux premiers termes de la série, par l'action de l'acide sulfurique sur un bromure, car  $\text{H}^2\text{SO}^4$

le décomposerait ; on emploie un détour, et l'on part du tri bromure de phosphore que l'on décompose par l'eau :



Le tribromure coule goutte à goutte d'un entonnoir à robinet dans un ballon contenant de l'eau ; le gaz bromhydrique se dégage, on le recueille sur le mercure, ou bien on le fait barboter dans des flacons de Woulf (comme HCl). — Quant au tribromure  $\text{PBr}^3$ , il s'obtient facilement en dissolvant le phosphore dans le sulfure de carbone, ajoutant la quantité théorique de brome, puis chassant le dissolvant par évaporation.

Pour éviter la préparation préalable de  $\text{PBr}^3$ , on le fait directement en laissant couler goutte à goutte du brome sur le phosphore rouge, renfermé dans un ballon avec un peu d'eau ou d'acide bromhydrique dilué ; le gaz HBr se dégage ; avant de le recueillir, on le fait passer dans un tube renfermant du phosphore qui empêchera l'entraînement des vapeurs de brome.

L'acide bromhydrique est un gaz incolore, liquéfiable à  $-73^\circ$  (sous la pression atmosphérique) ; il est extrêmement soluble dans l'eau ; à  $15^\circ$  la solution saturée renferme 50 0/0 de HBr. Si l'on distille la solution, il passe à  $125^\circ$  un liquide de composition constante  $\text{HBr} + 5\text{H}^2\text{O}$ . — On forme, comme pour HCl, l'hydrate cristallisé  $\text{HBr}, 2\text{H}^2\text{O}$  en faisant passer du gaz HBr dans la solution de l'acide refroidi vers  $-20^\circ$ .

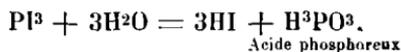
Au point de vue chimique, le gaz HBr possède les propriétés de HCl ; il est moins stable, il se décompose à  $1000^\circ$ , alors que HCl résiste à  $1500^\circ$ . -- La solution d'acide bromhydrique s'altère au contact de l'oxygène de l'air, surtout à la lumière ; elle brunit peu à peu, par suite de la mise en liberté du brome :



## ACIDE IODHYDRIQUE

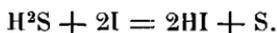
## HI

Découvert, en 1813, par Clément et Desormes, ce corps ne peut, pas plus que HBr, être préparé par l'action de l'acide sulfurique sur un iode ; il serait décomposé par  $H^2SO^4$ . On a recours au même artifice que pour HBr. Dans une cornue tubulée, on met du phosphore rouge (1 partie), de l'eau (150 parties) et de l'iode (15 parties), et on chauffe doucement ; l'iode et le phosphore réagissent en donnant le triiodure  $PI^3$  que l'eau décompose :



On recueille le gaz par déplacement comme le chlore, car le mercure le décompose.

Pour avoir une solution, il suffit de faire passer un courant d'hydrogène sulfuré  $H^2S$  dans de l'eau où l'on introduit lentement de l'iode pulvérisé :



Il se dépose du soufre, on filtre et on distille.

Le gaz iodhydrique est facilement liquéfiable (à  $0^\circ$  sous la pression de 4 atmosphères), il se solidifie à  $-55^\circ$ . Très soluble dans l'eau qui, vers  $10^\circ$ , en dissout environ 400 fois son volume. Quand on distille la solution, il passe vers  $127^\circ$  un liquide de composition constante  $HI + 5H^2O$ .

Le gaz iodhydrique est le plus instable des quatre acides halogénés ; la chaleur le décompose *partiellement* dès  $200^\circ$  ; par refroidissement lent, l'iode et l'hydrogène se recombinent. C'est là un exemple de *dissociation*, c'est-à-dire de décomposition limitée et réversible, effectuée sous l'action de la chaleur ; lorsque la température diminue lentement, les produits de la décomposition se recombinent et reforment le corps primitif.

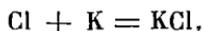
Si l'on enflamme le mélange d'oxygène et de gaz HI, il se forme de l'eau et l'iode est mis en liberté; l'acide iodhydrique est détruit de même par l'acide nitrique  $\text{HAzO}^3$  et, en général, par tous les *oxydants*; aussi HI sert-il de *réducteur* (p. 30).

La solution d'acide iodhydrique est décomposée par l'oxygène de l'air, surtout au soleil; la solution jaunit peu à peu, l'iode devenu libre reste d'abord dissous dans l'excès de HI; puis, il finit par se déposer en cristaux.

#### Remarques générales sur les acides halogénés

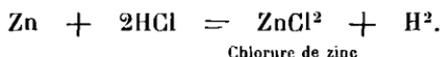
Nous venons de voir que les combinaisons des halogènes et de l'hydrogène montrent des propriétés tout à fait analogues. A la température ordinaire, ils forment des gaz fumant à l'air, à odeur pénétrante, pouvant être condensés par la seule pression. Facilement solubles dans l'eau, la chaleur ne les chasse pas complètement de leurs solutions; il distille des liquides de composition sensiblement constante, qui peuvent être considérés comme des combinaisons de l'acide halogéné et d'eau. Ces solutions constituent des acides énergiques (*hydracides*) qui rougissent fortement la teinture de tournesol. Au point de vue de la stabilité, on constate qu'elle diminue à mesure que le poids moléculaire augmente. Il en est de même de l'affinité pour l'hydrogène: tandis que le fluor décompose l'eau à froid pour former HF, l'acide iodhydrique, au contraire, est facilement décomposé par l'oxygène avec mise en liberté d'iode. Le chlore et le brome sont intermédiaires.

Nous avons dit que les halogènes sont susceptibles de se combiner directement aux métaux pour donner des *sels* :

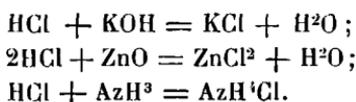


Les sels formés par les halogènes se désignent par la terminaison *ure* suivie du nom du métal; on a ainsi les fluorures, chlorures, bromures, iodures.

Les acides halogénés agissant sur les métaux peuvent donner les mêmes sels avec dégagement d'hydrogène :



Ces acides se combinent également aux *bases*, c'est-à-dire à des corps qui bleussent le papier de tournesol, et dont les principaux types sont la potasse KOH, l'oxyde de zinc ZnO et le gaz ammoniac  $\text{AzH}^3$  :



Nous verrons que les *oxacides* (ceux qui renferment de l'oxygène) se comportent de même ; les noms des oxacides sont tous terminés par la désinence *eux* ou *ique*, les sels correspondants, par la désinence *ite* ou *ate*.

D'après ce qui précède, nous voyons que les *acides* sont des combinaisons hydrogénées, dont l'hydrogène peut être remplacé par un métal par l'action directe de l'acide sur le métal, sur un oxyde ou un hydroxyde. Notons, en passant, que le groupe  $\text{AzH}^4$  (ammonium) joue le même rôle qu'un métal, comme nous le verrons plus loin. Les sels sont le résultat des réactions précédentes des acides ; on peut les considérer comme des acides dont l'hydrogène est remplacé par des métaux ; en général, les sels n'ont pas d'action sur la teinture de tournesol.

Nous avons signalé plus haut plusieurs catégories de bases ; dans la pratique courante, on désigne, en effet, sous le nom de base aussi bien un hydroxyde, comme la potasse KOH, ou la chaux  $\text{Ca}(\text{OH})^2$ , qu'un oxyde tel que l'oxyde de zinc ZnO, la chaux vive CaO, ou que la dissolution de gaz ammoniac  $\text{AzH}^3$ . Il semble prouvé actuellement que toutes les bases dissoutes dans l'eau renferment le groupement OH (hydroxyle)

de la potasse et des hydroxydes ; comme il n'est pas de substance rigoureusement insoluble dans l'eau, il est facile d'admettre que les oxydes, tels que l'oxyde de plomb  $PbO$ , l'oxyde de mercure  $HgO$ , possèdent, dans la partie dissoute, la formule  $Pb(OH)_2$ ,  $Hg(OH)_2$  ; de même, l'ammoniaque aura pour formule  $AzH^4.OH$ . Le radical  $OH$  caractérisera donc les bases dissoutes, absolument comme l'hydrogène remplaçable par un métal est caractéristique d'un acide. Et la formation d'un sel par la combinaison d'un acide dissous et d'une base quelconque sera toujours accompagnée d'élimination d'eau.

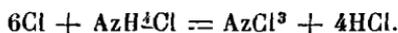
#### PRINCIPES DE THERMOCHIMIE

Nous avons vu que, lorsque les halogènes se combinent aux autres éléments, il y a souvent dégagement de chaleur et de lumière ; le fait est général : toute combinaison chimique est accompagnée d'un phénomène thermique (dégagement ou absorption de chaleur). La chaleur étant une des formes de l'énergie, nous en concluons que les corps chimiques possèdent de l'énergie potentielle (analogue à celle d'un ressort tendu) qui se manifeste sous la forme calorifique pendant la combinaison ( $H + Cl$ ), ou la décomposition (explosion de la dynamite). La quantité de chaleur qui se dégage dans une réaction est donc importante à considérer : elle permet souvent de prévoir le sens des réactions ; elle renseigne sur la stabilité et sur l'allure générale des combinaisons qui se forment. Suivant qu'une réaction dégage de la chaleur ou en absorbe, on l'appelle réaction *exothermique* ou *endothermique*. L'union du chlore et de l'hydrogène, celle de l'oxygène et de l'hydrogène sont exothermiques ; les produits qui en résultent, acide chlorhydrique et eau, sont des corps exothermiques formés avec dégagement de chaleur. Ces corps renferment moins d'énergie que leurs composants, ils sont donc plus stables que les mélanges  $H + Cl$ ,  $H^2 + O$ , de leurs composants. Ce sont des combinaisons *directes*.

Très souvent les réactions exothermiques ont lieu dès que les corps composants sont mis en contact ; dans beaucoup de cas, par contre, il faut provoquer la réaction par des moyens étrangers (élévation de température, électricité) ; du reste, pour qu'une réaction chimique, si énergique soit-elle, ait lieu entre deux ou plusieurs corps, il faut qu'ils soient préalablement portés à *une certaine température*. On a démontré récemment qu'aux températures très basses (au-dessous de  $-125^{\circ}$ ) il ne se produit plus aucune réaction chimique, même entre corps liquides ; par exemple, l'acide sulfurique ne rougit plus la teinture de tournesol ; le virage ne commence qu'à  $-110^{\circ}$  (R. PICTET, 1893).

Lorsqu'une réaction exothermique a commencé en un point de la masse, elle continue presque toujours spontanément : la chaleur dégagée par les portions combinées suffit pour amener les parties non combinées à la température de combinaison ; la réaction continue de proche en proche avec plus ou moins de vivacité, elle peut aller jusqu'à l'explosion ( $H + Cl$ ,  $H^2 + O$ ).

Les réactions endothermiques ne se font pas directement ; comme le composé renferme plus d'énergie que les composants, on ne peut l'obtenir que par voie indirecte ; par exemple, on ne peut combiner directement le chlore et l'azote ; la combinaison  $AzCl^3$  ne s'obtient que par voie détournée, à l'aide d'une réaction qui dégage de la chaleur ; par exemple dans l'action du chlore sur une solution de chlorure d'ammonium :



Aussi le système endothermique  $AzCl^3$  n'est pas stable ; le moindre choc le transforme en  $Az + Cl^3$  avec une violente explosion.

La décomposition du corps a lieu exactement en sens contraire ; les composés exothermiques renferment moins d'énergie que leurs composants ; il faut donc, pour les détruire, leur rendre cette énergie. On y arrive ordinairement par une

forte chaleur; par exemple, en chauffant la vapeur d'eau à 1.500 ou 2.000°, on la décompose en partie en O et H, mais jamais en totalité (dissociation), les deux gaz ayant toujours une tendance à la recombinaison (corps exothermique).

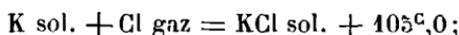
Pour les corps endothermiques, la décomposition est facile et totale; il suffit de la provoquer, elle continue seule, souvent violemment avec explosion, et pendant cette décomposition, le corps dégage la chaleur, l'énergie qu'il avait absorbée en se formant; nous citerons le chlorure d'azote  $\text{AzCl}_3$  qu'il suffit de toucher; le bioxyde d'azote  $\text{AzO}$ , l'acétylène  $\text{C}^2\text{H}^2$ , le cyanogène  $\text{C}^2\text{Az}^2$ , qui se décomposent avec explosion, si on fait détoner dans leur sein une capsule de fulminate.

D'après ce qui précède, les seules réactions susceptibles de se continuer spontanément sont les réactions exothermiques, celles qui dégagent de la chaleur; les réactions endothermiques ont besoin, pour se faire, du secours sans cesse renouvelé d'énergies auxiliaires. Nous pouvons conclure de là que, si l'on fait réagir plusieurs corps les uns sur les autres, la réaction se fera, *en général*, dans le sens où il se dégagera le plus de chaleur, où l'énergie dépensée sera la plus grande possible. En d'autres termes, si l'on considère un système de corps en réaction, ce système tend généralement à la *production des corps qui dégagent le plus de chaleur*. C'est là le principe célèbre du *travail maximum*, dont l'importance a surtout été mise en évidence par M. Berthelot, et qui permet de prévoir et d'expliquer les réactions dans un grand nombre de cas.

Donnons quelques exemples: la chaleur de formation du chlorure de potassium  $\text{KCl}$  solide est  $+ 105^{\circ}\text{C}$ ,0; les chaleurs de formation sont toujours rapportées au poids moléculaire exprimé en grammes, ou à la *molécule-gramme* (1); nous voulons dire que 1 atome K solide ou 39 grammes, en s'unissant à 1 atome Cl gazeux ou  $35^{\text{gr}},5$  pour former du chlorure de potas-

(1) On emploie souvent l'expression abrégée de *molécule* ou d'*atome* pour désigner le poids moléculaire ou le poids atomique, évalués en grammes.

sium solide, dégage  $105^{\circ}\text{C}$  (grandes calories), ce que l'on exprime par le schéma :



de même :



Que va-t-il se passer si l'on fait agir du chlore sur KBr? On pourra avoir :



la chaleur dégagée sera :

$$105,0 - 100,4 = + 4^{\circ}\text{C},6;$$

la réaction aura lieu; Cl déplace le brome du bromure de potassium. Nous avons vu aussi que le chlore déplace l'iode :



il se dégage :

$$105,0 - 85,4 = + 19^{\circ}\text{C},6;$$

l'iode est mis en liberté; et les réactions inverses n'ont pas lieu; l'iode ne décompose pas KCl: il y aurait absorption de chaleur.

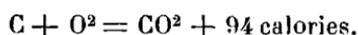
Autre exemple : action du soufre sur l'acide iodhydrique gazeux et action inverse de l'iode sur une solution d'hydrogène sulfuré. Nous avons vu que l'iode décompose la *solution* d'hydrogène sulfuré en formant une solution d'acide iodhydrique; cette réaction dégage de la chaleur. Inversement la vapeur de soufre décompose le *gaz* iodhydrique HI avec production de gaz sulfhydrique  $\text{H}^2\text{S}$  et dépôt d'iode: ici encore la réaction est possible, car elle est exothermique.

Dans l'étude de la thermochimie, principalement dans les applications physiologiques, on se sert souvent d'un autre

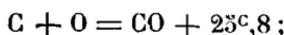
principe, absolument rigoureux, dit *principe de l'état initial et de l'état final* et que nous énoncerons, avec M. Berthelot, de la façon suivante :

Si un système de corps simples ou composés, pris dans des conditions déterminées, éprouve des changements physiques ou chimiques capables de l'amener à un nouvel état, sans donner lieu à aucun effet mécanique extérieur au système, la quantité de chaleur dégagée ou absorbée par l'effet de ces changements dépend uniquement de l'état initial et de l'état final du système; elle est la même, quelles que soient la nature et la suite des états intermédiaires.

Ainsi le charbon se combine à l'oxygène pour donner de l'oxyde de carbone CO et de l'acide carbonique CO<sup>2</sup>. Si nous le brûlons directement et entièrement, nous obtiendrons de l'acide carbonique :



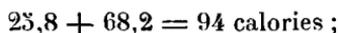
Nous pouvons arriver au même résultat en transformant d'abord le carbone en oxyde de carbone :



puis, nous brûlerons cet oxyde de carbone en le combinant à l'oxygène :



Nous avons ainsi transformé notre carbone en gaz carbonique CO<sup>2</sup>; les états initial et final sont les mêmes; dans le second cas nous avons obtenu :



c'est précisément la chaleur dégagée en passant directement de C à CO<sup>2</sup>; les réactions intermédiaires ne l'ont pas changée.

« Ce principe, dit M. Armand Gautier, nous donne seul,

chez les êtres vivants, le moyen de distinguer les quantités d'énergie ou de chaleur attribuable à chacune des transformations de nos tissus, et d'éliminer l'inconnue qui résulte du mécanisme mystérieux que mettent en œuvre les cellules et les tissus organisés, en un mot les influences vitales. »

Par exemple, si l'on introduit du soufre dans un organisme animal, il s'oxyde et finit par se retrouver dans les urines sous forme de sulfate de potasse ; la quantité de chaleur dégagée par la formation de ce sel dans l'organisme sera la même que si on avait combiné directement le soufre à l'oxygène pour faire de l'acide sulfurique et unir ensuite cet acide à la potasse.

---

## DEUXIÈME FAMILLE DES MÉTALLOÏDES

### OXYGÈNE, SOUFRE (SÉLÉNIUM, TELLURE)

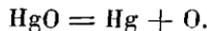
#### OXYGÈNE

O = 16 ; poids mol., O<sup>2</sup> = 32.

Découvert presque simultanément par Priestley, en 1774, et Scheele, en 1775. Sa nature et son rôle ont été déterminés par Lavoisier, qui lui donna son nom, croyant que cet élément entraît dans la composition de tous les acides (ὄξυς, acide ; γεννᾶν, engendrer).

L'oxygène est l'élément le plus répandu du globe ; il existe à l'état libre dans l'air ; combiné à l'hydrogène, il forme l'eau. Il existe en proportions notables dans la plupart des minéraux et des corps organiques.

On peut l'obtenir en décomposant l'oxyde rouge de mercure :



On le prépare ordinairement dans les laboratoires par la

calcination du chlorate de potasse  $\text{KClO}_3$  seul, ou mieux mélangé avec du bioxyde de manganèse :



L'opération se fait dans une marmite de fonte (*fig. 10*), dont

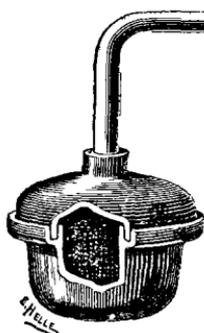


FIG. 10. — Cornue Salleron en fer pour la préparation de l'oxygène.

le couvercle est simplement luté au plâtre, de manière qu'il puisse se soulever sous le moindre excès de pression; il porte un tube abducteur en son milieu.

Dans l'industrie, on emploie fréquemment un procédé indiqué par Boussingault : chauffé à  $700^\circ$  dans un courant

d'air sec, l'oxyde de baryum  $\text{BaO}$  fixe un atome d'oxygène pour donner du bioxyde  $\text{BaO}_2$ ; si l'on vient maintenant à faire le vide dans l'appareil, le bioxyde se décompose en  $\text{BaO} + \text{O}$ ; cet oxygène est refoulé par des pompes dans des cylindres d'acier où on l'emmagasine sous une pression de 120 atmosphères.

L'oxygène est un gaz incolore, sans odeur, ni saveur; il est liquéfiable au-dessous de  $-119^\circ$  (température critique); il bout à  $-182^\circ,7$  et n'a pas encore été obtenu sous la forme solide.

L'oxygène forme des combinaisons avec la plus grande partie des éléments; souvent la combinaison est directe et accompagnée d'un dégagement de lumière et de chaleur; la combustion des corps à l'air est simplement une combinaison avec l'oxygène de cet air. Le phénomène de la respiration est de même une véritable combustion qui s'effectue dans le sang, et qui est la source de la chaleur animale : les produits

de la combustion sont, dans ce cas, l'acide carbonique  $\text{CO}_2$  et la vapeur d'eau  $\text{H}_2\text{O}$  (Lavoisier).

Tous les phénomènes ordinaires de combustion sont bien plus énergiques dans l'oxygène ; un morceau de charbon, une allumette qui ne présentent qu'un point en ignition s'allument aussitôt dans l'oxygène et brûlent vivement ; c'est là une expérience caractéristique de l'oxygène pur. De même, le soufre et le phosphore allumés à l'air. Le fer lui-même peut s'y combiner : pour effectuer cette dernière expérience, on prend une spirale en fer, on y attache un morceau d'amadou qu'on enflamme, et on plonge le tout dans un flacon rempli d'oxygène ; le fer brûle en jetant de vives étincelles.

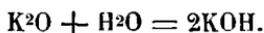
L'hydrogène brûle dans l'oxygène en donnant de l'eau ; on provoque la combinaison soit en élevant en un point la température jusque vers  $500^\circ$ , par la flamme ou l'étincelle électrique ; la mousse de platine jouit de la propriété de condenser les deux gaz à froid. Le mélange le plus favorable à la combustion est indiqué par la formule  $\text{H}_2\text{O} : 2$  volumes d'hydrogène et 1 volume d'oxygène ; si l'on enflamme un pareil mélange, il se produit une violente explosion. — Rappelons aussi que, si on fait brûler le mélange d'oxygène et d'hydrogène au moyen du chalumeau, on obtient une flamme extrêmement chaude (flamme oxhydrique). Souvent, au lieu d'hydrogène, on emploie du gaz d'éclairage, et la flamme est dirigée sur un bâton de chaux qui jette un vif éclat et fournit une lumière excellente pour les projections : *lumière Drummond*.

En médecine, les inhalations d'oxygène sont recommandées aux anémiques et aux phtisiques.

La combinaison de l'oxygène avec d'autres éléments se nomme une *oxydation*, et le résultat de la combinaison est un *oxyde*.

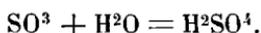
On a divisé, un peu arbitrairement, les éléments en *métalloïdes* et *métaux* ; les métaux sont caractérisés par la propriété principale de donner, avec l'oxygène, *au moins un*

*oxyde* susceptible de jouer le rôle de *base* en présence de l'eau; par exemple, le potassium donne l'oxyde  $K_2O$  qui se combine à l'eau et forme la potasse :



Le calcium fournit l'oxyde  $CaO$  et la base  $Ca(OH)_2$ , qui constituent la chaux vive et la chaux éteinte. — Le plomb forme l'oxyde  $PbO$  et l'hydrate basique  $Pb(OH)_2$ , etc.

Les métalloïdes, au contraire, ne produisent pas d'oxydes basiques en se combinant à l'oxygène; mais ils donnent naissance *au moins à un oxyde* qui, au contact de l'eau, se transforme en *acide* et qui est appelé *anhydride* pour cette raison. Par exemple, avec le soufre, on obtient, entre autres oxydes, l'anhydride sulfurique  $SO_3$ , lequel se combine à une molécule d'eau en formant l'acide sulfurique :



Enfin, nous ajouterons que les métalloïdes, aussi bien que les métaux, peuvent engendrer des oxydes ne fournissant avec l'eau ni acides, ni bases : nous citerons l'oxyde azotique ou bioxyde d'azote  $AzO$ , l'oxyde de carbone  $CO$ , le bioxyde de baryum  $BaO_2$ , le bioxyde de manganèse  $MnO_2$ , etc.

### OZONE

Poids mol.,  $O_3 = 48$ .

L'ozone, découvert par Schönbein, en 1840, est une modification spéciale de l'oxygène qui se distingue par son odeur particulière, et la grande facilité avec laquelle il entre en réaction. On l'appelle souvent, pour cette raison, de l'oxygène actif. Il existe dans l'atmosphère. L'ozone se produit dans un grand nombre de circonstances, souvent en même temps que l'oxygène, ou pendant les oxydations; ainsi pendant l'oxydation lente du phosphore humide, pendant la combustion lente

de certains hydrocarbures (résines), dans l'action de l'effluve électrique sur l'oxygène de l'air, pendant l'électrolyse de l'eau (à l'anode). L'oxygène n'est jamais, dans ces conditions, transformé entièrement en ozone : tout au plus 5 à 60/0 sont-ils ozonisés.

Un des meilleurs appareils producteurs d'ozone est celui de M. Berthelot (*fig. 11*) ; il est formé de deux tubes concentriques entre lesquels on peut faire circuler lentement l'oxygène qu'on veut ozoniser ; le tube central contient de l'eau acidulée, et l'appareil plonge dans une éprouvette renfermant aussi de l'eau acidulée. Ce liquide constitue les deux armatures d'un condensateur, on les met en communication avec les deux pôles d'une bobine de Ruhmkorff. La décharge obscure transforme l'oxygène en ozone, et le rendement est d'autant meilleur que la température est plus basse.

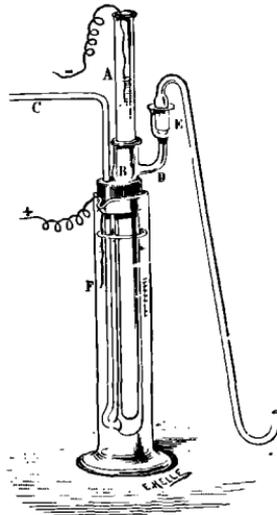


FIG. 11. — Appareil à effluve de M. Berthelot.

**Propriétés physiques.** — L'ozone, même dilué, possède une odeur pénétrante et suffocante, rappelant celle du chlore dilué ou du phosphore ; à la dose de quelques centièmes, il irrite fortement les muqueuses. Le gaz ozone n'est pas incolore ; dilué dans l'air ou dans l'oxygène, il présente, sous 2 ou 3 mètres d'épaisseur, une couleur bleu de ciel ; cette couleur s'accroît si on le comprime lentement, et, par détente, on obtient un liquide bleu indigo.

**Propriétés chimiques.** — A la température ordinaire, l'ozone est assez stable ; mais, vers 300°, il est décomposé rapi-

dement en oxygène ordinaire. Il est soluble dans l'eau pure qui en décompose, du reste, une partie.

L'ozone se distingue de l'oxygène par ses propriétés oxydantes, qui sont très énergiques dès la température ordinaire; le phosphore, le soufre et l'arsenic sont transformés en acides phosphorique, sulfurique, arsénique; l'ammoniaque, en un mélange d'acides azoteux et azotique; l'argent et le plomb donnent des peroxydes  $AgO^2$ ,  $PbO^2$ . L'ozone précipite l'iode de l'iodure de potassium.

Il oxyde les substances organiques, par exemple le caoutchouc; on doit donc éviter l'emploi des joints en caoutchouc dans les appareils servant à la préparation de l'ozone.

Les solutions d'indigo et de tournesol sont décolorées.

**Réactifs de l'ozone.** — Pour reconnaître l'ozone, on se sert du papier humide imprégné d'oxyde de thallium qui brunît, ou de papier imbibé d'iodure de potassium et d'empois d'amidon; l'iode, mis en liberté, colore l'amidon en bleu.

Si l'on prend du papier de tournesol rouge, imprégné d'iodure de potassium, l'ozone mettra en liberté de la potasse, et le papier bleuira; cette réaction distinguera l'ozone du chlore, du brome, des vapeurs nitreuses qui mettent aussi l'iode en liberté. Un second papier de tournesol rouge, sans KI, indiquera si l'on est en présence de vapeurs ammoniacales. Citons, enfin, le papier imprégné de tétraméthylparaphénylène diamine qui passe au bleu sous l'influence de l'ozone (réactif de Wurster).

Il existe toujours un peu d'ozone dans l'air des campagnes, dans celui des grandes villes on n'en trouve pas. Il tue les miasmes putrides, et on a cru remarquer que sa proportion diminuait dans l'air en temps d'épidémie. On a essayé, sans grand succès, d'employer l'air ozonisé pour le blanchiment des étoffes, pour la purification des alcools de mauvais goût et pour la désinfection des hôpitaux.

Nous rencontrons ici, pour la première fois, un élément sous

deux modifications ; ces deux états sont dits *allotropiques*. On peut s'en rendre compte dans la théorie atomique, en admettant que la molécule des deux variétés diffère soit par le nombre, soit par l'arrangement de ses atomes. En partant de ces idées, on déduit de la densité gazeuse que la molécule d'oxygène libre est O<sup>2</sup> et celle de l'ozone O<sup>3</sup>. Ajoutons que l'ozone est un corps endothermique ; quand il se transforme en oxygène, il dégage 32<sup>c</sup>,4 pour 1 molécule

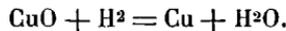
$$(O^3 = 48 \text{ grammes}).$$

## EAU



L'eau, produit de la combinaison de l'oxygène et de l'hydrogène, se forme aussi dans beaucoup de réactions chimiques, par exemple, dans la formation des sels au moyen des acides et des bases. Lavoisier a, le premier, démontré sa composition en la décomposant par le fer chauffé au rouge. Plus tard, Gay-Lussac démontra que les deux gaz se combinent dans le rapport de 2 volumes d'hydrogène pour 1 volume d'oxygène.

**Synthèse de l'eau.** — La première synthèse exacte de l'eau est due à Dumas (1843). Il faisait passer de l'hydrogène pur sur de l'oxyde de cuivre chauffé au rouge en A (*fig.* 12) ; cet oxyde est réduit :



On recueille l'eau formée dans un ballon refroidi B suivi de tubes absorbants ; on la pèse, la diminution de poids de l'oxyde de cuivre donne le poids d'oxygène qui entre dans l'eau formée ; on a le poids de l'hydrogène par différence. De cette synthèse, Dumas conclut que l'eau est formée très approximativement de 16 parties d'oxygène pour 2 parties d'hydrogène. — Dans ces dernières années, on a refait de nombreuses synthèses très rigoureuses de l'eau ; il en résulte que les nombres

de Dumas ne sont pas absolument conformes à la vérité : l'eau est formée en poids de 2 parties d'hydrogène et de

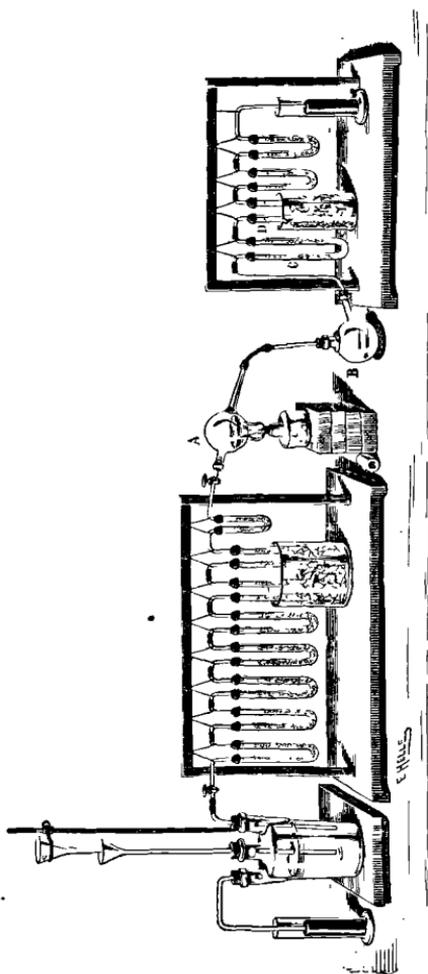


Fig. 12. — Synthèse de l'eau en poids (Dumas).

15<sup>part</sup>,88 d'oxygène; — ou bien de 16 parties d'oxygène et de 2<sup>part</sup>,0151 d'hydrogène. La différence entre ces nombres et

les nombres entiers voisins est assez faible pour que, dans la pratique, nous puissions conserver les nombres 16 et 2.

La composition en volume peut se démontrer avec l'*eudiomètre* à mercure (fig. 13) ; c'est un tube de verre épais traversé à sa partie supérieure par deux fils de platine, entre lesquels on peut faire jaillir l'étincelle électrique ; si, dans ce vase qui repose sur la cuve à mercure, on introduit exactement 2 volumes d'hydrogène pour 1 volume d'oxygène, on constate, après le passage de l'étincelle, qu'il ne reste pas de résidu ; les deux gaz se sont combinés intégralement en formant de l'eau.

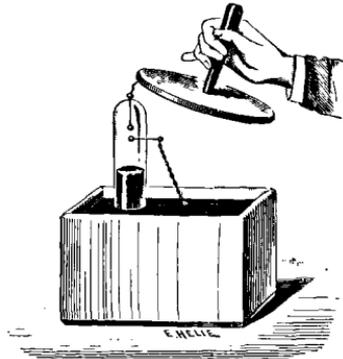


FIG. 13. — Synthèse de  $H^2O$  par l'eudiomètre à mercure.

L'eau chimiquement pure s'obtient par la distillation de l'eau de source ou de rivière. Elle ne doit pas laisser de résidu quand on l'évapore sur une lame de platine, et être neutre aux papiers à réactifs.

**Propriétés physiques.** — Elle est facile à obtenir sous les trois états, solide, liquide et gazeux. Refroidie, elle se contracte jusqu'à  $+ 4^{\circ} C.$ , température à laquelle elle atteint son maximum de densité ; 1 centimètre cube d'eau à cette température, a été choisi comme unité de masse (et de poids), c'est la masse de 1 gramme. De  $4^{\circ}$  à  $0^{\circ}$ , température de congélation, l'eau se dilate de nouveau, si bien qu'à  $0^{\circ}$  son volume spécifique est sensiblement le même qu'à  $+ 8^{\circ}$ . En continuant à refroidir l'eau, elle se congèle à  $0^{\circ} C.$  ; on a pris ce point de congélation, ou plutôt le point de fusion de la glace, comme point zéro du thermomètre centigrade. En se solidifiant l'eau augmente sensiblement de volume, 100 volumes d'eau à  $0^{\circ}$  donnent 107 volumes de glace, c'est-à-dire d'eau cristallisée.

La chaleur spécifique de l'eau est supérieure à celle des autres corps solides ou liquides ; elle est prise pour unité, et on appelle *petite calorie* la quantité de chaleur nécessaire pour élever de 1° C. la température de 1 gramme d'eau, — ou mieux la centième partie de celle qui est nécessaire pour porter la température de 1 gramme d'eau de 0° à 100° C. La grande calorie vaut 1000 petites calories. C'est cette unité, *grande calorie*, que l'on emploie d'habitude en thermochimie (1). La chaleur de fusion de l'eau est de 80 petites calories, c'est-à-dire qu'il faut 80 de ces unités de chaleur pour faire passer, à 0°, 1 gramme d'eau de l'état solide à l'état liquide, ou inversement ; cette chaleur suffirait à élever de 0° à 80° la température de 1 gramme d'eau liquide.

Quand on la chauffe, l'eau se met à bouillir, et le point d'ébullition dépend de la pression, comme celui de tous les liquides. La température des liquides en ébullition dépend aussi des corps qui y sont dissous ; au contraire, la température de la vapeur est toujours la même à une pression donnée. Si l'on fait bouillir de l'eau sous la pression de 760 millimètres de mercure, la température constante de la *vapeur* est appelée 100° (centigrades). 1 volume d'eau à 100° donne 1580 volumes de vapeur à la même température. Le point critique de l'eau est + 365°. Au-dessus de cette température, l'eau est un gaz qu'on ne peut plus liquéfier ; la pression critique est égale à 195 atmosphères.

Pour transformer l'eau en vapeur, il faut une certaine quantité de chaleur, qui est, à 100°, de 537 calories pour 1 gramme d'eau : c'est la chaleur de vaporisation. Ces 537 calories disparaissent, passant à l'état d'énergie potentielle, emmagasinée par la vapeur et que rend celle-ci en redevenant liquide. Cette chaleur de vaporisation dépend de la température, elle est d'autant plus petite que la température est plus haute ; mais l'eau s'évapore plus ou moins vite à

(1) Petite calorie = c ; Grande calorie = C.

n'importe quelle température; c'est pour ce motif que les gaz qu'on recueille au-dessus de l'eau ou qui ont traversé l'eau sont humides; si on veut les dessécher, il faut les faire passer sur des substances qui ont la propriété d'absorber l'humidité (chlorure de calcium, potasse solide, acide sulfurique, anhydride phosphorique).

Beaucoup de corps attirent l'humidité de l'air sans pour cela se combiner à l'eau; pour sécher ces substances et les empêcher d'absorber l'humidité, on les conserve dans des *exsiccateurs*; ce sont des vases de formes diverses, dans lesquels on renferme l'une des substances desséchantes mentionnées plus haut.

A très haute température l'eau se *dissocie* en ses éléments oxygène et hydrogène (comme HI), et ceux-ci se recombinent par le refroidissement. Pour démontrer cette dissociation, H. Sainte-Claire Deville employait un tube de porcelaine

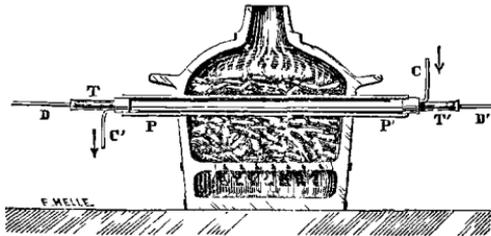


FIG. 14. — Dissociation de l'eau.

vernissé PP' (fig. 14), traversé suivant son axe par un tube poreux TT'; le tout est porté à très haute température pendant qu'un courant de vapeur d'eau passe dans le tube central et un courant d'acide carbonique dans l'espace annulaire; l'eau se dissocie, et l'hydrogène, plus léger que l'oxygène, diffuse plus rapidement à travers les parois du tube poreux, et est entraîné par le gaz carbonique; on peut recueillir le mélange des deux gaz dans une éprouvette remplie de potasse qui absorbe  $\text{CO}^2$  et laisse l'hydrogène qu'on caractérise. Le

tube central laisse passer la quantité correspondante de gaz oxygène avec un peu d'acide carbonique.

**Dissolution.** — Lorsqu'on dissout un corps solide dans l'eau, il passe à l'état liquide et, de ce chef, absorbe de la chaleur, les dissolutions sont accompagnées d'un abaissement de température, qui peut parfois être considérable; par exemple, 4 parties d'azotate d'ammonium, en se dissolvant dans 3 parties d'eau, produisent un abaissement de 25°.

Dans beaucoup de cas, il se forme une véritable combinaison chimique entre l'eau et les corps dissous; si la chaleur de combinaison est supérieure à la chaleur absorbée par la dissolution, il peut y avoir, en définitive, élévation de température; tel est le cas de la dissolution de sulfate de cuivre anhydre,  $\text{CuSO}_4$ . Ces combinaisons avec l'eau se nomment des *hydrates*, ce sont ordinairement des corps bien cristallisés; nous citerons, par exemple, le carbonate de soude  $\text{Na}_2\text{CO}_3, 10\text{H}_2\text{O}$ ; l'eau combinée s'appelle *eau de cristallisation*. Une température plus ou moins élevée chasse cette eau, et il reste finalement le corps *anhydre*.

Les gaz en se dissolvant dans l'eau se liquéfient et abandonnent leur chaleur de vaporisation qui, en général, est très faible. La chaleur dégagée par la dissolution des gaz halogénés est due, en grande partie, à la formation d'hydrates; par exemple, HCl dégage 17<sup>c</sup>,3; HBr, 19<sup>c</sup>,9; nous avons vu qu'il existait des hydrates:  $\text{HCl}, 8\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{HBr}, 5\text{H}_2\text{O}$ .

L'eau est formée avec un grand dégagement de chaleur, 2 grammes d'hydrogène se réunissant à 16 grammes d'oxygène dégagent 58<sup>c</sup> pour former de la vapeur d'eau; si l'on ajoute la chaleur de condensation, on obtient, pour l'eau liquide à la température ordinaire, 69<sup>c</sup>. L'affinité de l'hydrogène pour l'oxygène est donc très grande. Nous avons vu qu'un certain nombre de métaux sont susceptibles de décomposer l'eau, en formant des oxydes et des bases et mettant en liberté l'hydrogène.

**Eaux naturelles.** — L'eau a la propriété de dissoudre un grand nombre de corps solides, liquides, ou gazeux ; aussi l'eau naturelle renferme-t-elle beaucoup de matières étrangères. L'eau naturelle la plus pure est l'eau de pluie ou celle qui provient de la neige fondue ; elle renferme environ 3 0/0 de son volume de gaz (oxygène, azote, acide carbonique) et des traces de corps étrangers, tels que des sels ammoniacaux, des acides azoteux et azotique. Si l'on chauffe l'eau qui a séjourné à l'air, les gaz se dégagent sous la forme de bulles.

L'eau de source et de rivière renferme, en général, sur 1000 parties, de 0<sup>gr</sup>,2 à 1<sup>gr</sup>,00 parties de matières solides. Pour être potable, l'eau doit être fraîche (13-14°), limpide, agréable au goût, aérée, légère à l'estomac, imputrescible (A. GAUTIER) ; elle doit, de plus, être propre aux principaux usages domestiques, surtout à la préparation des aliments et au savonnage ; si l'eau durcit les légumes, ou précipite le savon en grumeaux, c'est qu'elle renferme un excès de sels calcaires (plus de 0<sup>gr</sup>,50 par litre) ; on dit alors qu'elle est lourde, crue ou dure ; elle est appelée séléniteuse quand elle est riche en sulfate de chaux. Une bonne eau potable peut renfermer de 0<sup>gr</sup>,015 à 0<sup>gr</sup>,60 de matières minérales par litre, savoir :

- 0<sup>gr</sup>,05 à 0<sup>gr</sup>,30 de bicarbonate de chaux ;
- 0<sup>gr</sup>,005 à 0<sup>gr</sup>,015 de chlorure alcalin ;
- 0<sup>gr</sup>,003 à 0<sup>gr</sup>,028 de sulfates alcalins ou terreux ;
- 0<sup>gr</sup>,015 à 0<sup>gr</sup>,050 de silice ou silicates ;
- Puis, des traces d'alumine, de fer, de fluor.

Il faut surtout éviter les azotites, les sels ammoniacaux et les matières organiques. On reconnaît les azotites avec le réactif de *Trommsdorf*, — mélange de chlorure de zinc, d'iodure de zinc et d'empois d'amidon. L'eau acidulée par H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> bleuit en présence de ce réactif, si elle contient des azotites.

De petites quantités d'ammoniaque sont décelées par le

réactif de *Nessler*, — solution d'iodure de mercure dans l'iodure de potassium, additionnée de soude. L'ammoniaque produit avec cette liqueur un précipité jaune brun; s'il y en a très peu, on obtient une coloration jaune plus ou moins intense.

Outre les matières organiques proprement dites qui décolorent à chaud une solution étendue de permanganate de potasse, les eaux de source et de rivière renferment un nombre plus ou moins considérable de produits microscopiques organisés, tels que les bacilles, les bactéries, en un mot les organismes qu'on désigne sous le nom général de microbes et qui sont plus ou moins nuisibles à la santé. Pour rendre ces germes inoffensifs ou s'en débarrasser, on peut avoir recours soit à l'ébullition, soit à la filtration des eaux sous pression à travers des filtres de terre ou de porcelaine poreuse (Pasteur, Chamberland).

Les *eaux minérales* sont celles où dominent une ou plusieurs substances minérales; ces eaux, dont la plupart ont reçu des emplois médicaux, peuvent se ranger en huit classes principales :

- 1° Eaux acidules renfermant de l'acide carbonique et peu de carbonates;
- 2° Eaux alcalines (sels de soude alcalins);
- 3° Eaux sulfureuses (hydrogène sulfuré et sulphydrates alcalins);
- 4° Eaux chlorurées (chlorure de sodium);
- 5° Eaux bromurées et iodurées (renfermant plusieurs centigrammes de bromures et d'iodures alcalins par litre);
- 6° Eaux sulfatées (sulfates de soude, de magnésie, de chaux);
- 7° Eaux ferrugineuses (contenant plus de 5 centigrammes de sels de fer par litre);
- 8° Eaux arsénicales (renfermant au moins 2 à 3 milligrammes d'arsenic par litre).

## Hydrotimétrie

On a souvent à rechercher, tant au point de vue de la potabilité des eaux que de leurs usages industriels, quelle est la quantité de sels calcaires qu'elles renferment. Cet essai se fait rapidement par la méthode *hydrotimétrique* ; elle est basée sur la précipitation du savon par les sels de chaux (et de magnésie) solubles. Si l'on agite quelques gouttes d'une solution alcoolique de savon avec de l'eau distillée, on observe aussitôt une mousse persistante ; mais, si l'on emploie une eau qui tient en dissolution des sels calcaires, le savon est précipité sous la forme de combinaison calcique insoluble, et la *mousse persistante n'apparaît que lorsque, toute la chaux ayant disparu, on a employé un très léger excès de la dissolution de savon.*

L'essai hydrotimétrique porte chaque fois sur 40 centimètres cubes de l'eau étudiée que l'on introduit dans un flacon jaugé. On prépare une solution de savon dont on mesure une portion dans une burette spéciale graduée en *degrés hydrotimétriques* ; la solution doit être telle que 22 divisions de la burette précipitent exactement 0<sup>gr</sup>,01 de chlorure de calcium (1).

Cela posé, chaque degré hydrotimétrique correspond à  $\frac{0,01 \times 1000}{22 \times 40} = 0^{\text{gr}},0114$  de chlorure de calcium par litre d'eau, c'est-à-dire sensiblement à un centième de molécule d'un sel de calcium ou de magnésium quelconque par litre (le poids moléculaire du chlorure de calcium  $\text{CaCl}_2$  est 111).

Dans l'essai définitif, on ajoute goutte à goutte la liqueur de savon aux 40 centimètres cubes d'eau, jusqu'à ce que l'agitation produise une mousse persistante. Cette mousse doit constituer à la surface du liquide une couche uniforme

(1) On arrive ordinairement à ce résultat en prenant 50 grammes de savon blanc que l'on dissout à chaud dans 800 grammes d'alcool à 90° et 500 grammes d'eau distillée, et on titre la liqueur au moyen d'une solution renfermant 0<sup>gr</sup>,25 de chlorure de calcium pur et fondu par litre.

d'environ un demi-centimètre d'épaisseur et se maintenir au moins dix minutes sans s'affaisser. Il est recommandable d'opérer toujours à la même température, entre 13 et 18°. On exprime le résultat en degrés hydrotimétriques.

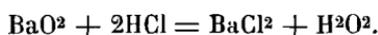
Quand le titre des eaux ne dépasse pas 30° hydrotimétriques, elles sont excellentes pour la boisson, la cuisson des légumes et le blanchissage.

De 30 à 90° hydrotimétriques, les eaux deviennent de plus en plus lourdes à l'estomac ; on ne doit plus les employer pour cuire les légumes, ni pour savonner le linge. Enfin, au-dessus de 90° hydrotimétriques, les eaux calcaires deviennent impropres à tous les usages domestiques et industriels.

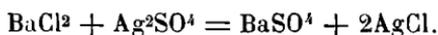
### EAU OXYGÉNÉE



L'oxygène et l'hydrogène forment aussi une combinaison qui renferme plus d'oxygène que l'eau et qui est appelée eau oxygénée ou peroxyde d'hydrogène. Elle a été découverte par Thénard, en 1818. On l'obtient en faisant réagir les acides étendus sur certains peroxydes, ordinairement le peroxyde de baryum  $\text{BaO}^2$  :

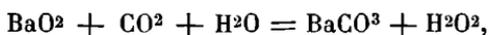


On fait une bouillie avec l'hydrate de peroxyde de baryum et de l'eau, et on l'introduit lentement par petites portions dans de l'acide chlorhydrique froid, étendu de trois fois son volume d'eau. Les deux corps qui se forment ( $\text{H}^2\text{O}^2$  et  $\text{BaCl}^2$ ) restent dissous ; pour enlever le chlorure de baryum, on ajoute une solution de sulfate argentique, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité :



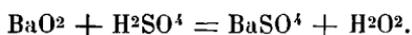
On filtre pour enlever le précipité, et on concentre la solution de  $\text{H}^2\text{O}^2$  dans le vide.

On peut également décomposer  $\text{BaO}^2$  par un courant de gaz carbonique :



on filtre le carbonate de baryte précipité et on concentre.

Enfin, on peut simplement traiter  $\text{BaO}^2$  par l'acide sulfurique étendu et froid, et précipiter le petit excès d'acide sulfurique par l'eau de baryte :

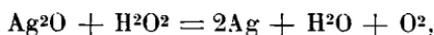


**Propriétés physiques.** — La solution d'eau oxygénée possède une réaction acide et une saveur amère ; les solutions très étendues peuvent être bouillies ; les vapeurs de  $\text{H}^2\text{O}^2$  s'échappent avec la vapeur d'eau. Les solutions diluées se conservent longtemps, surtout si elles sont acidulées ; concentrées, elles sont instables et se décomposent facilement sous les influences les plus diverses, en dégageant de l'oxygène. Il est cependant possible d'éliminer la majeure partie de l'eau par distillation dans le vide, à la condition de prendre certaines précautions ; il faut éviter la présence de matières alcalines, des combinaisons de métaux lourds et tout fragment de corps solide. Un produit pur distille à la température de  $69^\circ$  sous une pression de 26 millimètres. L'eau oxygénée pure a une densité égale à 1,4584 à la température de  $0^\circ$  ; elle peut dégager, en se décomposant, 480 fois son volume d'oxygène à  $0^\circ$ .

**Propriétés chimiques.** — Grâce à son instabilité, l'eau oxygénée peut agir comme oxydant ; le chrome, l'arsenic sont transformés en acides ; le sulfure de plomb  $\text{PbS}$ , en sulfate  $\text{PbSO}^4$ . Les couleurs organiques sont détruites, l'acide iodhydrique est décomposé avec mise en liberté d'iode. En un mot,  $\text{H}^2\text{O}^2$  abandonne facilement 1 atome d'oxygène comme l'ozone  $\text{O}^3$ . Si l'on emploie une solution neutre d'iodure de potassium, l'eau oxygénée ne réagit que très lentement, tandis

que l'ozone détermine aussitôt la précipitation de l'iode ; c'est là une façon de différencier ces deux corps instables. Pour avoir une réaction immédiate avec  $\text{H}_2\text{O}_2$ , il suffit d'ajouter à sa solution un peu de noir de platine ou de sulfate ferreux. Dans tous ces cas  $\text{H}_2\text{O}_2$  se comporte comme un corps oxydant.

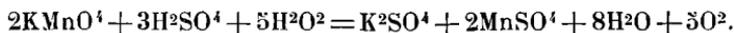
Vis-à-vis d'autres corps, au contraire, elle se conduit comme un produit réducteur, avec départ d'oxygène ; par exemple avec les oxydes faibles, comme l'oxyde d'argent :



ou les peroxydes, comme celui de plomb :



Le permanganate de potasse  $\text{KMnO}_4$  est décomposé par l'eau oxygénée ; c'est même là un moyen de doser ce corps. On fait couler une solution titrée de ce sel violet, dans l'eau oxygénée acidulée par  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , jusqu'à persistance de la couleur violette :



A 2 molécules de permanganate décomposé correspondent 5 molécules de peroxyde d'hydrogène.

Enfin, il y a des corps qui décomposent  $\text{H}_2\text{O}_2$  par leur simple contact, principalement quand ils sont réduits en poudre ; nous citerons l'argent, le platine, l'or, le charbon, le bioxyde de manganèse, etc. Il se forme probablement des oxydes intermédiaires instables.

L'eau oxygénée est formée à partir de l'eau et de l'oxygène avec une absorption de chaleur de 23 calories (par molécule) ; c'est un produit endothermique, comme l'ozone, d'où ses propriétés oxydantes énergiques.

**Réactions de l'eau oxygénée.** — Elle donne une coloration bleue avec l'iodure de potassium mélangé d'un peu d'empois d'amidon (on active la réaction par le sulfate ferreux).

Si l'on verse dans sa solution, même très étendue, quelques gouttes d'acide chromique au centième, il se produit une coloration bleue qu'on peut rassembler en agitant avec de l'éther. Enfin, on peut la doser directement en dégageant son oxygène au moyen du bioxyde de manganèse; on chauffe dans un petit ballon un volume déterminé d'eau oxygénée et on recueille l'oxygène produit dans un tube gradué.

**Usages.** — Le bioxyde d'hydrogène est beaucoup employé pour blanchir les fibres textiles délicates, telles que les plumes, la soie grège; son action est moins violente que celle du chlore. On s'en sert également dans la restauration des vieux tableaux; à son contact le sulfure de plomb noir se transforme en sulfate blanc, ayant le ton de la céruse employée primitivement par l'artiste.

L'eau oxygénée communique peu à peu aux cheveux bruns une couleur d'un blond ardent.

Ajoutons qu'elle constitue un antiseptique puissant, elle arrête les fermentations à la dose de 0<sup>gr</sup>,05 par litre, mais n'est plus guère employée à cause de ses propriétés caustiques.

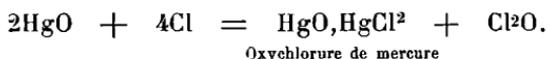
#### COMPOSÉS OXYGÉNÉS DU CHLORE

Cl <sup>2</sup> O anhydride hypochloreux;	HClO <sup>2</sup> acide chloreux.
HClO acide hypochloreux;	HClO <sup>3</sup> — chlorique.
ClO <sup>2</sup> bioxyde de chlore;	HClO <sup>4</sup> — perchlorique.

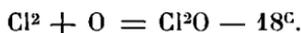
A l'exception du fluor, tous les halogènes se combinent à l'oxygène en fournissant un ou plusieurs composés.

**Anhydride hypochloreux**

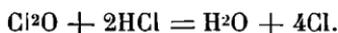
S'obtient en faisant passer du chlore sec, à froid, sur l'oxyde de mercure fraîchement précipité et séché à 300° :



Le produit est recueilli au sein d'un mélange réfrigérant, dans un tube en U. C'est un liquide rouge brun, ayant l'odeur du chlore, bouillant à + 20°, en donnant une vapeur rouge jaune qui détone facilement. Ce composé est endothermique :



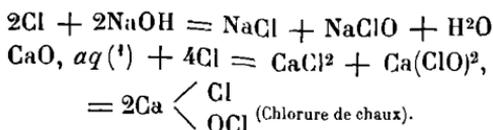
Avec l'eau il forme l'acide hypochloreux. L'acide chlorhydrique le décompose en chlore et eau :

**Acide hypochloreux**

N'est connu qu'en solution ; on l'obtient en faisant passer un courant de chlore dans l'eau tenant en suspension de l'oxyde de mercure fraîchement précipité. On peut distiller la solution ; elle est faiblement colorée en jaune et se décompose facilement à la lumière en  $\text{HCl} + \text{O}$ . La solution est oxydante, elle blanchit les tissus, elle décolore l'indigo et le tournesol.

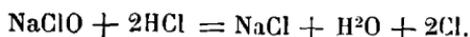
C'est un acide faible qui ne décompose même pas les carbonates. Il forme avec les bases des sels, ordinairement solubles, peu stables, qui constituent les chlorures décolorants ; on les prépare en traitant directement et à froid les

bases fortes, telles que NaOH ou CaO, par un courant de Cl :

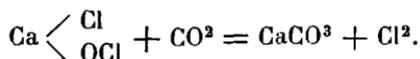


Nous retrouverons ce corps à propos des sels de calcium.

Ces produits dégagent tout leur chlore sous l'action des acides, même faibles : ils sont employés dans le blanchiment, et pour la désinfection, comme sources de chlore :



L'acide chlorhydrique dégage le chlore qui a servi à préparer l'hypochlorite, c'est-à-dire 2 atomes. De même avec le chlorure de chaux :



#### Acide chlorique



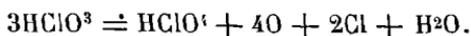
Si l'on fait passer à chaud du chlore dans une lessive de potasse, il se forme du chlorate de potasse, qu'on laisse cristalliser et que l'on sépare facilement du chlorure plus soluble :



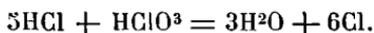
Ce chlorate de potasse est décomposé par l'acide fluosilicique qui précipite la potasse, et l'acide libre est transformé en sel de baryum qu'on fait cristalliser. Celui-ci, décomposé par l'acide sulfurique, fournit du sulfate de baryum insoluble

(1) Le symbole *aq* indique une quantité d'eau indéterminée.

et une solution d'acide chlorique  $\text{HClO}^3$ . On évapore dans le vide, et l'on obtient un liquide huileux contenant environ 40 0/0 d'acide libre. Cette solution est très oxydante ; le soufre, le phosphore, l'alcool, le papier s'y enflamment. Une chaleur modérée décompose cet acide en oxygène, chlore et en acide perchlorique :



L'acide chlorhydrique le décompose en dégageant du chlore :

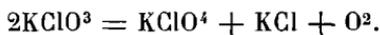


Les chlorates s'obtiennent, la plupart, comme  $\text{KClO}^3$ , c'est-à-dire en faisant passer du chlore, à chaud, dans les solutions des bases :

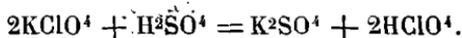


#### Acide perchlorique

L'acide perchlorique est le plus stable des composés oxygénés du chlore ; on l'obtient dans la décomposition de l'acide chlorique, et plus simplement en partant de ses sels. Si l'on chauffe du chlorate de potasse jusqu'à la fusion, il se dégage de l'oxygène ; puis, la masse redevient solide et l'on a alors du perchlorate :



On sépare facilement les deux sels,  $\text{KCl}$  étant très soluble dans l'eau,  $\text{KClO}^4$  presque insoluble. En chauffant le perchlorate avec de l'acide sulfurique, il distille de l'acide perchlorique :



L'acide pur est un liquide qui se congèle à basse température ; il fond vers + 15°, on ne peut le conserver longtemps ; au bout de quelques jours il détone violemment et se décompose en HCl + O<sup>4</sup> ; c'est effectivement un corps endothermique :



Il fait explosion au contact du phosphore, du charbon, du papier et autres matières organiques. Il provoque des blessures douloureuses. L'acide perchlorique se combine à l'eau en faisant entendre le bruit du fer rouge ; il dégage 20<sup>c</sup>,3 et forme l'hydrate HClO<sup>4</sup>,H<sup>2</sup>O. Le corps vraiment stable est l'hydrate HClO<sup>4</sup>,2H<sup>2</sup>O, liquide épais, huileux, semblable à l'acide sulfurique, bouillant sans décomposition à 208°.

L'acide perchlorique sert à doser la potasse, le perchlorate KClO<sup>4</sup> étant très peu soluble, surtout dans l'eau alcoolisée.

COMPOSÉS OXYGÉNÉS DU BROME ET DE L'IODE

Le brome et l'iode peuvent former avec l'oxygène un certain nombre de composés qui ont beaucoup d'analogie avec ceux du chlore. Comme ils sont peu usités, nous ne ferons que les mentionner. Quant au fluor, ainsi que nous l'avons fait remarquer, il ne se combine pas à l'oxygène.

TABLEAU DES PRINCIPALES COMBINAISONS DES HALOGÈNES  
AVEC L'OXYGÈNE

Cl <sup>2</sup> O anhyd. hypochloreux	—	—
HClO acide hypochloreux	HBrO ac. hypobromeux	(HIO <sup>2</sup> )
ClO <sup>2</sup> peroxyde de chlore	—	IO <sup>2</sup> bioxyde d'iode.
HClO <sup>2</sup> acide chloreux	—	—
—	—	I <sup>2</sup> O <sup>5</sup> anhydr. iodique.
HClO <sup>3</sup> » chlorique	HBrO <sup>3</sup> acide bromique	HIO <sup>3</sup> ac. iodique.
HClO <sup>4</sup> » perchlorique	(HBrO <sup>4</sup> ?)	HIO <sup>4</sup> » periodique.

## SOUFRE

$S = 32$ ; poids mol.,  $S^2 = 64$ .

Le soufre est très répandu dans la nature, aussi bien à l'état libre qu'à l'état de combinaisons ; sa combinaison la plus commune est le gypse, ou sulfate de chaux  $CaSO^4$ .

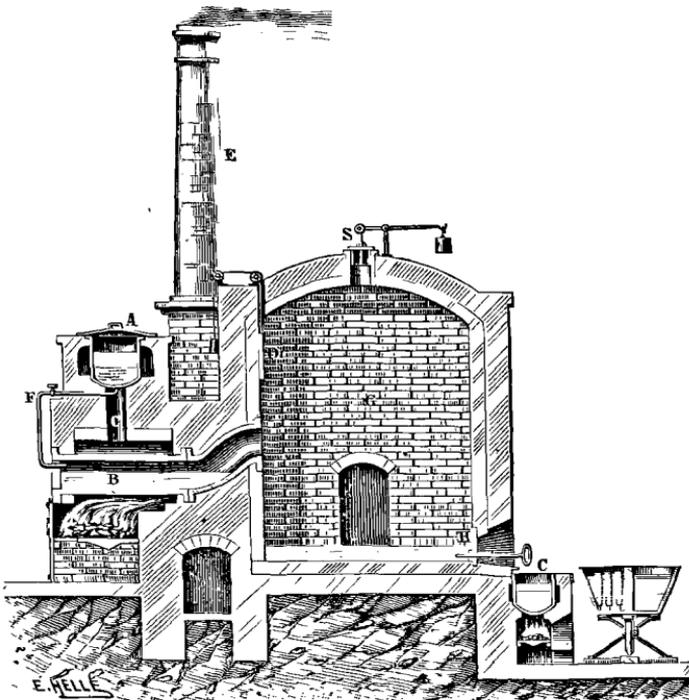


FIG. 15. — Raffinage du soufre.

Le soufre libre se rencontre dans les régions volcaniques, principalement en Sicile où on le trouve mélangé au gypse, à la pierre à chaux et à la marne.

Le soufre du commerce se retire du soufre natif de Sicile ;

on en fait de gros tas qu'on recouvre de terre et qu'on enflamme pour le fondre ; ou bien on l'enferme dans des cornues de terre, et on le distille. On obtient ainsi le soufre brut ; pour le purifier, on le distille dans un appareil composé de deux cylindres de fonte B (*fig. 15*), où l'on fait couler le soufre préalablement fondu en A ; les vapeurs se rendent dans de grandes chambres de condensation G ; si les opérations ne sont pas trop nombreuses, les parois de ces chambres restent froides ; la vapeur se dépose alors sous la forme d'une poudre fine qui constitue la *fleur de soufre*. Si, au contraire, les opérations sont répétées, les parois de la chambre de condensation s'échauffent au-dessus du point de fusion du soufre qui, ainsi liquéfié, est ensuite coulé dans des formes cylindriques, — *soufre en canons*.

On peut encore retirer le soufre de la pyrite de fer  $\text{FeS}_2$  que l'on distille :



**Propriétés physiques.** — Le soufre se présente sous plusieurs modifications allotropiques ; le soufre *octaédrique* est jaune pâle, dur et cassant, de densité 2,05 ; il est peu soluble dans l'alcool et l'éther, facilement dans les carbures et les huiles essentielles. Les dissolvants du soufre sont le sous-chlorure  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  et le sulfure de carbone  $\text{CS}_2$ . En laissant évaporer ces solutions, le soufre cristallise en octaèdres transparents et brillants, tels que ceux qui se rencontrent dans la nature. Le soufre fond à  $112^\circ$  en un liquide jaune, mobile qui, à plus haute température, devient foncé, épais et tellement visqueux à  $250^\circ$ , qu'on peut retourner le vase sans qu'il s'en écoule. Au-dessus de  $300^\circ$  le soufre redevient fluide, il distille à  $440^\circ$  et se transforme en une vapeur jaune orangé.

Le soufre *prismatique* se forme quand on laisse cristalliser le soufre fondu ; on le prépare ordinairement de la façon suivante : on fait fondre du soufre dans un creuset de terre

(*fig. 16*), et on le laisse refroidir jusqu'à ce qu'il soit solidifié à la surface; si l'on perce alors la croûte et qu'on décante la partie liquide, on voit les parois du creuset tapissées de longues aiguilles jaunes. Ce soufre prismatique a une densité un peu plus faible que l'octaédrique: il fond à  $120^{\circ}$  (au lieu de  $112^{\circ}$ ). Il est, du reste, peu stable; il se transforme lentement en la

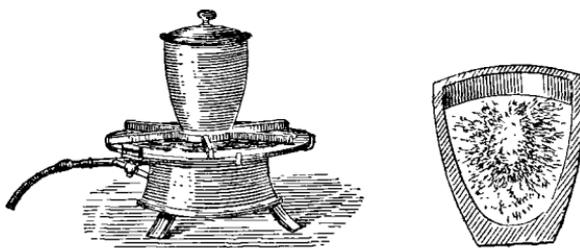


FIG. 16. — Fusion du soufre dans un creuset; creuset tapissé d'aiguilles de soufre.

modification octaédrique en dégageant un peu de chaleur,  $0^{\circ},08$  pour un atome (32 grammes).

Le soufre *mou* ou plastique paraît lui-même formé de deux modifications. On l'obtient en chauffant le soufre vers  $230^{\circ}$  et le versant en un mince filet dans l'eau froide; c'est une masse molle, plastique, de couleur jaune brun. Au bout de quelques jours, il durcit et passe à la modification octaédrique, en dégageant de la chaleur,  $0^{\circ},40$  pour 1 atome.

Si l'on traite le soufre *mou* par le sulfure de carbone, on constate qu'il ne se dissout que partiellement; il reste une poudre *amorphe*, insoluble dans le sulfure de carbone. Ce soufre amorphe se forme encore dans d'autres circonstances, par exemple, la fleur de soufre, obtenue à la suite d'un refroidissement rapide des vapeurs de soufre, est également en grande partie insoluble dans  $CS^2$ . Chauffé à  $100^{\circ}$ , ce soufre insoluble se transforme en la modification ordinaire.

Enfin, on peut obtenir une poudre *blanche amorphe* de soufre, en précipitant une solution d'un polysulfure (de

potassium ou de calcium) par l'acide chlorhydrique :



Cette poudre, bien lavée, constitue le *magistère de soufre* des pharmaciens.

La densité de vapeur du soufre ne devient constante qu'au-dessus de 1000°; elle répond alors à la formule S<sup>2</sup>. Au-dessus du point d'ébullition, vers 470°, la densité correspond à peu près à S<sup>8</sup>; puis, elle décroît, reste constante de 490° à 530° en correspondant à S<sup>6</sup>; enfin, elle diminue constamment pour devenir invariable à 1000°. — En solution dans le sulfure de carbone la molécule de soufre est S<sup>8</sup>.

**Propriétés chimiques.** — L'allure chimique du soufre est très semblable à celle de l'oxygène; comme ce dernier élément, le soufre se combine directement avec la plupart des corps simples pour former des *sulfures*. Par exemple, pour obtenir le sulfure de mercure HgS, il suffit de triturer le mercure dans un mortier avec de la fleur de soufre et de l'eau. — Un mélange humide de limaille de fer et de soufre s'enflamme au bout de quelque temps: l'eau se met à bouillir. — Les combinaisons de soufre ont des formules tout à fait semblables à celles de l'oxygène, ainsi que le montre le tableau suivant :

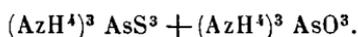
H <sup>2</sup> O eau	H <sup>2</sup> S hydrogène sulfuré
KOH potasse	KSH sulfhydrate de potassium
BaO oxyde de baryum	BaS sulfure de baryum
CO <sup>2</sup> bioxyde de carbone (gaz carbonique)	CS <sup>2</sup> bisulfure de carbone
K <sup>2</sup> CO <sup>3</sup> carbonate de potasse	K <sup>2</sup> CS <sup>3</sup> sulfocarbonate de potassium

**Caractères du soufre.** — Si l'on chauffe le soufre à l'air jusque vers 260°, il s'enflamme et brûle avec une flamme pâle, bleuâtre, en donnant le gaz sulfureux SO<sup>2</sup>.

Cette combinaison du soufre et de l'oxygène a lieu déjà aux

températures plus basses (180°); elle est alors plus lente et donne naissance à des phénomènes de phosphorescence que l'on aperçoit à l'obscurité. Le gaz sulfureux possède une odeur caractéristique et bleuit le papier imprégné d'iodate de potasse  $KIO^3$  et d'amidon.

Le soufre renferme ordinairement comme impuretés de l'acide sulfureux  $H^2SO^3$ , de l'acide sulfurique  $H^2SO^4$  et du sulfure d'arsenic  $As^2S^3$ . Pour préparer le soufre pur (*soufre lavé*), on lave la fleur de soufre ordinaire avec une solution ammoniacale qui dissout les acides et qui forme avec le sulfure d'arsenic du sulfoarsénite et de l'arsénite solubles :



Un soufre pur ne doit pas être acide, ne doit pas laisser de résidu quand on le calcine, ni rien céder à l'ammoniaque.

**Usages du soufre.** — Ils sont très nombreux; le soufre sert à fabriquer le gaz sulfureux  $SO^2$ , l'acide sulfurique  $H^2SO^4$ , la poudre ordinaire, le sulfure de carbone  $CS^2$ , les sulfocarbonates (contre le phylloxéra); le soufrage de la vigne est souverain contre l'oïdium. Il est employé dans la confection des allumettes chimiques, dans la vulcanisation du caoutchouc, etc. — En médecine, on s'en sert en pommades contre certaines maladies de la peau et pour combattre le sarcopte de la gale.

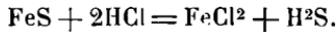
### ACIDE SULFHYDRIQUE



L'acide sulfhydrique, ou hydrogène sulfuré, se rencontre à l'état naturel dans les gaz qui se dégagent des volcans et dans les eaux appelées sulfureuses. Il se forme toujours pendant la décomposition putride des matières organiques qui renferment du soufre, — par exemple dans les cabinets d'aisances. — On peut l'obtenir en petite quantité par l'union directe de

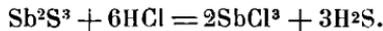
l'hydrogène et de la vapeur de soufre à 500°, en présence de matières poreuses (pierre ponce).

Ordinairement, on le prépare par l'action des acides sur les sulfures; les acides sulfurique et chlorhydrique étendus attaquent le sulfure de fer à froid :

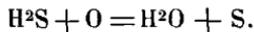


Ce gaz renferme, d'habitude, un peu d'hydrogène dû à l'action de l'acide sur le fer libre du sulfure de fer que l'on fabrique par l'union directe des deux corps.

Pour avoir H<sup>2</sup>S tout à fait pur, on chauffe du sulfure d'antimoine avec HCl concentré :



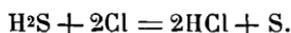
**Propriétés physiques et physiologiques.** — L'hydrogène sulfuré est un gaz incolore ayant l'odeur des œufs pourris. On peut le liquéfier à la température ordinaire sous une pression d'environ 14 atmosphères ou sous 1 atmosphère à — 74°; le gaz liquéfié se congèle à — 83°. L'eau dissout 3 à 4 fois son volume de gaz; cette solution qui possède toutes les propriétés de l'hydrogène sulfuré est souvent désignée sous le nom d'acide sulfhydrique. A l'air, elle se décompose peu à peu avec formation d'un dépôt de soufre :



Le gaz H<sup>2</sup>S respiré en quantité notable provoque la suffocation; il est très vénéneux, c'est lui qui détermine en grande partie le *plomb* des ouvriers vidangeurs (avec le sulfhydrate d'ammonium AzH<sup>4</sup>SH, et le gaz carbonique CO<sup>2</sup>), c'est-à-dire une asphyxie subite contre laquelle les soins et les secours sont souvent inutiles. On préconise, comme antidote, l'eau de chlore ou le chlorure de chaux. Les oiseaux meurent dans l'air qui renferme 6 dix-millièmes de son volume de H<sup>2</sup>S; les animaux plus gros, que l'on fait séjourner dans une

atmosphère contenant 7 dix-millièmes de ce gaz, succombent au bout de cinq à six heures.

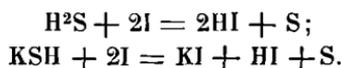
**Propriétés chimiques.** — Le gaz  $\text{H}^2\text{S}$  brûle à l'air avec une flamme bleuâtre; s'il n'y a pas suffisamment d'air, l'hydrogène brûle seul, le soufre se dépose. En présence des corps poreux, l'oxydation va jusqu'à l'acide sulfurique  $\text{H}^2\text{SO}^4$ ; aussi le linge, les rideaux qui servent dans les établissements d'eaux sulfureuses se corrodent-ils peu à peu. Les halogènes agissent comme l'oxygène, ils mettent le soufre en liberté:



Le gaz  $\text{H}^2\text{S}$  enlève l'oxygène à beaucoup de substances, il agit comme réducteur; nous citerons l'acide chromique  $\text{CrO}^3$ , le permanganate de potasse  $\text{KMnO}^4$ , l'acide nitrique  $\text{HAzO}^3$ . Si, dans un flacon contenant le gaz sec, on introduit un peu d'acide nitrique fumant, le mélange s'enflamme avec une petite explosion.  $\text{H}^2\text{S}$  a des propriétés faiblement acides, d'où son nom d'acide sulfhydrique; la solution rougit le papier bleu de tournesol; il forme, avec la plupart des métaux et des oxydes, des composés appelés sulfures que nous avons déjà mentionnés à propos du soufre, et qui jouent un rôle des plus importants en chimie analytique.

**Dosage du soufre des eaux sulfureuses.** — Sulfhydrométrie.

On emploie un procédé dû à Dupasquier qui est basé sur la réaction de l'hydrogène sulfuré ou des sulfures solubles sur l'iode :



Ainsi un atome d'iode (126<sup>gr</sup>,864) correspond à un demi-atome de soufre (16<sup>gr</sup>,031). On dissout d'habitude 1<sup>gr</sup>,2662 d'iode dans une solution de 30 grammes d'iodure de potas-

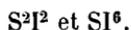
sium, et on étend la liqueur à 1 litre; 1 centimètre cube de cette liqueur équivaut à 0<sup>sr</sup>,0016 de soufre. D'autre part, on fait une liqueur d'hyposulfite de soude équivalente à celle d'iode volume à volume (p. 86). On verse un volume déterminé, de l'eau sulfureuse dans un volume connu de la solution d'iode choisi de telle façon que l'iode soit en excès; puis, on ajoute quelques gouttes d'une solution d'amidon, et peu à peu l'hyposulfite jusqu'à disparition de la coloration bleue. On retranche le volume d'hyposulfite employé du volume d'iode, la différence exprime le volume d'iode qui a servi à la décomposition de l'eau sulfureuse.

Ce procédé vaut mieux que celui qui consiste à verser l'iodure dans l'eau sulfureuse; celle-ci est, en effet, très altérable et peut se modifier même pendant la durée de l'analyse.

Signalons seulement que le soufre forme avec le chlore les combinaisons:



avec l'iode :



Le chlorure  $S^2Cl^2$  dissous dans le sulfure de carbone est employé dans la vulcanisation du caoutchouc.

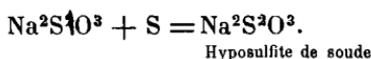
## COMPOSÉS OXYGÉNÉS DU SOUFRE

$S^2O^3$  sesquioxyde de soufre

	$H^2S^2O^3$	acide hyposulfureux ou thio-sulfurique.
	$H^2SO^2$	— hydrosulfureux.
$SO^2$ anhydr.	$H^2SO^3$	— sulfureux.
$SO^3$ —	$H^2SO^4$	— sulfurique.
	$H^2S^2O^7$	— pyrosulfurique.
$S^2O^7$ —	$H^2S^2O^8$	— persulfurique.
	$H^2S^2O^6$	— dithionique.
	$H^2S^3O^6$	— trithionique.
	$H^2S^4O^6$	— tétrathionique.
	$H^2S^5O^6$	— pentathionique.

**Acide hyposulfureux**

L'acide libre  $\text{H}^2\text{S}^2\text{O}^3$  n'est pas connu ; mais cet acide forme des sels très importants dans la pratique ; ce sont les hyposulfites qu'on obtient en faisant bouillir les sels de l'acide sulfureux, les sulfites, avec du soufre en fleur :



Dès qu'on veut mettre l'acide en liberté, il se décompose ; il se dégage du gaz sulfureux et il se précipite du soufre :



Les hyposulfites servent en photographie ; le sel de sodium est employé dans la titration de l'iode ; on fait couler la solution d'iode à essayer dans une solution de  $\text{Na}^2\text{S}^2\text{O}^3$  de titre connu, renfermant un peu d'empois d'amidon ; l'iode se décolore jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'hyposulfite ; une goutte d'iode en excès donne la coloration bleue connue :



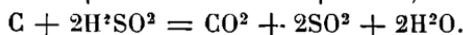
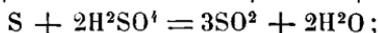
il se forme un mélange de tétrathionate et d'iodure de sodium.

L'acide hyposulfureux  $\text{H}^2\text{S}^2\text{O}^3$  peut être envisagé comme de l'acide sulfurique  $\text{H}^2\text{SO}^4$  où un atome d'oxygène est remplacé par un atome de soufre (*θειον*) ; aussi, l'appelle-t-on souvent acide *thiosulfurique* ; les hyposulfites sont alors désignés sous le nom de thiosulfates.

**Anhydride sulfureux**

L'anhydride sulfureux  $\text{SO}^2$  se forme dans la combustion du soufre à l'air :  $\text{S} + \text{O}^2 = \text{SO}^2$ .

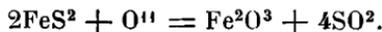
Dans les laboratoires, on le prépare en chauffant l'acide sulfurique avec du mercure, du cuivre, du soufre ou du charbon :



Dans ce dernier cas, on obtient un mélange de gaz carbonique et sulfureux, difficiles à séparer; aussi, n'emploie-t-on ce mode de préparation que lorsque l'acide carbonique ne gêne pas; par exemple, dans la fabrication des bisulfites:



Dans l'industrie de l'acide sulfurique, le gaz sulfureux est le résultat du grillage des pyrites de fer:



**Propriétés physiques.** — Le gaz sulfureux est incolore, il a une odeur piquante et suffocante. A la température ordinaire, on le liquéfie sous 2 atmosphères; et à  $-15^\circ$  sous la pression atmosphérique; il se congèle à  $-76^\circ$ . Le gaz liquéfié est vendu dans des siphons de verre résistant. Le produit liquide absorbe beaucoup de chaleur pour se vaporiser; aussi sert-il en grand, dans l'industrie, à la production artificielle du froid (système Pictet). Le gaz  $\text{SO}^2$  est soluble dans l'eau qui en absorbe environ 50 fois son volume; cette solution possède les propriétés du gaz libre. Ajoutons que l'anhydride sulfureux est un des gaz les plus stables que nous connaissons; à  $1700^\circ$  il possède encore sa densité normale.

**Propriétés chimiques.** — Le gaz sulfureux a une assez grande affinité pour l'oxygène; les deux gaz secs se com-

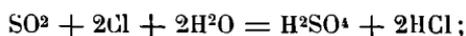
binent lorsqu'on fait passer leur mélange sur de la mousse de platine ou de l'amiante platinée chauffée vers 400° :



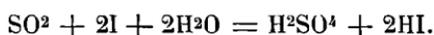
La solution aqueuse absorbe peu à peu l'oxygène de l'air ; il se forme de l'acide sulfurique :



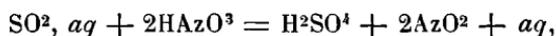
Cette oxydation de  $\text{SO}^2 + aq$  est rapide en présence des halogènes :



une solution d'iode est décolorée :

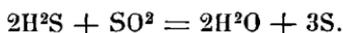


Vis-à-vis de l'eau, en présence des halogènes,  $\text{SO}^2$  agit donc comme réducteur ; il enlève l'oxygène en se transformant en  $\text{H}^2\text{SO}^4$  ; c'est cette affinité pour l'oxygène qui explique la propriété qu'il possède de décolorer le permanganate  $\text{KMnO}^4$  et beaucoup de matières organiques (fleurs, laine, soie). — L'acide nitrique est transformé en vapeurs nitreuses :

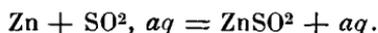


réaction importante sur laquelle nous reviendrons à propos de l'acide sulfurique.

Inversement l'acide sulfureux cède son oxygène quand il se trouve en présence d'une solution d'acide sulfhydrique :



En présence du zinc il se forme le sel de zinc de l'acide hydrosulfureux  $\text{H}^2\text{SO}^2$  :



L'acide hydrosulfureux, qui n'est pas connu à l'état libre est le composé le moins oxygéné du soufre :



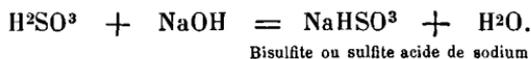
C'est un réducteur énergique. Les hydrosulfites décolorent l'indigo et la teinture de tournesol.

**Applications.** — Le gaz sulfureux sert à la fabrication de l'acide sulfurique; on l'emploie pour blanchir la laine et la soie, produits qui sont attaqués trop profondément par le chlore et les chlorures décolorants; ce gaz agit sur les germes et les microbes: il est excellent pour la désinfection des chambres et des hôpitaux, qui ont été occupés par des malades atteints d'affections contagieuses. Dans le *soufrage* des tonneaux, c'est lui qui anéantit les parasites et les moisissures qui ont envahi le bois.

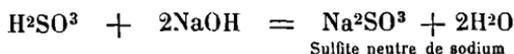
#### Acide sulfureux. — Sulfites

On n'a pas isolé d'hydrate cristallisé répondant à la formule  $\text{H}^2\text{SO}^3$ , mais on connaît la combinaison  $\text{H}^2\text{SO}^3, 8\text{H}^2\text{O}$ ; nous admettons dans les solutions l'existence de  $\text{H}^2\text{SO}^3$ , *acide sulfureux*. Cette solution conduit, en effet, le courant électrique aussi bien que celle des acides forts, tels que  $\text{HCl}$ ; elle se combine aux bases pour former deux catégories de sels: les sulfites et les bisulfites; les deux atomes d'hydrogène de  $\text{H}^2\text{SO}^3$  peuvent, soit ensemble, soit séparément, être remplacés par des métaux.

Avec 1 molécule de soude, on aura :



Avec 2 molécules de soude, on aura :



Les acides, comme l'acide sulfureux  $\text{H}_2\text{SO}_3$ , l'acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , dont 2 atomes d'hydrogène sont susceptibles de s'échanger contre des métaux, sont appelés *bibasiques*; nous nommerons *monobasiques* les acides étudiés jusqu'à présent, tels que  $\text{HCl}$ ,  $\text{HClO}_3$ , dont la molécule ne renferme qu'un seul atome d'hydrogène remplaçable.

### Anhydride sulfurique



Ce composé s'obtient en faisant passer un mélange de gaz sulfureux pur et d'air sur de l'amiante platinée et chauffée; dans ces conditions,  $\text{SO}_2$  se combine à l'oxygène :



et l'on obtient par refroidissement un produit blanc fondant à  $15^\circ$  et bouillant à  $46^\circ$ . Ce composé fume fortement à l'air; il se combine à l'eau avec un dégagement de chaleur tel, qu'il produit un bruit analogue à celui que provoque le fer rouge qu'on plonge dans ce liquide; il se forme de l'acide sulfurique dissous:



L'anhydride sulfurique pur n'est guère employé; mais l'industrie des matières colorantes en consomme de grandes quantités sous la forme de dissolution dans l'acide sulfurique; c'est ainsi qu'on se sert de l'acide sulfurique à 10, 20, 30 0/0 d'anhydride.

### Acide sulfurique

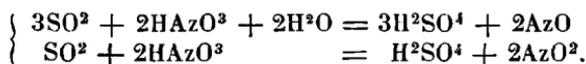


L'acide sulfurique existe à l'état libre dans les eaux de certaines rivières, par exemple celles du Rio Vinagre (Mexique).

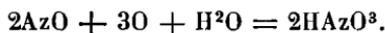
C'est l'acide le plus employé dans les industries chimiques ; aussi en fabrique-t-on d'immenses quantités. Sa préparation repose sur la transformation du gaz sulfureux. On brûle du soufre ou des pyrites  $\text{FeS}_2$  dans des fours spéciaux ;  $\text{SO}_2$  qui provient de cette combustion est envoyé avec de l'air dans de grandes chambres dont les parois sont formées de feuilles de plomb unies par la soudure autogène ; là il est mis en contact avec de l'acide nitrique et de la vapeur d'eau. Tous ces corps réagissent les uns sur les autres ; il se forme de l'acide sulfurique dilué qui se rassemble au fond des chambres de plomb.

Les réactions des chambres de plomb sont fort complexes ; elles dépendent essentiellement de la masse des corps en présence et de la température (qui varie de 60 à 95°). Voici comment on peut les résumer :

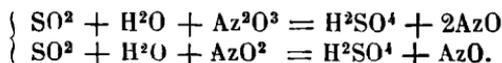
L'action mutuelle du gaz  $\text{SO}_2$  et de l'acide nitrique  $\text{HAzO}_3$  donne de l'acide sulfurique, ainsi que de l'oxyde azotique  $\text{AzO}$  et du peroxyde  $\text{AzO}^2$  :



$\text{AzO}$  en présence de l'oxygène de l'air et de la vapeur peut redonner de l'acide nitrique :

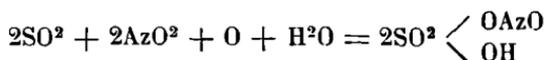


$\text{AzO}$  forme aussi, avec l'oxygène, du peroxyde  $\text{AzO}^2$  et du trioxyde  $\text{Az}^2\text{O}^3$ , ces corps prennent part à la réaction sur  $\text{SO}_2$  :

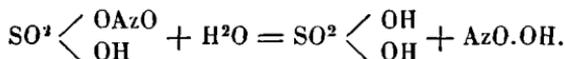


Quand il y a insuffisance d'eau, il peut, en outre, se former un composé cristallisé nommé acide nitrososulfurique ou

sulfate acide de nitrosyle (cristaux des chambres de plomb) :



(sa formule représente l'acide sulfurique  $\text{H}^2\text{SO}^4$  ou  $\text{SO}^2 \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{OH} \end{array}$  dont l'un des atomes d'hydrogène est remplacé par le groupement AzO appelé nitrosyle) ; ce composé joue aussi un rôle important dans les réactions des chambres de plomb ; un excès d'eau le décompose en acide sulfurique et acide azoteux :



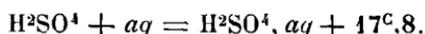
En résumé, on voit que, théoriquement, il n'y a pas de perte d'azote ; une certaine quantité d'acide nitrique peut, grâce aux nombreux composés intermédiaires, transformer une quantité illimitée de gaz  $\text{SO}^2$  en acide sulfurique, quand la fabrication marche bien, c'est-à-dire quand l'air et la vapeur d'eau sont en quantité suffisante. En réalité, il se forme toujours un peu de protoxyde d'azote  $\text{Az}^2\text{O}$ , et même de l'azote libre qui échappent aux réactions et sortent par la cheminée avec l'excès d'air. Aussi, faut-il compenser cette perte d'azote par l'introduction de nouvelles quantités d'acide nitrique.

Pour empêcher que l'air sortant entraîne aussi les gaz actifs  $\text{AzO}$ ,  $\text{Az}^2\text{O}^3$  et  $\text{AzO}^2$ , on le fait passer avant de l'expédier au dehors, par la *tour de Gay-Lussac*, formée de feuilles de plomb et remplie de fragments de grès ou de cylindres de grès vernissé, à surface cannelée sur lesquels coule sans cesse une pluie d'acide sulfurique sortant des chambres de plomb. Cet acide dissout les gaz nitreux ; on l'amène alors dans la *tour de Glover* située entre les fours où l'on brûle le soufre et les chambres de plomb ; cette tour, tapissée aussi de lames de plomb, est remplie de matériaux

réfractaires, sur lesquels coule l'acide nitrosé (chargé de gaz nitreux) mélangé avec l'acide des chambres. En sens inverse, s'élèvent les gaz chauds des fours à soufre, c'est-à-dire le gaz sulfureux mélangé d'air ; ces gaz enlèvent les produits nitreux qu'ils ramènent aux chambres de plomb ; de plus, ils enlèvent de l'eau à l'acide sulfurique formé, c'est-à-dire ils le concentrent. Ainsi, l'acide des chambres renferme ordinairement 64 0/0 d'acide sulfurique (50° de l'aréomètre Baumé), au sortir du Glover il en renferme 77 0/0 (60° B.). On peut encore le concentrer davantage en le chauffant dans des vases de platine jusqu'à ce qu'il marque 64-65°B (ou 86 à 90 0/0 de  $H^2SO^4$ ), surtout si l'acide est bien dépouillé de vapeurs nitreuses ; mais, si l'on veut pousser la concentration plus loin, le platine est peu à peu dissous. On emploie maintenant soit des alambics de platine recouverts d'une couche d'or d'environ 1/10 de millimètre d'épaisseur, soit des chaudières de fonte qui sont très peu attaquées par l'acide concentré, mais qu'il faut protéger contre les atteintes de l'acide plus dilué amené par les vapeurs condensées. On obtient ainsi un acide titrant 97 à 98 0/0 de  $H^2SO^4$  et ne renfermant guère plus de 40 grammes de fer par 100 kilogrammes.

**Propriétés physiques.** — Cet acide, qui répond à la formule  $H^2SO^4$ ,  $1/12H^2O$ , est un liquide sirupeux qui distille à 330° ; sa densité à 0° est 1,854. En le soumettant au froid, il se congèle ; on peut en retirer des cristaux fondant à + 10°,5, et dont la formule est exactement  $H^2SO^4$ . Cet acide sulfurique pur,  $H^2SO^4$ , commence à émettre, à 40°, des vapeurs d'anhydride  $SO^3$ , et, si l'on continue à chauffer, il distille de nouveau à 330° un liquide renfermant 1,5 0/0 d'eau, de formule  $H^2SO^4$ ,  $1/12H^2O$  et qui est l'acide sulfurique concentré. Si à cet acide on ajoute 16,5 0/0 d'eau, et qu'on refroidisse, on obtient un hydrate cristallisé  $H^2SO^4, H^2O$  fondant à 8°,5. Il existe un autre hydrate, liquide,  $H^2SO^4, 2H^2O$  correspondant au maximum de contraction du mélange d'acide et d'eau.

**Propriétés chimiques.** — L'acide sulfurique a une grande affinité pour l'eau :



Il attire facilement la vapeur d'eau ; aussi s'en sert-on pour dessécher les gaz ; c'est l'acide concentré que l'on met d'habitude dans les exsiccateurs. Il est prudent, quand on veut mélanger  $\text{H}^2\text{SO}^4$  et  $\text{H}^2\text{O}$ , de verser l'acide dans l'eau et de ne pas faire l'inverse, si l'on veut éviter des projections dangereuses.

Beaucoup de matières organiques renferment l'oxygène et l'hydrogène dans les rapports où ces deux éléments sont contenus dans l'eau. L'acide sulfurique enlève cette eau quand on le met en contact avec ces matières, et souvent il ne reste que le charbon. Ce fait explique l'action de  $\text{H}^2\text{SO}^4$  sur ces matières organiques : le sucre, le papier, le bois charbonnent.

Si l'on fait passer les vapeurs d'acide sulfurique sur des matières réfractaires, telles que des morceaux de briques, chauffées au rouge, elles se décomposent en  $\text{SO}^2, \text{H}^2\text{O}$  et oxygène :



c'est là un procédé industriel de préparation de l'oxygène ; on absorbe le gaz  $\text{SO}^2$  dans l'eau et on le retransforme en  $\text{H}^2\text{SO}^4$ .

Beaucoup de corps réduisent l'acide sulfurique, nous en avons cité plusieurs lors de la préparation du gaz  $\text{SO}^2$ . —  $\text{H}^2\text{SO}^4$  dissout un grand nombre de métaux et forme avec eux des sulfates ; comme il n'est volatil que vers  $300^\circ$ , il déplace beaucoup d'acides de leurs sels quand on chauffe le mélange : c'est sur cette propriété que repose la fabrication de l'acide chlorhydrique et de l'acide nitrique.

**Impuretés de  $\text{H}^2\text{SO}^4$ . Purification.** — L'acide commercial tient en dissolution du plomb, des vapeurs nitreuses

et de l'arsenic provenant des pyrites. La présence des vapeurs nitreuses est décelée par la coloration brune qu'elles donnent à un cristal de sulfate ferreux que l'on plonge dans l'acide ; on reconnaît l'arsenic au moyen de l'appareil de Marsh (p. 136). Ces impuretés volatiles ne peuvent être enlevées par la distillation, l'addition à chaud d'un peu de sulfate d'ammonium ( $0^{\text{gr}},1$  à  $0^{\text{gr}},5$  pour 100 kilogrammes d'acide) détruit les vapeurs nitreuses dont l'azote se dégage. Quant à l'arsenic, on le précipite à l'état de sulfure ; on étend pour cela l'acide à  $45^{\circ}\text{B.}$ , dans des auges en plomb, on le porte à une température d'environ  $75^{\circ}$  et on y fait passer un courant d'hydrogène sulfuré. Le précipité de sulfure d'arsenic  $\text{As}^2\text{S}^3$  se dépose peu à peu, on décante l'acide, on le concentre et on le soumet à la distillation. L'hydrogène sulfuré précipite aussi le plomb, ainsi que le cuivre et l'antimoine que l'acide pourrait renfermer.

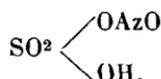
**Usages de  $\text{H}^2\text{SO}^4$ .** — On consomme de grandes quantités d'acide sulfurique, et nous le rencontrerons souvent dans la suite de ces leçons ; il sert dans la fabrication de l'acide chlorhydrique, de l'acide nitrique, des superphosphates, du phosphore, de l'éther, d'un grand nombre d'acides organiques, etc.

En médecine on l'emploie comme caustique contre certains tissus de nature maligne ; et comme hémostatique interne quand il est mélangé à l'alcool en solution à 4 ou 5 parties sur 1000.

L'acide sulfurique  $\text{H}^2\text{SO}^4$  est, comme l'acide sulfureux,  $\text{H}^2\text{SO}^3$ , un acide bibasique ; il forme deux catégories de sels, les sulfates acides ou bisulfates, par exemple celui de sodium  $\text{NaHSO}^4$ , et les sulfates neutres ( $\text{Na}^2\text{SO}^4$ , sulfate de soude). Les métaux, tels que le sodium Na, le potassium K, l'argent Ag, l'ammonium  $\text{AzH}^4$  sont monovalents ; leurs sulfates ont la formule simple indiquée pour le sulfate de soude. Si les métaux sont bivalents, comme le calcium Ca, le baryum

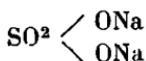
Ba, le magnésium Mg, le zinc Zn, un atome remplace à lui seul les deux atomes d'hydrogène de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; le sulfate de chaux aura pour formule  $\text{CaSO}_4$ . Le bisulfate se formera en prenant 2 molécules d'acide qui céderont chacun un atome d'hydrogène; sa formule sera  $\text{CaH}_2(\text{SO}_4)^2$ .

Nous trouvons ici l'occasion d'étendre la notion de valence aux radicaux composés. Si nous écrivons l'eau  $\text{H}_2\text{O} = \text{H.OH}$  ou  $\text{H} - \text{OH}$ , le radical hydroxyle OH (p. 29), qui est uni à un atome d'hydrogène, sera monovalent; le point ou le trait entre deux radicaux indique leur valence. Dans l'acide sulfurique, pour mettre en évidence que les deux atomes d'hydrogène peuvent être remplacés par des métaux, on écrit souvent sa formule  $\text{SO}_2 \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix}$ ; et le radical  $\text{SO}_2$  uni à deux hydroxyles monovalents sera bivalent. Nous avons déjà employé cette formule à propos du sulfate acide de nitrosyle :

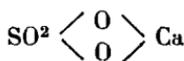


Pour donner d'autres exemples de cette façon de formuler, nous écrirons :

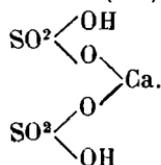
Le sulfate de soude  
 $\text{Na}_2\text{SO}_4$



le sulfate de chaux  
 $\text{CaSO}_4$



le sulfate acide  
 $\text{CaH}_2(\text{SO}_4)^2$



**Acide pyrosulfurique**

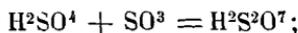


L'acide sulfurique, comme, du reste, la plupart des acides bi- ou polybasiques, jouit de la propriété de se condenser ;

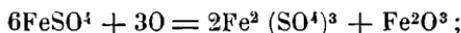
deux molécules en s'unissant avec élimination d'eau forment l'acide pyrosulfurique :



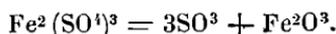
On prépare cet acide soit en dissolvant l'anhydride  $\text{SO}^3$  dans l'acide concentré :



soit en distillant du sulfate de fer dont on a chassé par la chaleur la majeure partie de l'eau de cristallisation. Pendant cette dessiccation, effectuée dans des fours à flamme, le sulfate ferreux s'oxyde; il se forme d'abord du sulfate ferrique :



puis par distillation :



L'anhydride s'unit à l'eau qui a échappé à la dessiccation et on obtient l'*acide fumant* ou *acide de Nordhausen*, liquide épais, de densité 1,83 à 1,90, constitué en grande partie par l'acide pyrosulfurique. On peut, du reste, en refroidissant le produit, isoler l'acide pyrosulfurique pur qui se dépose en gros cristaux blancs, fondant à 35°. — Nous avons vu que l'industrie fournit de l'acide sulfurique tenant de l'anhydride en dissolution et renfermant, par conséquent, de l'acide pyrosulfurique; on fabrique aussi cet acide à l'état pur et cristallisé.

#### Remarques générales sur les familles de l'oxygène

A côté de l'oxygène et du soufre, dont nous avons déjà relaté les analogies, viennent se ranger le sélénium ( $\text{Se} = 79$ ) et le tellure ( $\text{Te} = 125$ ); ces éléments, que nous nous contenterons de mentionner, possèdent les propriétés générales du

soufre. Ils forment des composés analogues ainsi que l'indique le tableau suivant :

$H^2S$	$H^2Se$	$H^2Te$
$SO^2$	$SeO^2$	$TeO^2$
$H^2SO^3$	$H^2SeO^3$	$H^2TeO^3$
$SO^3$	»	$TeO^3$
$H^2SO^4$	$H^2SeO^4$	$H^2TeO^4$

Les quatre corps simples (O, S, Se, Te) constituent, comme les halogènes, une famille naturelle. L'oxygène est bivalent dans ses combinaisons ; le soufre fonctionne comme bi — tétra — et hexavalent.

---

### TROISIÈME FAMILLE DES MÉTALLOÏDES

#### AZOTE, PHOSPHORE ARSENIC, ANTIMOINE, BISMUTH

##### AZOTE

Az = 14; poids mol., Az<sup>2</sup> = 28

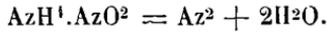
A l'état libre, l'azote se trouve dans l'air dont il compose environ les  $\frac{4}{5}$  en volume.

A l'état de combinaison, on le rencontre principalement dans les composés de l'ammoniaque AzH<sup>3</sup> et de l'acide nitrique HAzO<sup>3</sup>, de même que dans un grand nombre de substances organiques du règne animal et du règne végétal.

Pour retirer l'azote de l'air, on absorbe l'oxygène au moyen d'un corps approprié, par exemple, en brûlant du phosphore sous une cloche placée sur l'eau, — en faisant passer l'air privé de gaz carbonique sur du cuivre chauffé au rouge qui s'empare de l'oxygène. — A la température ordinaire, on peut absorber l'oxygène par le phosphore humide ou par l'acide pyrogallique dissous dans la potasse.

Un moyen très commode d'obtenir de l'azote consiste à

chauffer l'azotite d'ammonium qui se décompose en eau et azote :



A la place d'azotite d'ammoniaque, difficile à préparer, on emploie de préférence un mélange de chlorure d'ammonium  $\text{AzH}^4\text{Cl}$  et d'azotite de potasse  $\text{KAzO}^2$ ; on a d'abord :



et l'azotite produit se décompose au fur et à mesure.

**Propriétés.** — L'azote est un gaz incolore, sans odeur, sans saveur. Sa densité par rapport à l'air est 0,972; par rapport à l'hydrogène, 14; sa température critique est  $-146$ , à cette température il se liquéfie sous une pression de 35 atmosphères. L'azote liquide bout à  $-194^{\circ},4$  et se congèle à  $-214^{\circ}$  sous une pression de 60 millimètres).

D'après son allure chimique, l'azote peut être considéré comme un corps assez indifférent; il ne se combine directement qu'à un petit nombre de substances; ainsi il est absorbé au rouge par le bore, le magnésium. Le lithium l'absorbe même à froid (M. Guntz). L'azote de l'air est directement fixé sur les racines des légumineuses, grâce à la présence de certains microorganismes. L'azote n'entretient ni la combustion, ni la respiration; cette propriété négative lui a valu son nom (à privatif; *ζωή*, vie). Sous l'action de l'étincelle électrique et en présence d'une solution basique, il s'unit peu à peu à l'oxygène en formant de l'acide azotique ou nitrique qui se combine à la base au fur et à mesure. De là le nom de *nitrogène* qu'on lui donne souvent à l'étranger, et le symbole  $\text{N} = 14$ , qui est plus répandu que le symbole Az.

#### ARGON

Lord Rayleigh, ayant pris la densité de l'azote extrait de l'air atmosphérique, trouva qu'elle était constamment un peu

supérieure à la densité de l'azote tiré des diverses substances chimiques, telles que le protoxyde d'azote, l'oxyde azotique, l'azotite d'ammonium, l'urée. Le poids du litre d'azote atmosphérique est 1<sup>sr</sup>,2372, celui de l'azote chimique est 1<sup>sr</sup>,2505. Cette petite différence de densité était due à un corps nouveau, l'argon, qui est mélangé à l'azote atmosphérique quand on a extrait de l'air l'oxygène, l'acide carbonique et la vapeur d'eau. MM. Rayleigh et Ramsay, en 1894, l'ont séparé de l'azote et isolé soit en absorbant l'azote chimique au moyen de la poudre de magnésium chauffée au rouge, soit en le mélangeant d'oxygène et le transformant en acide nitrique par l'action de l'étincelle électrique en présence de la potasse. On peut aussi le séparer de l'azote en faisant passer le mélange gazeux sur du lithium chauffé au rouge qui absorbe Az (M. Guntz). Dans les trois cas, on obtient un résidu égal à environ un centième du volume de l'azote atmosphérique : c'est l'argon. L'argon constitue un gaz incolore dont la densité par rapport à l'hydrogène est 19,9, et le poids moléculaire (qui se confond avec le poids atomique), 39,8; il est plus soluble dans l'eau que l'azote pur. Son point critique est — 121°, il bout à — 187°, se congèle un peu au-dessous de cette température et fond à — 189°,6. L'argon est jusqu'à présent le plus inerte des corps chimiques (α privatif, *ἄργον*, travail). On n'a pas encore pu en obtenir de combinaison bien définie et analysable. Il s'unit, d'après M. Berthelot, à la vapeur de benzène sous l'action de l'effluve. On l'a trouvé dans un minéral, la clévite, et aussi parmi les gaz dissous dans certaines eaux sulfureuses des Pyrénées.

#### AIR ATMOSPHÉRIQUE

L'air atmosphérique qui environne notre planète se compose principalement d'azote et d'oxygène; il renferme encore un peu d'argon, de gaz carbonique et de vapeur d'eau, et accidentellement des traces d'autres substances. La pression

de l'air est mesurée par la hauteur de la colonne de mercure (à la température 0°) qui lui fait équilibre ; au niveau de la mer, cette hauteur est presque toujours égale à 760 millimètres. Cette pression de 760 millimètres de mercure est appelée pression de 1 atmosphère ; c'est une pression de 1033 grammes par centimètre carré ; c'est à cette pression qu'on rapporte ordinairement les mesures.

Un centimètre cube d'air sec (pris à 0° et 760 millimètres) pèse 0<sup>gr</sup>,001293 : le centimètre cube d'eau pesant 1 gramme, l'air est 773 fois plus léger que l'eau ; il est, par contre, 14,4 fois plus lourd que l'hydrogène.

La composition qualitative de l'air a été déterminée pour la première fois par Lavoisier dans une expérience célèbre (*fig. 17*), en absorbant l'oxygène de l'air par du mercure main-

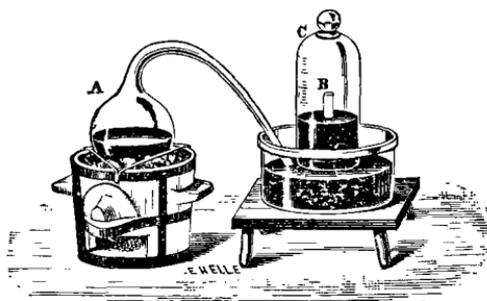


FIG. 17. — Analyse de l'air, par Lavoisier.

tenu à une température voisine de son point d'ébullition. Au bout de quelques jours, le volume des gaz ne variant plus, on constata qu'un cinquième du volume total avait disparu ; c'est l'oxygène qui s'est combiné au mercure pour donner l'oxyde rouge  $\text{HgO}$  ; le gaz restant est l'azote. En chauffant l'oxyde de mercure, on dégage un volume d'oxygène égal au volume de gaz qui avait disparu. Enfin, en mélangeant l'azote avec l'oxygène régénéré, Lavoisier obtint un gaz ayant toutes les

propriétés de l'air primitif, confirmant ainsi sa belle analyse par la synthèse (1774).

La composition quantitative exacte de l'air est due à Dumas et Boussingault. Un grand ballon B (*fig. 18*) communique avec un tube de porcelaine TT, rempli de cuivre ; on fait le vide dans le ballon et le tube ; puis, on chauffe le tube de porcelaine au rouge et, en ouvrant le robinet, on laisse lentement pénétrer de l'air que l'on fait passer d'abord à travers la

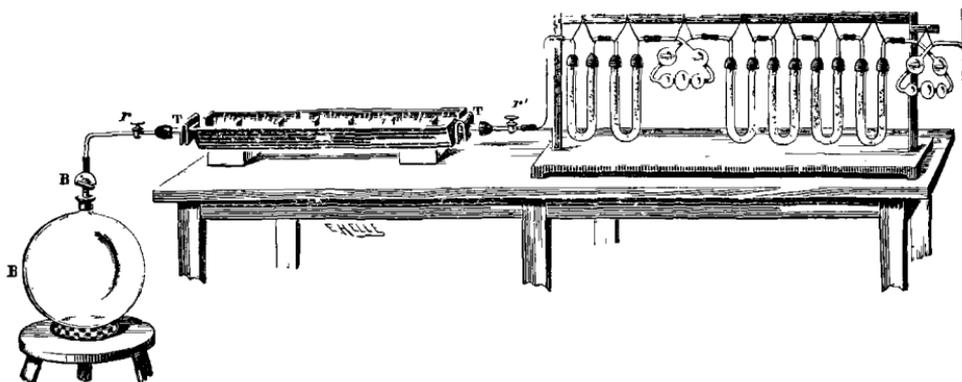


FIG. 18. — Analyse de l'air en poids (Dumas et Boussingault).

potasse et l'acide sulfurique pour le débarrasser du gaz carbonique, de la vapeur d'eau et des autres impuretés ; le cuivre au rouge enlève l'oxygène, l'azote pénètre en majeure partie dans le ballon. En pesant le ballon avant et après l'opération, on a un poids  $P$  d'azote ; l'augmentation de poids du tube à cuivre TT donne celui de l'oxygène ; plus un poids  $p$  d'azote, on fait de nouveau le vide dans le tube et on pèse une troisième fois. La différence entre les deux dernières pesées donne le poids  $p$  d'azote et partant celui de l'oxygène. Le poids total d'azote est donc  $P + p$  ; on a trouvé ainsi, très sensiblement, sur 100 grammes d'air sec, 23 grammes d'oxygène et 77 grammes d'azote *atmosphérique*, par suite, 23 grammes d'oxygène, 75<sup>sr</sup>,7 d'azote et 1<sup>sr</sup>,3 d'argon. Ou, en volume,

21 d'oxygène et 79 d'azote atmosphérique, c'est-à-dire 21 volumes d'oxygène, 78<sup>vol</sup>,06 d'azote et 0<sup>vol</sup>,94 d'argon.

On peut également se servir de l'eudiomètre à mercure (page 63); dans le tube eudiométrique, nous introduirons 100 volumes d'air (79 volumes Az + A et 21 volumes O) et 50 volumes d'hydrogène, c'est-à-dire, en tout, 150 volumes de gaz. En faisant passer l'étincelle électrique dans la masse, l'oxygène va disparaître avec le double de son volume d'hydrogène pour donner de l'eau qui se condense et dont on peut négliger le volume; il restera donc dans l'eudiomètre, à la pression et à la température primitives :

$$150 - (21 + 42) = 150 - 63 = 87 \text{ volumes.}$$

C'est ce que donne l'expérience.

La composition de l'air est sensiblement la même en tous les lieux de la planète, elle n'est cependant pas absolument constante. Ce fait seul suffit pour nous faire conclure que l'air n'est pas une combinaison définie, mais un simple mélange d'azote, d'oxygène, etc.; toutes les propriétés de l'air sont, du reste, celles d'un mélange : la composition ne répond pas à une formule chimique simple; en mettant en contact l'oxygène et l'azote dans les proportions où ces gaz constituent l'air, on ne constate ni dégagement, ni absorption de chaleur, l'air ne se dissout pas dans l'eau comme un corps unique; l'oxygène s'y dissout plus que l'azote, si bien que l'air dissous dans l'eau est composé de 33 volumes d'oxygène et 63 volumes d'azote (au lieu de 21 et 79).

Outre l'azote, l'oxygène et l'argon, l'air renferme constamment de la vapeur d'eau en proportion très variable et du gaz carbonique. La teneur en eau dépend de diverses circonstances, principalement de la température : 1 mètre cube d'air saturé à 25° renferme 22<sup>gr</sup>,5 de vapeur d'eau; si on le refroidit jusqu'à 0°, il y a 17<sup>gr</sup>,1 qui se précipitent sous forme de pluie. Ordinairement, l'air ne renferme que 50 à 70 0/0 de la quantité de vapeur d'eau nécessaire à la saturation complète;

on mesure cette quantité par des procédés physiques (hygrométrie), — ou bien, on fait passer un volume connu d'air à travers des tubes de chlorure de calcium ou d'acide sulfurique pesés, et on absorbe ainsi l'humidité qui est donnée par l'augmentation de poids.

Quant au gaz carbonique, on reconnaît sa présence en faisant passer un courant d'air dans de l'eau de chaux ou de baryte, qui se trouble par suite de la précipitation du carbonate  $\text{CaCO}_3$  ou  $\text{BaCO}_3$ . On le dose en dirigeant l'air débarrassé de la vapeur d'eau dans des tubes à potasse ; l'accroissement de poids donne celui du gaz carbonique. On trouve ainsi que la quantité de  $\text{CO}_2$  est sensiblement constante et égale à 2<sup>sr</sup>,9 ou 3,0 sur 10.000 grammes d'air.

Outre ces cinq gaz principaux, l'air contient encore de l'ozone, des vapeurs d'eau oxygénée, des sels ammoniacaux volatils, puis, surtout dans les régions inférieures, des organismes microscopiques, microbes, bactéries, etc., qui déterminent la fermentation et les putréfactions.

### COMPOSÉS HYDROGÉNÉS DE L'AZOTE

$\text{Az}^3\text{H}$ , acide azothydrique.

$\text{Az}^2\text{H}^4$  ou  $\text{AzH}^2$  —  $\text{AzH}^2$ , hydrazine.

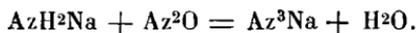
$\text{AzH}^3$  gaz ammoniac.

$\text{AzH}^2\text{OH}$  hydroxylamine.

#### Acide azothydrique

$\text{Az}^3\text{H}$

En chauffant l'amidure de sodium (dont nous parlerons à propos de l'ammoniaque) dans un courant de protoxyde d'azote, on obtient le sel de sodium de l'acide azothydrique, découvert par Curtius, en 1890 :



La solution du sel de sodium décomposée par l'acide sulfu-

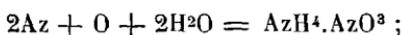
rique et soumise à la distillation, fournit une solution d'acide azohydrique  $Az^3H$ .

L'acide pur est un liquide incolore, mobile, d'une odeur insupportable, qui détone souvent sous la moindre influence avec une violence inouïe ; la solution aqueuse attaque l'épiderme, elle est très toxique. Les sels sont en tous points comparables aux chlorures, le sel d'argent  $Az^3Ag$  et le sel mercurieux  $Az^3Hg$  sont insolubles comme les chlorures correspondants.

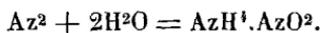
#### Gaz ammoniac



La principale combinaison hydrogénée de l'azote est le gaz ammoniac  $AzH^3$ . On le rencontre combiné à quelques acides dans l'air, les eaux naturelles et le sol, mais seulement en petite quantité. Il se forme par la combinaison directe des gaz  $Az$  et  $H$  sous l'action de la décharge électrique obscure. L'étincelle électrique éclatant dans l'air humide donne du nitrate d'ammonium :



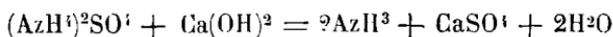
pendant l'évaporation de l'eau on a constaté la production de nitrite :



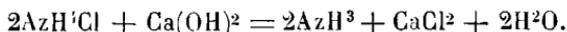
Il se produit de grandes quantités d'ammoniaque pendant la putréfaction et la distillation sèche de matières organiques azotées, et c'est là la principale source de ce corps précieux en chimie. Ainsi, dans la distillation de la houille, les eaux de condensation renferment  $AzH^3$  que l'on sature d'acide  $HCl$  ou  $H^2SO^4$  pour la transformer en sels. — La distillation des eaux de vidange des grandes villes fournit aussi des quantités notables de cet alcali ; on reçoit les liquides de distillation

dans l'acide  $\text{HCl}$  ou  $\text{H}^2\text{SO}^1$ , et en évaporant on fait cristalliser les sels ammoniacaux  $\text{AzH}^1\text{Cl}$  ou  $(\text{AzH}^1)^2\text{SO}^1$ .

Pour retirer les gaz ammoniacaux de ces sels, il suffit de les chauffer avec de la chaux éteinte :



ou :



On fait un mélange intime du sel ammoniacal et de la chaux, on achève de remplir le ballon A (*fig. 19*) avec de la chaux vive, et on dirige de plus le gaz à travers une éprouvette remplie de chaux vive qui est destinée à le dessécher; il faut éviter ici l'emploi, comme matière desséchante, du chlo-

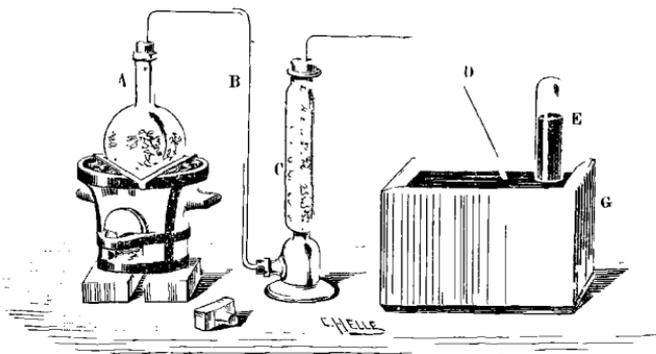


FIG. 20. — Préparation de  $\text{AzH}^3$  sec.

rure de calcium qui a la propriété de se combiner à  $\text{AzH}^3$  et qui retiendrait, par conséquent, le gaz. — On recueille le gaz sur le mercure.

**Propriétés physiques.** — Le gaz  $\text{AzH}^3$  est incolore, il a une odeur piquante, caractéristique; il se liquéfie à la température ordinaire sous une pression de 6 à 7 atmosphères; le liquide se congèle à  $-80^\circ$ . On se sert du froid produit par

l'évaporation rapide du gaz liquéfié dans les machines à glace (machines Carré).

Le gaz ammoniac se dissout avec la plus grande facilité dans l'eau qui, à 0°, en absorbe plus de 4.000 fois son volume.



La solution possède toutes les propriétés du gaz et porte le nom d'*ammoniaque* ou alcali volatil.

La solution saturée à 14° renferme environ 30 0/0 de gaz (en poids ; chauffée, elle abandonne tout le gaz).

**Propriétés chimiques.** — La chaleur rouge et l'étincelle électrique décomposent le gaz  $\text{AzH}^3$  en azote et hydrogène; il se combine aux métaux alcalins, tels que le sodium; à chaud, on prépare de cette façon l'amidure de sodium:

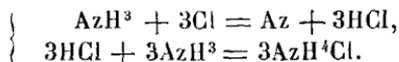


Le gaz  $\text{AzH}^3$  est incombustible dans l'air, il brûle dans l'oxygène avec une flamme jaunâtre en formant de l'eau, de l'azote, un peu d'oxyde azotique  $\text{AzO}$  et du nitrite d'ammonium  $\text{AzH}^4\text{AzO}^2$ ; la réaction principale est donnée par l'équation:



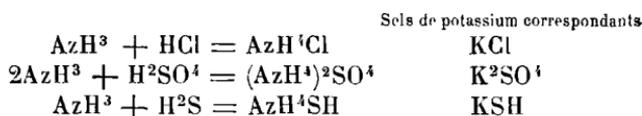
Si on mélange les deux gaz dans ces proportions (4 volumes  $\text{AzH}^3$  pour 3 volumes O), l'approche d'un corps enflammé produit une détonation.

Du gaz ammoniac introduit dans un flacon de chlore s'y enflamme aussitôt et continue à y brûler, il se forme des fumées blanches de chlorhydrate; le gaz  $\text{AzH}^3$  est d'abord décomposé avec formation de  $\text{HCl}$  et mise en liberté d'azote, le gaz chlorhydrique se combine à l'excès de  $\text{AzH}^3$ :



Le chlore décompose de même la solution ammoniacale : il suffit de remplir un tube presque entièrement d'eau de chlore, d'ajouter un peu d'ammoniaque et de le retourner ; on voit bientôt se former des bulles d'azote qui vont gagner le sommet du tube. — Si le chlore est en excès, il réagit sur le chlorhydrate d'ammoniaque et forme le *chlorure d'azote*  $AzCl^3$  (p. 51), composé endothermique extrêmement détonant.

L'ammoniaque jouit de propriétés basiques énergiques, elle bleuit le papier de tournesol et neutralise les acides en formant des sels analogues à ceux de potasse, par exemple :



On voit que les formules des deux sels se correspondent parfaitement si l'on remplace K par le groupement  $AzH^4$ . Ce groupement a reçu le nom d'*ammonium* ; il joue le rôle d'un corps simple monovalent ; les sels qu'il forme sont appelés sels d'ammonium. On connaît une combinaison de  $AzH^4$  et du mercure ; nous y reviendrons à propos des sels ammoniacaux. Nous admettrons aussi, dans les solutions ammoniacales, la présence de la molécule  $AzH^4.OH$  (analogue à KOH) qui rend compte du rôle basique de l'ammoniaque (p. 49).

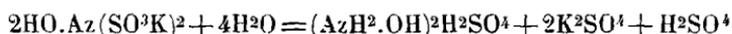
**Usages de l'ammoniaque.** — L'ammoniaque sert comme engrais sous la forme de sels (sulfate ou chlorhydrate). Les vétérinaires l'administrent aux animaux pour combattre le météorisme ; quelques gouttes dans un verre d'eau suffisent à dissiper l'ivresse. Les inhalations d'ammoniaque étendue sont préconisées contre les syncopes ; enfin, son action caustique la fait employer contre les piqûres de guêpes, les morsures des mouches, etc. Dans l'industrie, elle sert comme produit intermédiaire dans la fabrication du carbonate de soude.

**Hydroxylamine**

Une autre combinaison basique de l'azote, que nous rencontrerons souvent en chimie organique, est l'hydroxylamine ou oxyammoniaque  $\text{AzH}^2\text{OH}$ . Elle se prépare en grand en faisant agir à froid, à 0°, une solution concentrée de 2 molécules de bisulfite de soude sur une molécule de nitrite de sodium :



L'hydroxylamine disulfonate de sodium est ensuite traité par le chlorure de potassium  $\text{KCl}$  pour être transformé en sel de potassium moins soluble ; celui-ci, bouilli avec de l'eau, donne du sulfate d'hydroxylamine :



La solution est finalement traitée par du chlorure de baryum  $\text{BaCl}^2$  qui précipite  $\text{H}^2\text{SO}^4$  sous forme de  $\text{BaSO}^4$  ; en soumettant à la cristallisation fractionnée, on obtient le chlorhydrate  $\text{AzH}^2.\text{OH}.\text{HCl}$ .

La solution aqueuse d'hydroxylamine est assez instable, on ne la prépare qu'au moment de faire les réactions. Cette solution est très réductrice, elle précipite l'argent du nitrate, transforme le sublimé  $\text{HgCl}^2$  en calomel  $\text{HgCl}$ , et donne de l'oxydure de cuivre  $\text{Cu}^2\text{O}$  en agissant sur les sels de cuivre.

Nous retrouverons l'hydroxylamine en chimie organique ; elle est employée en médecine comme antiseptique, et en photographie

## COMPOSÉS OXYGÉNÉS DE L'AZOTE

$Az^2O$ protoxyde d'azote	$HAzO$ ac. hypoazoteux.
$AzO$ oxyde azotique (ou bioxyde d'azote)	
$Az^2O^3$ anhyd. azoteux ou trioxyde d'azote	$HAzO^2$ » azoteux.
$AzO^2$ et $Az^2O^4$ peroxyde et tétraoxyde d'azote	
$Az^2O^5$ anhydride azotique	$HAzO^3$ » azotique.

Tous ces composés dérivent directement ou indirectement de l'acide nitrique  $HAzO^3$ .

## Protoxyde d'azote



Ce corps se forme en même temps que l'oxyde nitrique  $AzO$  dans l'action du zinc ou de l'étain sur l'acide nitrique. On

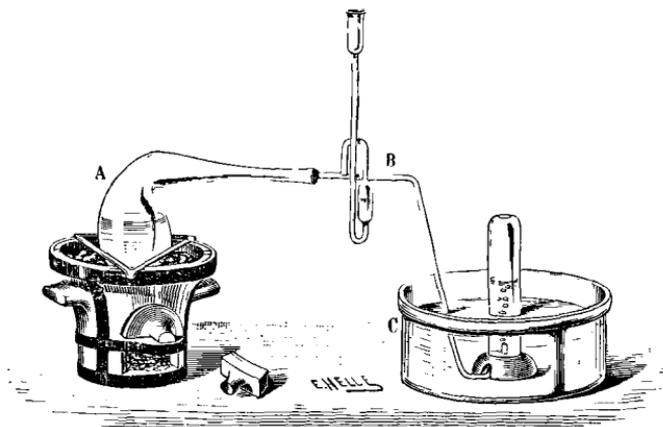


FIG. 20. — Préparation de  $Az^2O$ .

l'obtient simplement et à l'état de pureté, en chauffant lentement vers  $170^\circ$  l'azotate d'ammonium pur et exempt de chlorure (*fig. 20*) :



Dans l'industrie on se sert d'un mélange de nitrate de soude  $\text{NaAzO}_3$  et de sulfate d'ammonium  $(\text{AzII}^4)_2\text{SO}_4$ . On lave le gaz dans une solution de soude, puis de sulfate ferreux pour enlever l'oxyde nitrique dont il pourrait être souillé.

Il est liquéfié et vendu dans des cylindres de fer forgé.

**Propriétés.** —  $\text{Az}^2\text{O}$  est un gaz incolore, d'une saveur douceâtre; l'eau en dissout un peu plus de son volume à zéro. Il se liquéfie à  $0^\circ$  sous 30 atmosphères de pression, il bout à  $-89^\circ,8$  et se solidifie à  $-102^\circ,3$ , en donnant des cristaux incolores. Un mélange de  $\text{Az}^2\text{O}$  liquide et de sulfure de carbone que l'on évapore dans le vide se refroidit jusqu'à  $-140^\circ$ .

Le protoxyde d'azote renferme moins d'oxygène que l'oxyde nitrique  $\text{AzO}$ , mais entretient mieux la combustion que ce dernier, car il est moins stable que lui et cède plus facilement son oxygène; une allumette présentant un point en ignition s'y rallume comme dans l'oxygène; le phosphore y brûle, mais le soufre s'y éteint; un charbon allumé brûle même à la surface de  $\text{Az}^2\text{O}$  liquide à  $-100^\circ$ . Si l'on enflamme un mélange d'hydrogène et de protoxyde d'azote à volumes égaux, il se produit une détonation :

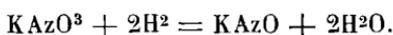


Une température de  $900^\circ$  le décompose en  $\text{Az}$  et  $\text{O}$ ; il se distingue facilement de l'oxyde nitrique  $\text{AzO}$ , en ce qu'il ne donne pas à l'air de vapeurs nitreuses rutilantes.  $\text{Az}^2\text{O}$  n'entretient pas la respiration; il provoque une espèce d'ivresse suivie d'insensibilité et de sommeil anesthésique. Les dentistes l'utilisent dans leurs opérations. On peut rendre cet anesthésique inoffensif en le mélangeant avec de l'oxygène, par exemple en formant un air artificiel composé de 16 volumes d'oxygène et de 84 volumes de protoxyde d'azote. Il est évident que ce protoxyde, qui sert d'anesthésique, doit être absolument pur; il ne doit renfermer aucune trace de vapeurs nitreuses ou de composés chlorés.

## Acide hypoazoteux



Cet acide n'est connu qu'en solution dans l'eau ; il précipite l'iode des iodures et décolore le permanganate. On obtient les hypoazotites en réduisant les azotates et les azotites par l'amalgame de sodium (ce produit décompose l'eau lentement et met en liberté l'hydrogène) :



L'acide sulfurique concentré décompose la solution de l'acide et de ses sels ; il se dégage du protoxyde d'azote :



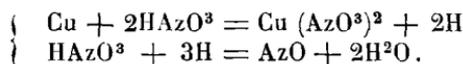
on peut considérer, d'après cela, le protoxyde d'azote comme l'anhydride de l'acide hypoazoteux, bien qu'il ne puisse se transformer directement en cet acide.

L'acide hypoazoteux est bibasique ; c'est cette propriété qu'on indique en doublant la formule simple  $\text{HAzO}$ .

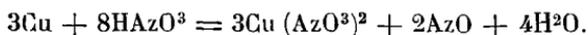
## Oxyde nitrique



L'oxyde nitrique, appelé aussi bioxyde d'azote, se forme quand on dissout divers métaux dans l'acide nitrique étendu, de densité 1,2 ; l'hydrogène qui tend à se former (*hydrogène naissant*) réduit une partie de l'acide :



Pour avoir une seule équation, nous multiplierons la première par 3, la seconde par 2, et nous ajouterons membre à membre :



L'opération marche à froid (*fig. 21*) ; il se dégage un gaz incolore qui, à l'air, devient brun ; AzO fixe aussitôt 1 atome

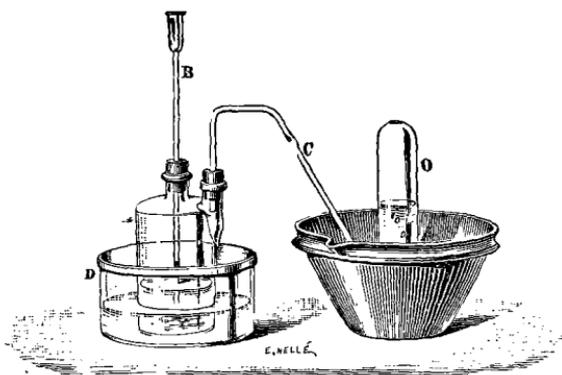
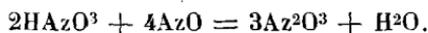


FIG. 21. — Préparation du bioxyde d'azote.

d'oxygène pour former  $\text{AzO}^2$  ou  $\text{Az}^2\text{O}^4$ . On ne doit donc recueillir le gaz que lorsque le contenu du flacon où on le prépare est devenu incolore.

**Propriétés.** — Le gaz  $\text{AzO}$  ne se liquéfie qu'au-dessous de  $-93,5$  (température critique), la pression critique est de 71 atmosphères ; il bout à  $-153,6$ , et il se congèle à  $-167,0$  (sous une pression de 138 millimètres). Il est peu soluble dans l'eau, mais il est absorbé facilement par une solution aqueuse de sulfate ferreux qui se colore en rouge brun ; la chaleur dégage le gaz pur de cette solution. Il se dissout dans l'acide nitrique ; quand cet acide est anhydre, il se forme à froid du trioxyde d'azote :



L'oxyde nitrique renferme beaucoup d'oxygène (53,3 0/0) ; il est capable d'entretenir la combustion de certains corps, de ceux qui, en brûlant, dégagent assez de chaleur pour le décomposer au fur et à mesure, par exemple, le phosphore. Au contraire, le soufre et le charbon s'y éteignent.

AzO est un corps fortement endothermique :



aussi peut-on l'amener à se décomposer violemment, avec grand dégagement de chaleur, en faisant éclater, au sein de ce gaz, une capsule de fulminate de mercure. Cependant, il résiste à une chaleur de 1200°. Une température de 1700° le résout en ses éléments.

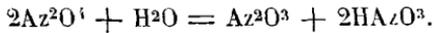
#### Anhydride azoteux



L'anhydride azoteux ou trioxyde d'azote se forme dans la combinaison directe de l'oxyde nitrique et de l'oxygène à  $-18^{\circ}$  :



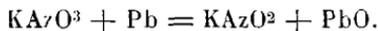
Ou bien en ajoutant une petite quantité d'eau glacée au tétraoxyde liquide :



C'est un liquide bleu foncé qui bout à zéro en se décomposant partiellement en AzO + AzO<sup>2</sup>, corps qui peuvent se recombinaison si on les refroidit suffisamment.

#### Acide azoteux

L'acide azoteux HAzO<sup>2</sup> n'est pas connu à l'état libre. Ses sels, très importants, appelés *azotites* ou *nitrites*, s'obtiennent en chauffant les azotates seuls, ou mieux, avec des métaux oxydables, tels que le plomb :

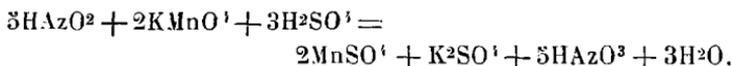


Les azotites de potasse et de soude sont des composés très stables, dont on fait un usage constant en chimie organique.

Si l'on ajoute de l'acide sulfurique aux azotites il se dégage des vapeurs rouges formées d'anhydride et des oxydes AzO et AzO<sup>2</sup>.

En faisant couler de l'acide nitrique sur de l'amidon ou de l'anhydride arsénieux, on obtient, avec un acide concentré, un mélange de Az<sup>2</sup>O<sup>3</sup> + Az<sup>2</sup>O<sup>4</sup>; avec de l'acide étendu, un mélange de AzO et d'un peu de Az<sup>2</sup>O<sup>3</sup>; enfin, avec un acide moyennement concentré (de densité 1,30 à 1,35) on peut préparer l'anhydride presque pur Az<sup>2</sup>O<sup>3</sup>, c'est-à-dire un mélange de Az<sup>2</sup>O<sup>3</sup> en vapeur et des produits de sa décomposition AzO + AzO<sup>2</sup> à molécules égales. C'est ce mélange qui constitue les *vapeurs nitreuses* proprement dites.

Ces vapeurs sont, en général, très oxydantes : elles précipitent l'iode des iodures. Dans certains cas, elles sont elles-mêmes oxydées, par exemple, sous l'action du permanganate qui est décoloré; il est ainsi possible de doser les nitrites en s'appuyant sur l'équation :

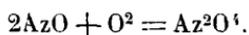


La destruction de 2 molécules de permanganate indique la présence de 5 molécules d'acide nitreux.

#### Peroxyde et tétraoxyde d'azote



Ces produits se forment par la combinaison directe de l'oxyde nitrique et de l'oxygène à la température ordinaire :



On les obtient plus commodément en chauffant l'azotate de plomb bien sec (*fig.* 22) :



On condense les vapeurs dans une allonge refroidie par un mélange réfrigérant. Le liquide n'a la composition  $Az^2O^4$  qu'aux basses températures, il est alors incolore et constitue

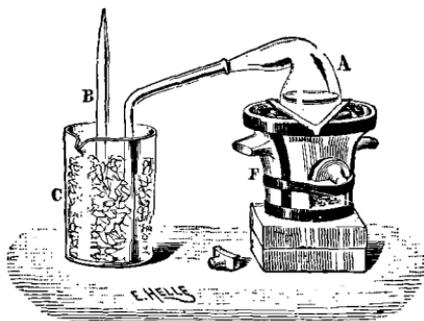
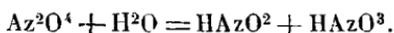


FIG. 22. — Préparation du tétraoxyde d'azote.

à l'état solide des cristaux blancs fusibles à  $-12^{\circ}$ . A mesure qu'on laisse la température s'élever, le liquide jaunit; et l'intensité de la coloration augmente avec la température. Nous avons ici un cas de *dissociation* très intéressant : les molécules de tétraoxyde incolore  $Az^2O^4$  se dédoublent en donnant du peroxyde  $AzO^2$  qui possède une couleur brun jaune et qui détermine la coloration des vapeurs nitreuses. Le liquide bout à  $+26^{\circ}$  et se transforme en vapeurs brunes dont la couleur se fonce de plus en plus jusque vers  $130^{\circ}$ , où la coloration est maximum et ne varie plus. Il n'existe plus alors que des molécules  $AzO^2$ , ainsi que l'indique la densité de vapeur.

Nous avons vu qu'une petite quantité d'eau froide transforme  $Az^2O^4$  en un mélange de trioxyde bleu  $Az^2O^3$  et d'acide nitrique  $HAzO^3$ . — Une grande quantité d'eau froide donne un mélange d'acides nitreux et nitrique, et les solutions alcalines un mélange de nitrite et de nitrate :



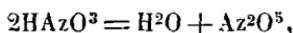
Le tétraoxyde et le peroxyde d'azote ont des propriétés oxy-

dantes énergiques; beaucoup de corps brûlent dans leurs vapeurs, et ils précipitent l'iode des iodures métalliques solubles.

### Anhydride azotique



Si l'on traite avec précaution l'acide nitrique par l'anhydride phosphorique, on le déshydrate et on obtient l'anhydride  $\text{Az}^2\text{O}^5$  :



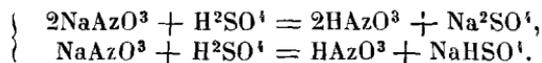
produit cristallisé fondant à 30°, et se décomposant facilement en  $\text{Az}^2\text{O}^4 + \text{O}$ .

Il se combine à l'eau avec un grand dégagement de chaleur pour former l'acide nitrique.

### Acide azotique ou nitrique



L'acide nitrique existe dans la nature sous la forme de nitrate de sodium. On l'obtient en petite quantité si l'on fait passer des étincelles électriques dans l'air humide. On le prépare ordinairement en chauffant les azotates de soude ou de potasse avec de l'acide sulfurique (*fig. 23*), l'acide nitrique distille et il reste du sulfate et du bisulfate :



Il est bon de prendre les quantités de nitrate et d'acide sulfurique qui correspondent à la seconde équation; car, pour arriver au sulfate neutre  $\text{Na}^2\text{SO}^4$ , il faut élever la température et on risque de décomposer une partie de l'acide nitrique.

L'acide nitrique ainsi obtenu renferme de l'acide sulfurique entraîné, ainsi que de l'acide chlorhydrique, le nitre employé

contenant des chlorures. Pour le purifier, on y ajoute du nitrate de plomb qui transforme les acides sulfurique et chlorhydrique en sulfate et chlorure de plomb ; puis, on dis-

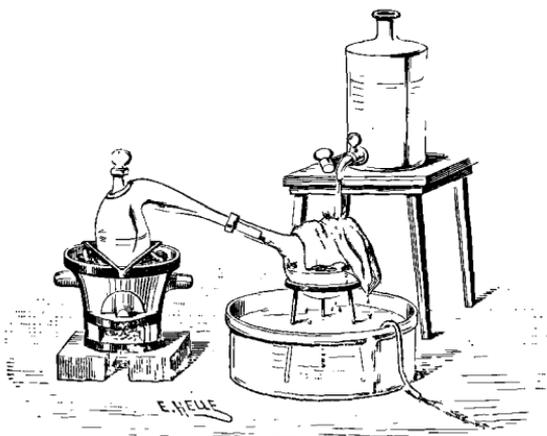


FIG. 23. — Préparation de l'acide azotique.

tille en rejetant les premières portions et on ne pousse pas l'opération jusqu'au bout. Quant aux vapeurs nitreuses qui colorent l'acide en jaune, on s'en débarrasse en faisant passer dans le liquide chaud un courant d'air ou d'acide carbonique, ou en redistillant sur du bichromate de potasse.

**Propriétés.** — L'acide nitrique pur  $\text{HAzO}^3$  est un liquide incolore, fumant à l'air, de densité 1,54 à 0° et cristallisant à  $-40^\circ$ . Dès la température ordinaire, l'acide pur se décompose partiellement en oxygène, peroxyde et eau :



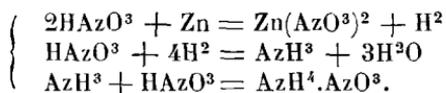
le peroxyde se dissout dans l'acide restant et lui communique une coloration brun jaune. C'est pour cette raison que l'acide nitrique jaunit, principalement quand on l'expose au soleil. — L'acide nitrique pur  $\text{HAzO}^3$  bout à  $86^\circ$  en se décomposant partiellement ; l'acide qui passe n'est plus tout à fait anhydre.

Dans un tube chauffé au rouge, la décomposition est complète et elle se fait suivant l'équation ci-dessus.

Si l'on distille de l'acide étendu d'eau, il ne passe d'abord que de l'eau presque pure; puis, la température s'élève peu à peu et, à 121°, il distille une solution renfermant 68 0/0 d'acide: c'est l'*acide concentré pur* du commerce.

L'acide anhydre se prépare en distillant le précédent avec 5 parties d'acide sulfurique: on chasse les vapeurs nitreuses comme il a été dit plus haut.

L'acide nitrique est un acide fort qui dissout et oxyde la plupart des métaux, sauf l'or et le platine. Presque tous les métalloïdes sont transformés par lui en acides correspondants. par exemple le phosphore, le soufre, le carbone. En général, l'acide nitrique est un oxydant énergique; il détruit les couleurs organiques et décolore facilement la solution d'indigo. Dans ces conditions, il se transforme lui-même en  $AzO$  et  $AzO^2$ . — La réduction peut même aller plus loin, jusqu'à l'ammoniaque, par exemple, si l'on introduit du zinc dans de l'acide étendu (à 5 ou 6 0/0); dans ce cas il ne se dégage pas d'hydrogène, car le gaz naissant réagit aussitôt sur l'acide et forme de l'ammoniaque qui se combine à l'excès d'acide :



Si l'acide est plus concentré (plus de 10 0/0), il se forme des composés oxygénés  $Az^2O$ ,  $AzO$ ,  $Az^2O^3$ ,  $Az^2O^4$  avec d'autant plus d'oxygène que la concentration est plus grande.

L'acide nitrique est un acide monobasique comme les acides halogénés; il forme des *nitrates* ou *azotates*, tous solubles dans l'eau; si le métal est monovalent, la formule du nitrate est simple:  $N_2AzO^3$ ,  $AzH^4.AzO^3$ , etc.; si le métal est bivalent, la formation du nitrate exige deux molécules d'acide nitrique :



L'acide nitrique fumant, rouge, est un acide qui tient en dissolution beaucoup de peroxyde  $AzO^2$  ; on l'obtient en distillant l'acide ordinaire du commerce avec beaucoup d'acide sulfurique ; cet acide jouit de propriétés oxydantes encore plus énergiques que l'acide incolore, sa densité est 1,50 à 1,54.

Un mélange de 1 volume d'acide nitrique et de 3 volumes d'acide chlorhydrique concentré s'appelle *eau régale* ; ce mélange dissout l'or et le platine qui ne sont pas attaqués par les acides séparés. Dans l'eau régale, il existe du chlore libre, ainsi que du *chlorure d'azotyle*  $AzO^2Cl$  et de *nitrosyle*  $AzOCl$ .

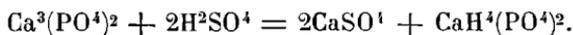
### PHOSPHORE

$P = 31$  ; poids mol.,  $P^4 = 124$ .

Le phosphore a été découvert, en 1669, par Brandt qui l'extrayait du résidu solide provenant de l'évaporation de l'urine.

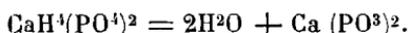
On ne le trouve pas à l'état libre à cause de sa grande affinité pour l'oxygène ; par contre, les sels qui renferment ce corps simple, les phosphates, sont très répandus, notamment le phosphate de calcium. Ces sels sont souvent absorbés par les plantes, au sein de la terre ; on les retrouve dans les cendres. Dans le règne animal, on rencontre principalement le phosphore dans les os ; c'est des os qu'on le retire en suivant un procédé indiqué par Scheele.

Quand on calcine les os, on détruit la matière organique et on obtient la *cendre d'os*, formée principalement de carbonate de chaux  $CaCO^3$  et de phosphate tricalcique  $Ca^3(PO^4)^2$ . En chauffant cette cendre d'os avec  $2/3$  de son poids de  $H^2SO^4$ , on la décompose en sulfate de chaux insoluble et en phosphate primaire (ou acide) soluble :

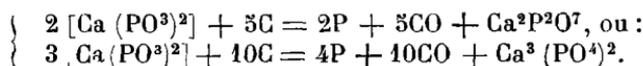


On enlève le sulfate de calcium par filtration, on évapore

la solution dans des bassines de plomb et le résidu sirupeux est mélangé avec du charbon de bois et chauffé au rouge. Le phosphate primaire perd d'abord son eau et se transforme en métaphosphate  $\text{Ca}(\text{PO}^3)^2$  :

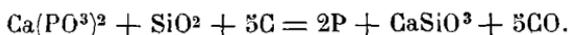


On introduit maintenant la masse dans des cornues de terre réfractaire, et on chauffe au rouge blanc ; le charbon réduit *partiellement* le métaphosphate, en donnant de l'oxyde de carbone, le phosphore distille et il reste soit du pyrophosphate  $\text{Ca}^2\text{P}^2\text{O}^7$ , soit du phosphate tricalcique  $\text{Ca}^3(\text{PO}^4)^2$  :



On recueille le phosphore sous l'eau ; pour le purifier, on le redistille dans des cornues de fer et on le coule sous l'eau dans des moules cylindriques.

On voit que ce procédé ne donne qu'une fraction du phosphore des phosphates ; aussi, a-t-on conseillé d'ajouter du sable à la masse, il se forme alors du silicate et le rendement est intégral :



**Propriétés.** — Le phosphore (blanc), que l'on obtient de cette façon est un corps cristallin, d'apparence cireuse, légèrement jaunâtre, de densité 1,83 à 10° ; il devient cassant vers 0° ; il fond (sous l'eau) à 44°, et bout à 280°. A la lumière, il devient jaune et se recouvre d'une couche opaque, rougeâtre. Insoluble dans l'eau, le phosphore est peu soluble dans l'alcool et l'éther, facilement dans le sulfure de carbone. En s'oxydant à l'air humide, il donne de l'acide phosphoreux  $\text{H}^3\text{PO}^3$  ; en même temps, il se produit un peu de nitrite d'ammonium  $\text{AzH}^4.\text{AzO}^2$ , de l'ozone et de l'eau oxygénée. L'odeur du phosphore paraît due à cet ozone.

Dans l'obscurité, le phosphore luit à l'air (d'où son nom); cette illumination est due probablement à la formation et à la combustion d'hydrogène phosphoré  $\text{PH}_3$  spontanément inflammable, car toutes les substances qui empêchent l'inflammation spontanée de ce dernier font aussi cesser la phosphorescence.

Dans l'oxygène pur, le phosphore ne commence à luire qu'à  $27^\circ$ ; lorsque la teneur en oxygène n'est plus que de 40 0/0 en volume, l'absorption a déjà lieu énergiquement à  $20^\circ$ , mais elle cesse tout à fait à  $7^\circ$ .

Une modification du phosphore, le *phosphore rouge*, appelé improprement *amorphe*, possède de tout autres propriétés que le phosphore ordinaire. C'est une poudre rouge brun, formée de cristaux microscopiques, dont la densité varie de 2,1 à 2,3. Le tableau suivant résume les propriétés des deux principales variétés de phosphore :

PHOSPHORE BLANC	PHOSPHORE ROUGE
Fond à $44^\circ$ .	Ne fond pas encore au rouge.
Luit dans l'obscurité (phosphorescence).	Ne luit pas dans l'obscurité.
Soluble dans $\text{CS}_2$ et $\text{S}_2\text{Cl}_2$ .	Insoluble dans tous les liquides.
S'enflamme vers $60^\circ$ .	S'enflamme vers $280^\circ$ .
Vénéneux.	Non vénénéux.
S'oxyde dans l'air sec.	Ne s'altère pas dans l'air sec.

Le phosphore rouge se volatilise lentement à partir de  $260^\circ$  sans passer par l'état liquide, les vapeurs en se condensant redonnent du phosphore blanc. Au-dessus de  $300^\circ$ , la vapeur de phosphore se transforme partiellement en phosphore rouge solide, jusqu'à ce qu'elle ait atteint une certaine pression limite (*tension de transformation*) qui ne dépend que de la température et qui croît rapidement, à mesure que la température s'élève ( $0^{\text{atm}}$ , 6 à  $360^\circ$ , 56 atmosphères à  $577^\circ$ ). La densité de cette vapeur de phosphore répond à la formule  $\text{P}_4$ , sauf aux températures très élevées ( $1.700^\circ$ ) où elle diminue

un peu, indiquant par là une dissociation partielle de la molécule complexe  $P^4$ .

Pour préparer le phosphore rouge, on chauffe le phosphore blanc dans des vases de fer bien clos, à l'abri de l'air, vers  $300^\circ$ , pendant quelques minutes. On traite la masse après refroidissement par le sulfure de carbone, ou par une lessive de soude pour enlever le phosphore blanc non transformé.

En se convertissant en phosphore rouge, le phosphore ordinaire dégage de la chaleur:  $19^{\text{c}},2$  par atome; le phosphore rouge renferme donc moins d'énergie que l'autre modification; c'est une explication de ses réactions si modérées.

En brûlant dans l'oxygène ou à l'air, le phosphore se transforme en pentoxyde  $P^2O^5$ , ou anhydride phosphorique. Le phosphore s'enflamme facilement sous l'influence d'un faible frottement. Il peut même brûler sous l'eau, il suffit de faire fondre un fragment de phosphore sous l'eau et de faire passer à sa surface un courant d'oxygène. Le phosphore se combine énergiquement au chlore, au brome, à l'iode, dès la température ordinaire; avec le phosphore rouge, il faut un peu chauffer. Le phosphore s'unit aussi à la majorité des métaux pour former des *phosphures*, il précipite même certains métaux de leurs sels; par exemple l'argent du nitrate  $AgAzO^3$  est converti en phosphure  $PAg^3$ .

**Usages.** — Le phosphore blanc est employé dans la fabrication des allumettes ordinaires; la pâte de ces allumettes est formée: de phosphore, 3 parties; de gomme, 3 parties; de bioxyde de plomb, 2 parties; et de sable, 2 parties. Les allumettes dites suédoises ne renferment pas de phosphore; on a trempé leur extrémité dans un mélange: de chlorate de potasse, 100 parties; de sulfure d'antimoine, 40 parties; et de colle forte, 20 parties; on frotte sur une surface enduite: de phosphore rouge, 100 parties; de sulfure d'antimoine, 80 parties et de colle forte, 50 parties.

La *pâte phosphorée*, ou mort-aux-rats, est un mélange de

phosphore, de farine et de corps gras ; elle est très vénéneuse.

**Recherche du phosphore dans les empoisonnements.**

— La recherche toxicologique du phosphore repose sur une observation de Mitscherlich, à savoir que la vapeur d'eau entraîne avec elle le phosphore en nature, lequel, dans l'obscurité, devient lumineux en rencontrant l'oxygène de l'air. L'appareil de Mitscherlich se compose d'un ballon A (*fig. 24*),

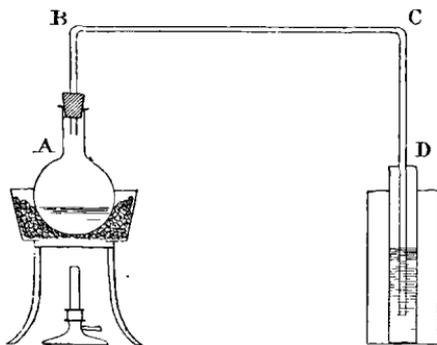


FIG. 24.

muni d'un tube à dégagement BCD deux fois recourbé, avec une portion horizontale BC ; l'extrémité du tube abducteur plonge dans un tube à essai renfermant de l'eau refroidie. Les matières suspectes sont mises dans le ballon avec de l'eau ; en entrant en ébullition, l'eau entraîne le phosphore qu'on voit, dans la plupart des cas, luire à l'obscurité dans la partie horizontale du tube à dégagement. On peut reconnaître, de cette façon, la présence de quelques dixièmes de milligramme de phosphore *libre*.

Mais il ne faut pas oublier que beaucoup de substances empêchent la phosphorescence de se produire ; si on a conservé les matières suspectes dans l'alcool, l'éther, le pétrole, le benzène, le phénol, ou même si l'empoisonnement est

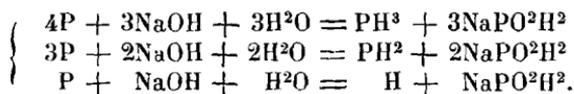
ancien, on n'apercevra aucune lueur. Aussi, faut-il toujours rechercher la présence du phosphore dans le liquide qui a distillé.

Le liquide provenant de la distillation a une odeur et une saveur de phosphore, il peut même contenir quelques petits cristaux isolés de ce métalloïde. Il donne avec le nitrate d'argent un précipité noir de phosphure  $\text{P}^{\text{Ag}}^3$  qui, au contact de l'acide sulfurique, dégage de l'hydrogène phosphoré  $\text{PH}^3$ . En oxydant par  $\text{HAzO}^3$ , on convertit le phosphore en acide phosphorique que l'on peut déceler par les procédés ordinaires.

## COMPOSÉS HYDROGÉNÉS DU PHOSPHORE

$\text{PH}^3$	hydrogène phosphoré, ou phosphure d'hydrogène gazeux
$\text{P}^2\text{H}^4$	» » » » liquide
$\text{P}^4\text{H}^2$	» » » » solide.

On obtient ordinairement ces composés en chauffant le phosphore blanc avec une lessive concentrée de soude ou de potasse. On remplit un petit ballon (*fig. 25*) presque complètement de la solution alcaline ; on ajoute quelques fragments de phosphore, on chauffe, et on n'adapte le tube abducteur qu'après avoir chassé l'air par un courant d'hydrogène. Il se dégage de l'hydrogène phosphoré  $\text{PH}^3$  qui s'enflamme spontanément à l'air, grâce à la présence du phosphore liquide  $\text{PH}^2$ .  $\text{PH}^2$  formé en même temps ; il se produit aussi une grande quantité d'hydrogène libre (souvent 60 0/0) ainsi que de l'hypophosphite de soude :



Si l'on fait passer lentement le mélange gazeux dans des

tubes bien refroidis, le phosphure liquide  $P^2H^4$  se condense, et le gaz qui s'échappe ne s'enflamme plus spontanément ; il en est de même quand on dirige ce gaz à travers l'alcool ou l'éther qui absorbent le phosphure liquide.

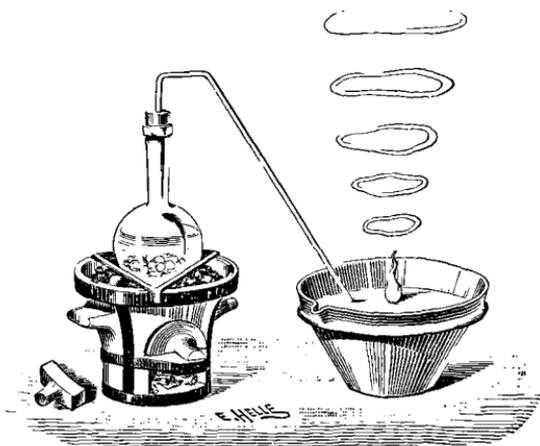


Fig. 25. — Préparation du phosphure d'hydrogène, spontanément inflammable.

Le composé  $P^2H^4$  est un liquide incolore, très réfringible, insoluble dans l'eau, bouillant à  $+ 30^\circ$ , jouissant de la propriété de s'enflammer spontanément à l'air, et de communiquer cette faculté aux gaz combustibles auxquels on le mélange ( $H$ ,  $PH^3$ ,  $CH^4$ ).

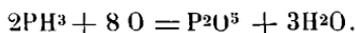
Au contact de certains corps, tels que le charbon ou le soufre, de même que sous l'action du soleil, il se décompose en phosphure gazeux  $PH^3$  et solide  $P^4H^2$  :



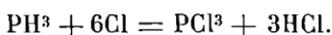
Le phosphure solide est une poudre jaune qui s'enflamme par le choc au-dessus de  $160^\circ$ .

L'hydrogène phosphoré gazeux  $PH^3$  est un gaz incolore, d'une odeur désagréable, alliécée, un peu soluble dans

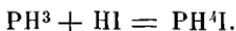
l'alcool et très vénéneux; on le liquéfie facilement, il bout à  $-85^{\circ}$  et se solidifie à  $-133^{\circ},5$ . Quand il est pur, il ne s'enflamme que vers  $100^{\circ}$ . La chaleur et l'étincelle électrique le décomposent en phosphore et hydrogène; en brûlant à l'air il donne une flamme brillante et répand un brouillard blanc d'anhydride phosphorique  $P_2O_5$ :



Si on le mélange au chlore, il détone violemment, il se forme du trichlorure de phosphore et de l'acide chlorhydrique :



L'hydrogène phosphoré a une faible tendance basique; comme le gaz  $AzH_3$ , il se combine à  $HBr$  et  $HI$  pour former des combinaisons cristallisées analogues :



Le groupement  $PH^4$  semblable à  $AzH^4$  s'appelle *phosphonium*. Le chlorure de phosphonium  $PH^4Cl$  ne se produit qu'à très basse température ( $-35^{\circ}$ ); à la température ordinaire il faut une pression d'environ 20 atmosphères.

Nous nous contenterons de donner le tableau des principales combinaisons du phosphore avec les halogènes.

$PF_3$ trifluorure de phosphore	$PBr_5$ pentabromure
$PCl_3$ trichlorure	» $PI_5$ pentaïodure
$PBr_3$ tribromure	» $POF_3$ oxyfluorure
$PI_3$ triiodure	» $POCl_3$ oxychlorure
$PF_5$ pentafluorure	$POBr_3$ oxybromure
$PCl_5$ pentachlorure	$PI_2$ ou $P^2I_4$ bi ou tétraïodure.

## \*COMPOSÉS OXYGÉNÉS DU PHOSPHORE

$P^2O^3$ anhydride phosphoreux	$H^3PO^4$ acide phosphorique
$P^2O^5$ anhydride phosphorique	$H^4P^2O^7$ » pyrophosphorique
$P^2O^4$ tétraoxyde de phosphore	$HP^3O^3$ » métaphosphorique
$H^3PO^2$ acide hypophosphoreux	$H^4P^2O^6$ » hypophosphorique.
$H^3PO^3$ » phosphoreux	

## Acide hypophosphoreux

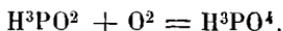


On obtient facilement l'hypophosphite de baryum en chauffant le phosphore avec une solution de baryte ; il se dégage de l'hydrogène phosphoré comme avec la soude. Le sel de baryum est décomposé par la quantité équivalente d'acide sulfurique ; on filtre et on évapore la solution dans le vide.

**Propriétés.** — Liquide sirupeux, acide, qui cristallise au-dessous de 0° et fond ensuite à + 17°,4. Chauffé, il se décompose en  $PH^3$  et acide phosphorique :

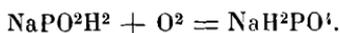


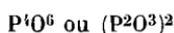
Cet acide est caractérisé par la facilité avec laquelle il absorbe l'oxygène pour se transformer en acide phosphorique :



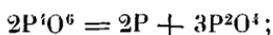
Aussi, c'est un réducteur énergique. Il peut réduire l'acide  $SO^4H^2$  en  $SO^2$  et même en soufre. Il précipite le métal de beaucoup de sels ; avec le sulfate de cuivre  $CuSO^4$  on obtient l'hydrure  $CuH$ .

L'acide hypophosphoreux est monobasique, c'est-à-dire sur les trois atomes d'hydrogène qu'il renferme un seul est susceptible d'être remplacé par des métaux. On exprime ce fait en écrivant sa formule  $OPH^2(OH)$ . Les sels, les hypophosphites, absorbent facilement l'oxygène de l'air en se convertissant en phosphates :



**Anhydride phosphoreux**

Ce composé se prépare en brûlant du phosphore bien sec dans un courant d'air; le pentoxyde  $P^2O^5$  et le phosphore en excès sont arrêtés par un tampon de coton de verre placé à l'intérieur du tube à combustion; l'anhydride phosphoreux est entraîné par l'air à travers un manchon chauffé à 50 ou 60° et vient se condenser dans une petite fiole entourée d'un mélange réfrigérant. C'est une masse blanchâtre, semblable à de la cire qui fond à 22° et bout sans décomposition, au sein d'un gaz inerte, à 173°. La chaleur le décompose en phosphore et tétraoxyde  $P^2O^4$  que l'on peut obtenir ainsi en beaux cristaux brillants :

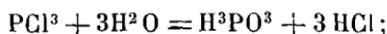


$P^4O^6$  s'oxyde spontanément à l'air à la température ordinaire; il se forme du pentoxyde, et l'oxydation est accompagnée de phosphorescence. Enfin  $P^4O^6$  se dissout dans l'eau en donnant l'acide phosphoreux  $H^3PO^3$ .

**Acide phosphoreux**

L'acide phosphoreux  $H^3PO^3$  se forme en même temps que l'acide phosphorique  $H^3PO^4$ , et l'acide hypophosphorique  $H^4P^2O^6$ , pendant l'oxydation lente du phosphore à l'air humide. On sépare l'acide hypophosphorique en profitant de l'insolubilité relative de son sel acide de soude  $Na^2H^2P^2O^6 + 6H^2O$ . L'acide libre cristallise avec 1 et 2 molécules d'eau et ne possède pas de propriétés réductrices.

L'acide phosphoreux  $H^3PO^3$  s'obtient aussi en décomposant le trichlorure de phosphore par l'eau :



on évapore la solution dans le vide, et on finit par avoir l'acide sous la forme d'une masse cristalline, déliquescente, très soluble dans l'eau, fondant à 70° et se décomposant par la chaleur en  $\text{PH}^3$  et  $\text{H}^3\text{PO}^4$  :



L'acide phosphoreux absorbe aussi l'oxygène de l'air pour former l'acide phosphorique; c'est donc une substance réduc-

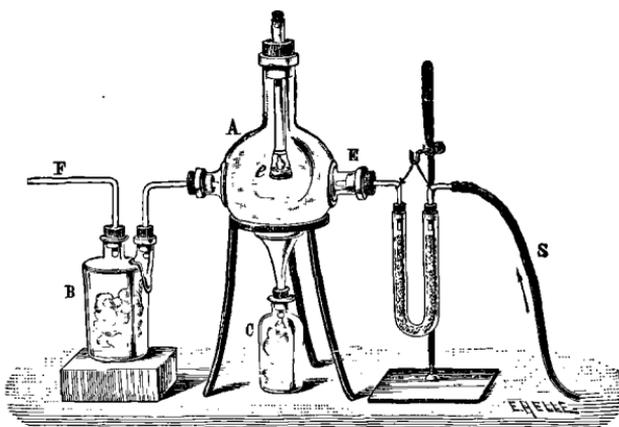


FIG. 26. — Préparation de l'anhydride phosphorique.

trice. L'acide est bibasique; sur les 3 atomes d'hydrogène de la molécule, 2 sont susceptibles d'être échangés contre des métaux; les sels sont les *phosphites* plus stables que les hypophosphites, mais que les oxydants transforment facilement en phosphates.

#### Anhydride phosphorique



L'anhydride phosphorique, ou pentoxyde de phosphore  $\text{P}^2\text{O}^5$ , s'obtient en brûlant le phosphore dans un courant d'air sec qui entraîne l'anhydride au fur et à mesure; l'opération se

fait dans un ballon muni de trois tubulures et suivi de plusieurs flacons à large goulot (*fig. 26*). On enflamme le phosphore placé dans une coupelle en le touchant avec une tige de fer rouge; on conserve  $P^2O^5$  dans des flacons bien bouchés. C'est une masse blanche neigeuse, fondant au rouge, se volatilissant au blanc, inodore, possédant une saveur extrêmement acide. —  $P^2O^5$  attire l'humidité avec une grande énergie; c'est le corps desséchant par excellence. Projeté dans l'eau, il fait entendre le même sifflement que le fer rouge qu'on plonge dans ce liquide.

#### Acide phosphorique, ou orthophosphorique



Il se forme dans la décomposition par l'eau du pentachlorure  $PCl^5$ ; dans la dissolution de  $P^2O^5$  par l'eau chaude. On le prépare ordinairement (*fig. 27*) en chauffant le phosphore

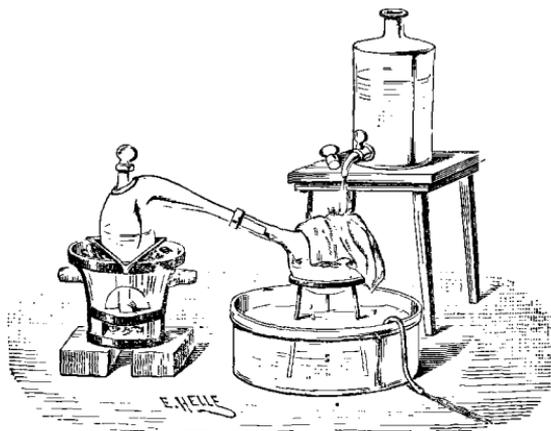


FIG. 27. — Préparation de l'acide phosphorique.

dans de l'acide nitrique moyennement étendu, de densité 1,2; on rajoute de temps à autre l'acide nitrique qui a distillé, et, quand tout le phosphore est dissous, on évapore la solution

dans une capsule de platine ; on obtient finalement des cristaux incolores, durs, fusibles à 40°, qui absorbent avidement l'humidité de l'air et se transforment en un sirop épais, très acide.

L'acide phosphorique est *tribasique* ; il forme trois catégories de sels : les primaires (ou acides), tels que  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  ; les secondaires (ou neutres)  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  ; les tertiaires (ou basiques)  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  ; on les désigne aussi d'après le nombre d'atomes métalliques qui y entrent. Parmi les sels tertiaires, il n'y a que les sels alcalins qui soient solubles ; ceux-ci, en dissolution, sont presque totalement décomposés avec mise en liberté d'une partie de la base : ce genre de décomposition par l'eau se nomme *hydrolyse* :



#### Acide pyrophosphorique



S'obtient en chauffant l'acide phosphorique hydraté, à 200-300°, dans une capsule de platine, jusqu'à ce qu'un essai dissous dans l'eau et neutralisé par l'ammoniaque ne donne, avec le nitrate d'argent, qu'un précipité tout à fait blanc, sans trace de jaune. Le sel de soude se prépare par la calcination du phosphate disodique :



Le sel de soude peut être transformé en sel de plomb  $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , que l'on décompose par l'hydrogène sulfuré, puis on évapore la solution dans le vide.

L'acide pyrophosphorique se présente sous la forme d'une masse vitreuse ou confusément cristalline, très soluble dans l'eau ; il se transforme lentement dans l'eau froide, très rapidement si l'on chauffe, en acide orthophosphorique. C'est un acide *tétrasique*, la formule du sel d'argent est

$\text{Ag}^4\text{P}^2\text{O}^7$ . Les pyrophosphates sont des sels très stables que l'ébullition avec l'eau n'altère pas.

#### Acide métaphosphorique

Il peut s'obtenir en chauffant les acides ortho et pyrophosphoriques au-dessus de  $400^\circ$  jusqu'à poids constant :



En se dissolvant dans l'eau froide,  $\text{P}^2\text{O}^5$  forme de l'acide métaphosphorique. On le prépare d'habitude en calcinant le phosphate d'ammonium :



Cet acide constitue une masse vitreuse, transparente, qui, à l'état de pureté, peut fondre et se volatiliser au rouge sans décomposition. Il est déliquescent, très soluble dans l'eau et se convertit lentement à froid, rapidement à chaud, en acide orthophosphorique.

Il est monobasique. Les métaphosphates s'obtiennent dans la calcination des phosphates primaires :

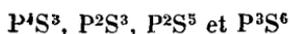


ces sels dissous dans l'eau redonnent des orthophosphates.

L'acide métaphosphorique libre coagule l'albumine ; il en est de même de ses sels additionnés d'acide acétique ; dans les mêmes conditions, le blanc d'œuf n'est coagulé ni par l'acide orthophosphorique, ni par l'acide pyrophosphorique et leurs sels. On distingue ces deux derniers acides par la couleur de leurs sels d'argent ; l'orthophosphate  $\text{Ag}^3\text{PO}^4$  est jaune ; le pyrophosphate  $\text{Ag}^4\text{P}^2\text{O}^7$  est blanc.

#### Combinaisons du phosphore avec le soufre et les halogènes

Le phosphore et le soufre forment les combinaisons suivantes :



et, avec les halogènes :



la plupart de ces composés rappellent les combinaisons correspondantes de l'oxygène ; ici un atome de soufre a pris la place d'un atome d'oxygène.

### ARSENIC

As = 75 ; poids moléc., As<sup>1</sup> = 300 ; à 1700°... As<sup>2</sup> = 150.

L'arsenic est l'analogue complet du phosphore, mais possède déjà un caractère un peu métallique. A l'état libre, il ressemble à un métal ; on le trouve dans la nature à l'état libre, mais plus souvent combiné au soufre, on rencontre l'*orpiment* As<sup>2</sup>S<sup>3</sup>, le *réalgar* As<sup>2</sup>S<sup>2</sup> ; le *mispikel* Fe<sup>2</sup>As<sup>2</sup>S<sup>2</sup>, arsénio-sulfure où le fer est souvent remplacé par le nickel et le cobalt ; on trouve aussi le trioxyde As<sup>2</sup>O<sup>3</sup>.

On obtient l'arsenic en chauffant le mispikel avec un peu de fer qui fixe le soufre ; l'arsenic se sublime. Ou bien, on emploie la méthode générale qui consiste à réduire le minerai oxygéné par du charbon :



L'arsenic naturel est cristallisé ; il en est de même quand on le sublime ; c'est une masse grise ayant l'aspect métallique, dont la densité est 5,7. L'arsenic amorphe s'obtient par sublimation dans un tube de verre, au sein d'un courant d'hydrogène, de même quand on décompose l'arséniure d'hydrogène AsH<sup>3</sup> par la chaleur. Il est noir, peu brillant, de densité 4,71. Chauffé vers 360°, il se convertit en la modification cristalline, avec dégagement de chaleur.

L'arsenic se volatilise au rouge sombre sans fondre ; pour l'avoir à l'état liquide, il faut le chauffer dans un tube sous pression. Il ne s'altère pas dans l'air sec, mais s'enflamme

vers 180° et brûle avec une flamme bleuâtre en répandant une odeur alliécée et formant l'anhydride arsénieux  $\text{As}_2\text{O}^3$ . L'arsenic, comme le phosphore, se combine à la plupart des éléments: il se forme des *arséniures*.

### COMPOSÉS HYDROGÉNÉS DE L'ARSENIC

$\text{As}^2\text{H}^3$  arséniure d'hydrogène solide, et  $\text{AsH}^3$  hydrogène arsénié gazeux.

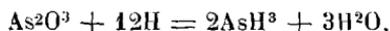
#### Hydrogène arsénié



Cette combinaison, analogue à l'ammoniac et à l'hydrogène phosphoré, s'obtient en faisant réagir les acides chlorhydrique ou sulfurique étendus, sur un alliage de zinc et d'arsenic :



L'action de l'hydrogène naissant sur un grand nombre de combinaisons arsenicales fournit le même produit; par exemple, avec le trioxyde :



L'hydrogène arsénié constitue un gaz incolore d'une odeur forte, alliécée, extrêmement vénéneux, se liquéfiant à  $-102^\circ$ ; solide à  $-110^\circ$ ; il brûle avec une flamme bleuâtre en donnant des fumées blanches de  $\text{As}^2\text{O}^3$ . La chaleur rouge et l'étincelle électrique le décomposent en arsenic et hydrogène et, si l'on fait passer le gaz dans un tube chauffé, l'arsenic se dépose un peu plus loin que l'espace chauffé, sous la forme d'un anneau ou d'un miroir métallique brillant.

Lorsque, dans le gaz enflammé, on interpose un corps froid tel qu'une soucoupe de porcelaine, l'arsenic vient y former un dépôt noirâtre (tache d'arsenic).

L'*antimoine* donne aussi une tache noire ou un anneau dans les mêmes conditions, mais sa couleur est plus mate, moins brillante, l'anneau est plus difficile à volatiliser, et il est insoluble dans une solution d'hypochlorite de soude, alors que l'anneau d'arsenic s'y dissout facilement.

L'hydrogène arsénié possède des propriétés basiques encore plus faibles que l'hydrogène phosphoré; il ne forme plus de combinaison avec les halogènes.

**Appareil de Marsh.** — Pour retrouver des traces d'arsenic, on se base sur la décomposition de  $AsH_3$ , sur la formation de l'anneau métallique et des taches.

Dans un appareil à hydrogène A (*fig. 28*), qui fonctionne

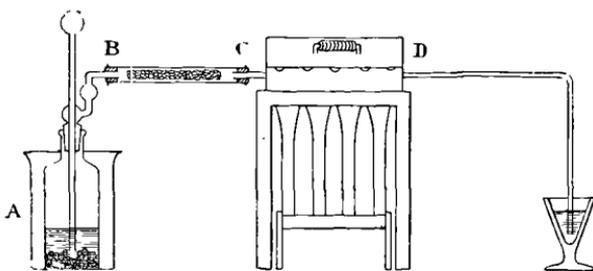


FIG. 28.

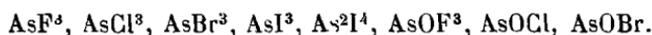
avec du zinc pur (privé d'arsenic), on introduit peu à peu le liquide que l'on suppose contenir de l'arsenic; le métalloïde est réduit à l'état d'hydrogène arsénié; on arrête les gouttelettes entraînées au moyen d'un peu de coton de verre BC, puis les gaz traversent un tube de verre peu fusible de 1 centimètre de diamètre, dont la première partie CD peut être chauffée par une petite grille. L'anneau ne tarde pas à se former au-delà de la partie chauffée. L'extrémité du tube plonge dans du mercure. On refroidit l'appareil à hydrogène en le plongeant dans un vase plein d'eau.

Dans les cas d'*empoisonnement*, on traite les matières soupçonnées (viscères, etc.) successivement par l'acide nitrique

et l'acide sulfurique ; à la fin, on évapore, et le charbon est repris par de l'eau bouillante ; on ajoute quelques gouttes de bisulfite de soude et on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré pour précipiter l'arsenic ; on lave le précipité à l'eau et on traite par l'ammoniaque qui dissout facilement le sulfure ; puis, on évapore, on oxyde le résidu par l'acide nitrique qui transforme l'arsenic en acide arsénique  $H^3AsO^4$ , on ajoute de l'acide sulfurique et on chauffe jusqu'au départ de toute trace d'acide nitrique ; enfin, on ajoute de l'eau, et c'est ce liquide que l'on introduit dans l'appareil de Marsh.

Ce liquide ne doit renfermer ni acide nitrique ni produits nitreux qui donneraient naissance à de l'hydrogène arsénié solide.

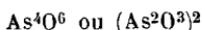
Les combinaisons de l'arsenic et des halogènes sont analogues à celles du phosphore :



#### COMPOSÉS OXYGÉNÉS DE L'ARSENIC

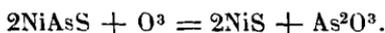
$As^2O^3$ anhydride arsénieux.	$H^3AsO^3$ acide arsénieux.
	$HAsO^2$ » métaarsénieux.
$As^2O^5$ anhydride arsénique.	$H^3AsO^4$ » arsénique.
	$H^4As^2O^7$ » pyroarsénique.
	$HAsO^3$ » métaarsénique.

#### Anhydride arsénieux



On le trouve à l'état naturel ; il se forme pendant la combustion de l'arsenic dans l'oxygène de l'air, ou dans son oxydation par l'acide nitrique étendu.

On le prépare en grand (comme produit secondaire) par le grillage de certains minerais arsénifères (sulfoarséniures de fer, nickel, cobalt) :



Le trioxyde formé se volatilise et vient se condenser dans des chambres froides, sous la forme d'une poudre blanche.

**Propriétés.** — Pour le purifier davantage, on le soumet à une distillation ménagée dans des chaudières de tôle et on le transforme ainsi en une masse vitreuse, de densité 3,76. Cette masse perd peu à peu sa transparence, prend l'aspect de la porcelaine et se convertit en chapelets cristallins octaédriques, de densité 3,69, en dégageant de la chaleur. — Si l'on fait une dissolution de  $\text{As}_2\text{O}_3$  vitreux dans l'acide  $\text{HCl}$  chaud, il se dépose par refroidissement des cristaux opaques, avec production de lumière ; rien de pareil avec l'acide porcelanique. En refroidissant lentement les vapeurs ou en saturant une solution vers  $260^\circ$  (en tubes scellés) et laissant refroidir vers  $200^\circ$ , on obtient des prismes rhombiques.  $\text{As}_2\text{O}_3$  est donc dimorphe, comme le soufre.

$\text{As}_2\text{O}_3$  est peu soluble dans l'eau ; la solution possède une saveur douceâtre métallique, désagréable ; elle a une réaction acide faible et est très vénéneuse.

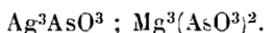
$\text{As}_2\text{O}_3$  est très soluble dans les acides avec lesquels il forme probablement des sels, indiquant ainsi le caractère métallique de l'arsenic.

L'hydrogène naissant réduit  $\text{As}_2\text{O}_3$  en  $\text{AsH}_3$  ; le charbon au rouge met l'arsenic en liberté ; les oxydants le transforment en acide arsénique.

#### Acide arsénieux



Il correspond à l'anhydride  $\text{As}_2\text{O}_3$ , et n'est pas connu à l'état libre ; il existe dans les solutions aqueuses sous la forme *ortho*  $\text{H}^3\text{AsO}^3$ , ou *méta*  $\text{HAsO}^2$ , mais, quand on évapore l'eau, c'est l'anhydride que l'on obtient. — Les sels sont les *arsénites* et les *métaarsénites*. Les arsénites sont, en général, tertiaires :



Les sels alcalins sont solubles dans l'eau ; ce sont de forts réducteurs, ils se convertissent facilement en arsénates :



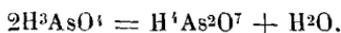
**Usages.** — Le trioxyde d'arsenic sert à détruire les animaux nuisibles : le papier tue-mouches est imprégné d'une solution de  $\text{As}^2\text{O}^3$  mêlée de sucre et de gomme. — Il est employé pour fabriquer l'acide arsénique et certaines couleurs vertes : le vert de Scheele est un arsénite de cuivre ; le vert de Schweinfurth, un acéto-arsénite. — En médecine, il est prescrit comme reconstituant. (Voir *Liqueur de Fowler*, p. 209.)

L'anhydride arsénieux est un poison à la dose de quelques centigrammes, mais l'organisme peut s'y accoutumer. Dans certaines régions (Tyrol), les hommes en mangent pour se donner de la souplesse et de l'élasticité ; les femmes, pour acquérir de l'embonpoint. — On en donne aussi aux chevaux pour les rendre plus aptes à la marche et faire reluire leur poil.

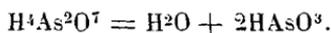
#### Acide arsénique



Il se forme par oxydation de l'arsenic ou de  $\text{As}^2\text{O}^3$  au moyen de l'acide nitrique. On peut aussi obtenir l'hydrate  $\text{H}^3\text{AsO}^4 + 1/2 \text{H}^2\text{O}$ , cristaux déliquescents fondant à  $100^\circ$  et perdant leur eau de cristallisation en formant l'acide orthoarsénique  $\text{H}^3\text{AsO}^4$ . Celui-ci, chauffé vers  $160^\circ$ , se convertit en acide pyroarsénique :



Ce dernier perd de l'eau à  $200^\circ$  et donne l'acide métaarsénique :

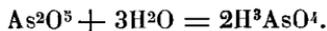


Ces deux acides dissous dans l'eau redonnent l'acide orthoarsénique. L'analogie avec l'acide phosphorique est donc complète.

Au rouge, l'acide métaarsénique perd encore de l'eau; il reste de l'*anhydride arsénique*  $\text{As}_2\text{O}_5$ :



C'est une masse blanche, vitreuse, qu'une chaleur plus forte décompose en trioxyde et oxygène; elle se dissout peu à peu dans l'eau en reformant l'acide orthoarsénique:



L'acide arsénique est très soluble dans l'eau; c'est un acide fort, tribasique, qui forme des sels, les *arséniates*, tout à fait analogues aux phosphates.

L'acide arsénique en solution étendue serait moins vénéneux que l'acide arsénieux pris en quantité équivalente (c'est-à-dire contenant le même poids d'arsenic); il sert à préparer la *liqueur de Pearson* (voir p. 198). En chimie organique et dans l'industrie, on l'emploie beaucoup comme oxydant.

#### COMBINAISONS DE L'ARSENIC AVEC LE SOUFRE

$\text{As}_2\text{S}_2$  réalgar;  $\text{As}_2\text{S}_3$  orpiment;  $\text{As}_2\text{S}_5$  pentasulfure

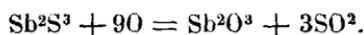
Ces deux derniers sulfures forment, avec les sulfures métalliques, des sels dont la composition est analogue à celle des combinaisons oxygénées; ce sont les *sulfo-arsénites* et les *sulfo-arséniates*: nous citerons, par exemple:  $\text{KAsS}_2$ ,  $\text{K}^3\text{AsS}_4$ ,  $\text{K}^4\text{As}_2\text{S}_7$ .

#### ANTIMOINE

$\text{Sb} = 120$ ; poids mol.,  $\text{Sb}^2 = 240$

Ce corps, connu dès l'antiquité, a été d'abord étudié par Basile Valentin, en 1460. Le caractère métallique que l'on

entrevoit déjà dans l'arsenic s'accroît dans l'antimoine qui conserve, néanmoins, toutes les analogies avec le phosphore et l'arsenic. On le rencontre ordinairement dans la nature sous la forme de trisulfure  $Sb^2S^3$ , ou *stibine*. Pour l'extraire, on grille la stibine à l'air et on la transforme ainsi en trioxyde  $Sb^2O^3$  :



L'oxyde est réduit par le charbon ; le métal fond et cristallise par refroidissement. On le purifie en le refondant avec un peu de salpêtre qui enlève l'arsenic, le soufre et le plomb. On peut aussi décomposer la stibine en la chauffant avec du fer :



**Propriétés.** — L'antimoine constitue un métal brillant, blanc comme de l'argent, cristallisant en feuilles de fougères, de densité 6,71. Il fond à 430° et distille au blanc. Il est inaltérable à l'air à la température ordinaire ; chauffé au rouge, il brûle avec une flamme bleuâtre, en donnant des fumées blanches de trioxyde. Comme le phosphore et l'arsenic, il se combine directement aux halogènes ; l'antimoine pulvérisé s'enflamme dans le chlore gazeux. L'antimoine est insoluble dans l'acide chlorhydrique ; l'acide nitrique étendu, l'oxyde en donnant  $Sb^2O^3$  ; avec l'acide concentré et bouillant il se forme  $Sb^2O^5$ .

L'antimoine entre dans la composition de certains alliages, par exemple dans celui des caractères d'imprimerie, qui sont formés de 80 parties de plomb et de 20 parties d'antimoine.

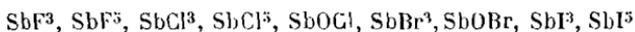
#### Hydrogène antimonié



On le prépare, comme  $AsH^3$ , en attaquant un alliage de zinc et d'antimoine par l'acide chlorhydrique étendu. C'est un gaz incolore qui brûle avec une flamme d'un blanc verdâtre, en

dégageant des fumées de trioxyde ; il se condense à très basse température et se solidifie vers  $-400^{\circ}$  en cristaux blancs comme la neige qui fondent à  $-91^{\circ},5$  ; le liquide bout à  $-80^{\circ}$ , mais dès  $-60^{\circ}$  il se décompose partiellement en antimoine et hydrogène ; si bien qu'à la température ordinaire on ne le connaît que mélangé à l'hydrogène. Il est totalement décomposé par la chaleur ; dans l'appareil de Marsh, il donne, comme  $\text{AsH}^3$ , les taches d'antimoine sur la soucoupe, ainsi que le miroir d'antimoine métallique. Nous avons vu comment on distingue l'un de l'autre les deux métalloïdes.

#### COMBINAISONS DE L'ANTIMOINE AVEC LES HALOGÈNES



##### Trichlorure d'antimoine



S'obtient dans l'action du chlore sur l'antimoine ; plus facilement en traitant le sulfure par  $\text{HCl}$  concentré (préparation de  $\text{H}^2\text{S}$  pur) :

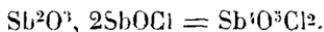


Il suffit d'évaporer à sec et de distiller le résidu ; on a par refroidissement une masse cristalline, molle, déliquescente, appelée *beurre d'antimoine*, qui fond à  $73^{\circ}$  et bout à  $223^{\circ}$ .  $\text{SbCl}^3$  s'altère à l'air humide. Il se dissout dans l'eau chargée d'acide chlorhydrique ; l'eau pure en excès le décompose, la liqueur se trouble et il se dépose une poudre blanche, dite *poudre d'argaroth* :



Cette poudre constitue un oxychlorure, mais sa composition

n'est pas constante, elle dépend du mode de préparation et répond ordinairement à la formule :



La solution de  $\text{SbCl}_3$ , de densité 4,35, est employée comme caustique, sur les plaies de mauvaise nature.

Les chlorures des métaux sont, en général, stables au contact de l'eau ; cette allure contraire de  $\text{SbCl}_3$  indique que l'antimoine est encore de nature métalloïdique.

#### Pentachlorure d'antimoine



S'obtient en faisant agir un excès de chlore sur l'antimoine ou le trichlorure ; par exemple, quand on combure de la poudre d'antimoine dans un flacon de chlore. C'est un liquide jaunâtre, fumant fortement à l'air, cristallisant à basse température ; il fond à  $-6^\circ$ , la chaleur le décompose en chlore et trichlorure.

#### COMBINAISONS OXYGÉNÉES DE L'ANTIMOINE

		$\text{HSbO}^2$ acide antimonieux ou hydrate d'antimonyle.
$\text{Sb}^1\text{O}^6$ ou $(\text{Sb}^2\text{O}^3)^2$	Trioxyde.	$\text{H}^3\text{SbO}^1$ acide antimonique.
$\text{Sb}^2\text{O}^4$	Tétraoxyde.	$\text{H}^4\text{Sb}^2\text{O}^7$ — pyroantimonique.
$\text{Sb}^2\text{O}^5$	Pentoxyde.	$\text{HSbO}^3$ — méta-antimonique.

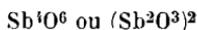
C'est dans certaines de ces combinaisons oxygénées que se dessine le plus nettement le caractère déjà métallique de l'antimoine ; en effet, le terme inférieur  $\text{Sb}^2\text{O}^3$  possède une allure nettement basique ; cet oxyde est susceptible de s'unir aux acides pour former des sels. L'hydrate  $\text{H}^3\text{SbO}^3$  correspondant à l'acide arsénieux  $\text{H}^3\text{AsO}^3$  n'existe pas ; on ne connaît qu'un hydrate analogue à l'acide métarsénieux  $\text{HSbO}^2$ ,

et cet hydrate semble être une base ; on l'écrit souvent :

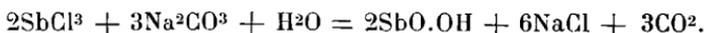


et le radical  $\text{SbO}$ , qui joue le rôle d'un élément métallique monovalent a été nommé *antimonyle*. — Au contraire, le terme supérieur d'oxydation, le pentoxyde  $\text{Sb}^2\text{O}^3$ , donne naissance à des acides.

#### Trioxyde d'antimoine



Ce composé se forme dans la combustion de l'antimoine à l'air ou dans son oxydation par l'acide nitrique étendu. Par sublimation on peut, comme  $\text{As}^2\text{O}^3$ , l'obtenir sous deux formes cristallines (isomorphes de celles de  $\text{As}^2\text{O}^3$ ). — Si l'on traite le trichlorure par une solution froide de carbonate de soude, on obtient un précipité blanc de l'*hydrate basique*  $\text{SbO.OH}$  :

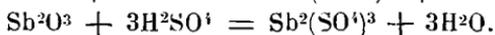
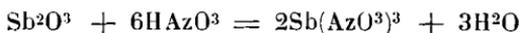


Cet hydrate, bouilli avec de l'eau, se retransforme en trioxyde anhydre :



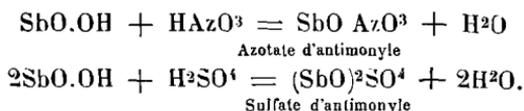
L'hydrate et le trioxyde se dissolvent dans les lessives de soude et de potasse, indiquant encore un caractère tant soit peu acide ; de là le nom d'*acide antimonieux* donné quelquefois à l'hydrate d'antimonyle.

Les sels d'antimoine dérivent, soit de l'oxyde  $\text{Sb}^2\text{O}^3$ , soit de l'hydrate  $\text{SbO.OH}$  ; dans le premier cas, ces sels renferment 3 molécules d'acide :



Sulfate d'antimoine

Dans le second cas, il n'y a qu'une molécule d'acide monobasique :



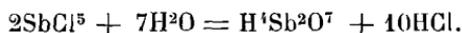
Ces sels sont peu stables et l'eau les décompose.

#### Acide métaantimonique



S'obtient en chauffant l'antimoine avec de l'acide azotique concentré ; c'est une poudre blanche, presque insoluble dans l'eau et dans l'acide nitrique, jouant le rôle d'un acide faible, monobasique. Il forme une série de sels qui sont souvent plus complexes que ne le ferait croire la formule simple de l'acide. Nous citerons le sel de Frémy  $\text{KSbO}^3, 3\frac{1}{2} \text{H}^2\text{O}$  ou  $\text{K}^2\text{Sb}^2\text{O}^6, 7\text{H}^2\text{O}$  qui possède la propriété très rare de donner un précipité avec les sels de soude. Ce sel est souvent appelé *bimétaantimoniante*.

La décomposition du pentachlorure par beaucoup d'eau donne un précipité blanc d'acide pyroantimonique :



En calcinant ces deux acides, on obtient l'*anhydride antimonique*, ou pentoxyde  $\text{Sb}^2\text{O}^5$ , poudre jaune citron.

#### SULFURES D'ANTIMOINE

##### Trisulfure



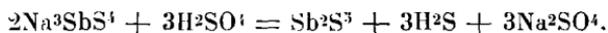
On emploie en médecine, sous le nom de *kermès minéral*, une préparation constituée essentiellement par un mélange de trioxyde et de trisulfure d'antimoine, et que l'on obtient de la façon suivante. On dissout du carbonate de soude (1.280 gr.)

dans l'eau (12.800 grammes) et, après avoir porté à l'ébullition, on ajoute du sulfure d'antimoine pur (60 grammes) que l'on prépare en combinant directement les éléments par fusion. On fait bouillir pendant une heure environ, on filtre la solution bouillante et on laisse refroidir aussi lentement que possible. On recueille le précipité sur un filtre et on le lave à l'eau froide jusqu'à ce que les eaux de lavage s'écoulent insipides. On fait sécher à l'étuve, on tamise la poudre et on la conserve dans des flacons très secs, à l'abri de l'air et de la lumière. C'est une poudre d'un rouge brun velouté, inodore, insipide, insoluble dans l'eau. Elle est ordonnée dans les affections bronchiques et dans les maladies de la peau.

#### Pentasulfure



On pulvérise finement et on mélange 40 grammes  $\text{Sb}^2\text{S}^3$ , 140 grammes de soufre, 240 grammes de carbonate de soude sec et 30 grammes de charbon; on fond le tout dans un creuset; puis, après refroidissement, on épuise le produit de la réaction par une faible quantité d'eau chaude. La solution abandonne des cristaux volumineux de sulfoantimoniate de soude  $\text{Na}^3\text{SbS}^4, 9\text{H}^2\text{O}$ , appelé *sel de Schlippe*. — Ces cristaux, dissous dans l'eau froide, sont décomposés en y versant goutte à goutte de l'acide sulfurique dilué, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité; il se dégage de l'hydrogène sulfuré et  $\text{Sb}^2\text{S}^5$  se dépose :



On recueille le dépôt sur un filtre, on le lave, on le sèche et on le conserve comme le kermès. C'est une poudre fine, de couleur rouge orangé, insipide, inodore, insoluble dans l'eau et l'alcool; elle porte en médecine le nom de *soufre doré d'antimoine*.

## BISMUTH

Bi = 208

Le bismuth forme le dernier terme de la famille naturelle commencée à l'azote. Nous avons vu que, dans cette famille, au fur et à mesure que le poids atomique augmente, on se rapproche des métaux proprement dits; les combinaisons oxygénées perdent peu à peu leur caractère acide pour prendre une allure basique :  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  est basique,  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  donne encore des acides. Avec le bismuth, nous avons affaire à un métal presque parfait; il ne se combine plus à l'hydrogène; le trioxyde  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  est basique, insoluble dans les alcalis, et le pentoxyde  $\text{Bi}_2\text{O}_5$  ne donne, avec les alcalis, que des combinaisons mal déterminées.

Le bismuth se rencontre ordinairement à l'état libre; il existe également sous la forme de sulfure  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  (bismuthine); dans le premier cas, il suffit de fondre le minerai; dans l'autre cas, on grille le sulfure à l'air pour transformer  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  en  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ; puis, on réduit l'oxyde par le charbon. — Le bismuth du commerce est impur; pour le purifier et le débarrasser de l'arsenic, on le dissout dans l'acide nitrique, on précipite la solution par  $\text{AzH}_3$  et on réduit l'oxyde dans un creuset avec du charbon.

Le bismuth est un métal blanc, ordinairement recouvert d'une pellicule irisée d'oxydure (de couleur verte, jaune, rouge, etc.); sa densité est 9,9; il fond à  $267^\circ$  et distille au rouge blanc. Inaltérable à la température ordinaire, il brûle quand on le chauffe en donnant l'oxyde  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Il est insoluble dans l'acide chlorhydrique; l'acide sulfurique bouillant le transforme en sulfate avec dégagement d'acide sulfureux  $\text{SO}_2$ . Il se dissout aisément dans l'acide nitrique, qui le convertit en azotate.

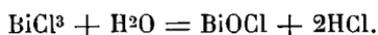
Les alliages de bismuth sont ordinairement très fusibles; ainsi un alliage de 4 parties de bismuth, 1 partie de cadmium, 1 partie d'étain et 2 parties de plomb, fond à  $63^\circ$  (*alliage de*

*Wood*). L'alliage de *Rose* fond à 94° (2 parties de bismuth, 1 partie de plomb, 1 partie d'étain).

#### COMBINAISONS DU BISMUTH ET DES HALOGÈNES

$\text{BiF}_3$ ,  $\text{BiCl}_3$ ,  $\text{BiBr}_3$ ,  $\text{BiI}_3$ ; —  $\text{Bi}^2\text{Cl}^4$ ; —  $\text{BiOCl}$ ;  $\text{BiOBr}$ ,  $\text{BiOI}$ .

Le trichlorure  $\text{BiCl}_3$  se produit dans l'action directe du chlore sur le bismuth, ou bien quand on dissout ce métal dans l'eau régale. C'est une masse cristalline qui fond à 230° et distille à 428°; elle est déliquescente. Sa solution dans  $\text{HCl}$  est troublée par l'addition d'eau; il se forme un précipité d'oxychlorure :



Cette décomposition facile du chlorure de bismuth par l'eau décèle le caractère encore tant soit peu métalloïdique de ce corps. — On ne connaît pas de pentachlorure  $\text{BiCl}_5$ .

#### Oxydes de Bismuth

Oxydule  $\text{BiO}$ ; trioxyde  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ; peroxyde  $\text{Bi}_2\text{O}_4$ ; hydroxydes  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  et  $\text{BiO.OH}$ ; pentoxyde  $\text{Bi}_2\text{O}_5$ .

Le *trioxyde*  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  se forme dans la combustion du métal ou la décomposition du nitrate; c'est une poudre jaune, insoluble dans l'eau et les alcalis.

Si l'on ajoute de la potasse à une solution d'un sel de bismuth, il se précipite l'*hydroxyde*  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  ou plutôt  $\text{BiO.OH}$  (analogue à  $\text{SbO.OH}$ , mais insoluble dans les alcalis) :



En faisant passer un courant de chlore dans de l'eau tenant en suspension le trioxyde, on obtient un précipité rouge  $\text{Bi}_2\text{O}_5, \text{H}_2\text{O}$  appelé quelquefois à tort acide bismuthique. La chaleur le convertit en une poudre brun foncé qui est le pentoxyde  $\text{Bi}_2\text{O}_5$ , et celui-ci se décompose facilement en oxygène et trioxyde. Cet oxyde n'a plus de caractère acide bien net.

## Sels de Bismuth

Le plus important des sels de bismuth est le *sous-nitrate*  $\text{BiO} \cdot \text{AzO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , qui est très employé en médecine contre les diarrhées chroniques. On prépare ce produit en introduisant 200 grammes de bismuth pur et pulvérisé dans 460 grammes d'acide nitrique (densité, 1,39) préalablement mélangé de 440 grammes d'eau; on laisse la dissolution se faire à froid, en ne chauffant que vers la fin de l'opération. Quand le dégagement de vapeurs nitreuses a cessé et que la solution est complète, on ajoute de l'eau distillée jusqu'à commencement de précipité persistant. Puis, on filtre et on concentre aux  $\frac{2}{3}$  du poids de la liqueur, ce qui correspond à la formation d'une pellicule, on laisse enfin cristalliser. — On lave les cristaux ainsi obtenus avec de l'eau acidulée (1 partie d'acide et 4 parties d'eau); on les fait égoutter et on les triture avec 4 fois leur poids d'eau. On verse la bouillie ainsi obtenue dans 20 parties d'eau bouillante, en agitant vivement; on lave le précipité recueilli sur une toile avec 5 parties d'eau distillée; on l'exprime et on le sèche à une douce chaleur.

Le sous-nitrate de bismuth constitue une poudre d'un beau blanc, insoluble dans l'eau, à laquelle il communique cependant une réaction acide, entièrement soluble dans l'acide azotique et sans effervescence. Cette solution acide ne doit précipiter ni par l'acide sulfurique dilué, ni par l'azotate d'argent, ni par le molybdate d'ammoniaque (absence de plomb, de chlore, d'acide arsénique). Le sel ne doit donner à l'appareil de Marsh ni anneau d'arsenic, ni anneau d'antimoine.

TABLEAU RÉCAPITULATIF DES PRINCIPAUX COMPOSÉS DE LA FAMILLE DE L'AZOTE

Az	P	As	Sb	Bi
AzH <sup>3</sup>	PH <sup>3</sup>	AsH <sup>3</sup>	SbH <sup>3</sup>	—
AzCl <sup>3</sup>	PCl <sup>3</sup>	AsCl <sup>3</sup>	SbCl <sup>3</sup>	BiCl <sup>3</sup>
—	PCl <sup>5</sup>	—	SbCl <sup>5</sup>	—
Az <sup>2</sup> O	—	—	—	—
AzO	—	—	—	BiO
Az <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	P <sup>4</sup> O <sup>6</sup>	As <sup>4</sup> O <sup>6</sup>	Sb <sup>4</sup> O <sup>6</sup>	Bi <sup>2</sup> O <sup>3</sup>
AzO <sup>2</sup> et Az <sup>2</sup> O <sup>4</sup>	P <sup>2</sup> O <sup>4</sup>	—	Sb <sup>2</sup> O <sup>4</sup>	Bi <sup>2</sup> O <sup>4</sup>
Az <sup>2</sup> O <sup>5</sup>	P <sup>2</sup> O <sup>5</sup>	As <sup>2</sup> O <sup>5</sup>	Sb <sup>2</sup> O <sup>5</sup>	Bi <sup>2</sup> O <sup>5</sup>
—	HPO <sup>3</sup>	HASO <sup>3</sup>	HSbO <sup>3</sup>	—
—	H <sup>1</sup> P <sup>2</sup> O <sup>7</sup>	H <sup>1</sup> As <sup>2</sup> O <sup>7</sup>	H <sup>1</sup> Sb <sup>2</sup> O <sup>7</sup>	—
—	H <sup>3</sup> PO <sup>4</sup>	H <sup>3</sup> AsO <sup>4</sup>	H <sup>3</sup> SbO <sup>4</sup>	—
—	H <sup>4</sup> P <sup>2</sup> O <sup>6</sup>	—	—	—
—	H <sup>3</sup> PO <sup>2</sup>	—	—	—

## QUATRIÈME FAMILLE MES MÉTALLOÏDES

**BORE****BORE**

B = 11'

On range le bore parmi les métalloïdes, bien qu'il puisse, à certains égards, former l'intermédiaire entre eux et les métaux. Ainsi, à l'état libre, il ressemble au carbone et au silicium, et aussi à l'aluminium. Il peut se combiner à l'hydrogène pour former l'hydrogène boré  $BH_3$ , composé gazeux, mais peu stable, comme  $SbH_3$ . Sa combinaison oxygénée, le trioxyde  $B_2O_3$ , est principalement de nature acide, mais ressemble à certains oxydes métalliques, tels que  $Al_2O_3$ , susceptibles de fonctionner à la fois comme acides et comme bases.

Le bore se rencontre dans la nature à l'état d'acide borique  $H_3BO_3$  et de borates de calcium et de magnésium.

Le bore cristallisé n'a pas encore été obtenu à l'état de pureté. Voici comment M. Moissan prépare le bore *amorphe* pur. On fait dans un creuset un mélange intime d'anhydride borique pur récemment fondu (210 grammes) et de poudre de magnésium exempte de fer et de silice (70 grammes); cette proportion de magnésium répond seulement au tiers du métal nécessaire pour enlever tout l'oxygène d'après l'équation :



de telle sorte que la réaction se fait en présence d'un grand excès d'anhydride borique; on maintiendra ainsi le bore au sein d'un milieu liquide et on évitera l'action de l'azote. On

porte le creuset dans un fourneau Perrot, préalablement chauffé au rouge vif; la réaction commence au bout de cinq minutes; la température du creuset s'élève au rouge blanc; la réaction est terminée dix minutes après. On laisse refroidir, on sépare la poudre *marron* et on la fait bouillir d'abord avec de l'acide chlorhydrique étendu, puis plusieurs fois avec de l'acide pur concentré; on lave à l'eau, on reprend par la potasse bouillante, puis par l'acide fluorhydrique. En recommençant une ou deux fois la fusion avec l'anhydride borique, suivie des traitements précédents, on obtient du bore pur (surtout si l'on a soin d'employer un creuset brasqué d'acide titanique qui arrête l'azote du foyer).

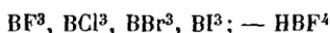
Le bore amorphe est une poudre de couleur marron clair, de densité 2,45, infusible à la température de l'arc électrique. Il prend feu à la température de 700°, se combine au chlore sec avec incandescence à 410°; la vapeur d'iode ne l'attaque pas; il en est de même du phosphore, de l'arsenic et de l'antimoine ainsi, que des métaux alcalins. Il réduit facilement les acides sulfurique et azotique, ainsi que  $P^2O^5$ ,  $As^2O^3$ ,  $H^2O$ ,  $CO$ ,  $HCl$  à des températures plus ou moins élevées; de même, les oxydes métalliques et le carbonate de soude. Il réduit aussi les solutions métalliques, telles que :  $KMnO^4$ ,  $FeCl^3$ ,  $AgAzO^3$ ,  $PtCl^4$ ,  $AuCl^3$ ,  $PdCl^2$ . Si on le chauffe dans un courant d'azote et de protoxyde d'azote, il se forme de l'azoture de bore  $BAz$  et de l'anhydride borique  $B^2O^3$ .

### Hydrogène boré

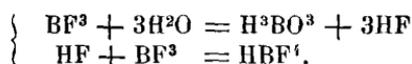


Ce composé s'obtient par l'action de l'acide chlorhydrique étendu sur le borure de magnésium (qui se forme dans la préparation du bore amorphe); il se dégage avec beaucoup d'hydrogène libre un gaz incolore, d'une odeur fort désagréable, brûlant avec une belle flamme verte en donnant des fumées d'anhydride  $B^2O^3$ . La chaleur le décompose aussi facilement que  $AsH^3$  ou  $SbH^3$ .

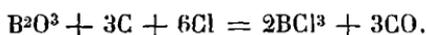
## COMBINAISONS DU BORE ET DES HALOGENES



L'anhydride borique traité par l'acide fluorhydrique, ou mélangé de fluorure de calcium, par l'acide sulfurique, laisse dégager un gaz extrêmement avide d'eau, qui est le *fluorure de bore*  $\text{BF}^3$ . La solution de ce gaz dépose peu à peu de l'acide borique, et on obtient une solution d'un acide monobasique, l'*acide fluoborique*  $\text{HBF}^4$ , formant des sels, les *fluoborates* :



Le *chlorure de bore* peut s'obtenir par l'union directe des éléments, ou par l'action du chlore gazeux sur un mélange intime de charbon et d'anhydride :



Liquide fumant à l'air, décomposable par l'eau, qui bout à  $+ 18^\circ$ .

## ACIDE BORIQUE



L'acide borique est la principale source du bore ; dans certaines régions volcaniques, il s'échappe de la terre des jets de vapeur d'eau chargée de petites quantités d'acide borique. Ces vapeurs se condensent dans des bassins naturels (lagouis) ou artificiels (*fig. 29*), et, en évaporant l'eau, on obtient l'acide borique. Pour l'avoir pur, on précipite par  $\text{HCl}$  une solution concentrée et chaude de borax  $\text{Na}^2\text{B}^4\text{O}^7$  ; l'acide borique cristallise pendant le refroidissement ; il est environ 8 à 9 fois plus soluble à  $100^\circ$  qu'à la température ordinaire, et il se dissout dans 3 parties d'eau bouillante.

**Propriétés.** — La solution aqueuse d'acide borique communique à la teinture de tournesol la coloration rouge-vineux caractéristique des acides faibles, elle colore le papier de curcuma en rouge brun. Une solution alcoolique de cet acide brûle avec une flamme verte. L'acide borique est entraîné facilement par la vapeur d'eau et l'alcool.

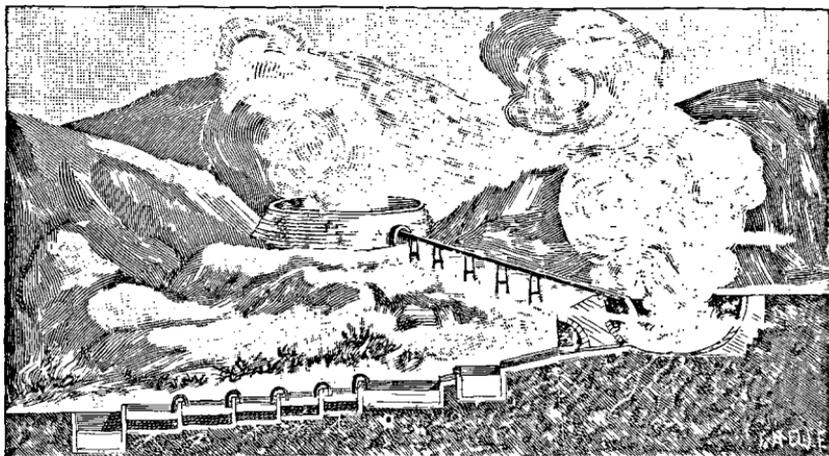
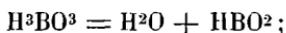


FIG. 29. — Lagoni.

Chauffé à 100° l'acide borique perd 1 molécule d'eau et se transforme en acide *métaborique* :



celui-ci, à 140°, se convertit en acide *tétraborique* (ou pyroborique)  $\text{H}^2\text{B}'\text{O}^7$  :

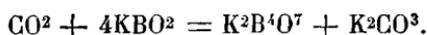


Au rouge tout l'hydrogène s'en va sous forme de vapeur d'eau, et il reste du *trioxyde*  $\text{B}^2\text{O}^3$ , aussi appelé *anhydride borique* ; masse vitreuse, de densité 1,8, fondant à 577°, légèrement volatile au rouge blanc. Tous ces corps au contact de l'eau redonnent l'acide borique ordinaire  $\text{H}^3\text{BO}^3$ .

L'acide borique a une acidité très faible ; presque tous les acides le chassent de la solution de ses sels. Au contraire, à haute température, c'est lui qui chasse les autres acides de leurs sels, par suite de la faible volatilité de son anhydride.

## BORATES

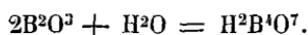
On ne connaît pas de sels de l'acide borique  $H^3BO^3$  ; par contre, il forme des éthers stables, par exemple le borate de méthyle  $BO^3(CH^3)^3$ . Les métaborates, tels que  $KBO^2$ , sont très instables ; l'acide carbonique lui-même les décompose a vec formation de sels de l'acide tétraborique :



L'acide tétraborique, bibasique, donne naissance aux principaux borates ; le borax est un tétraborate de soude  $Na^2B^4O^7, 10H^2O$ . L'acide tétraborique peut être considéré comme formé par la condensation de 4 molécules d'acide borique ordinaire avec élimination de 3 molécules d'eau :



ou bien par la combinaison de 2 molécules de trioxyde et 1 molécule d'eau :

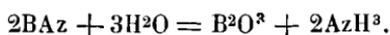


**Usages de l'acide borique.** — L'acide borique sert principalement à la fabrication du borax ; on l'emploie également pour imprégner les mèches de coton des bougies stéariques ; les cendres sont transformées en borates fusibles. L'acide libre est un antiseptique, un conservateur des aliments ; il empêche aussi les fermentations.

Avec le soufre, le bore forme la combinaison  $B^2S^3$ .

**Borure d'azote****BAz**

Le bore jouit de la propriété de s'unir à l'azote; 1 atome de bore se combine à 1 atome d'azote quand on chauffe le bore amorphe dans un courant d'azote ou d'ammoniac, ou encore lorsqu'on fait passer un courant d'air ou d'azote sur un mélange de trioxyde et de charbon chauffé au rouge. C'est une poudre blanche, amorphe, presque infusible, qui, chauffée dans une flamme, lui communique un éclat extrêmement intense, d'une couleur blanc verdâtre. Vers 200-300°, la vapeur d'eau le transforme en acide borique et gaz ammoniac :



## CINQUIÈME FAMILLE DES MÉTALLOÏDES

**CARBONE, SILICIUM****CARBONE**

Le carbone existe à l'état libre dans la nature, sous la forme de diamant et de graphite. Il forme la partie principale des substances dites organiques que l'on trouve dans les règnes animal et végétal, et que l'on rencontre surtout dans les produits fossiles dus à la destruction lente de matières végétales (anthracite, houille, lignite, tourbe). Combiné à l'hydrogène, il forme les huiles minérales (pétroles) et les bitumes ou asphaltes. Il existe dans l'air, sous la forme de gaz carbonique  $\text{CO}_2$ , puis dans les carbonates très nombreux qui

constituent quelquefois des montagnes entières (marbre, craie, pierre à chaux, dolomie).

Le carbone libre se trouve sous trois modifications allotropiques principales: le diamant, le graphite, le carbone amorphe; sous ces trois formes c'est un corps solide, très stable, peu susceptible de réactions. Le carbone se volatilise à la température de l'arc électrique, dans le four électrique de M. Moissan<sup>1</sup>, sans passer, à la pression ordinaire, par l'état liquide. La vapeur de carbone, en reprenant l'état solide, fournit toujours du graphite. La caractéristique du charbon pur est de brûler totalement en formant du gaz carbonique, 12 grammes de carbone donnant 44 grammes de CO<sup>2</sup>.

Le diamant se trouve dans certaines régions, telles que l'Inde, le Brésil, l'Afrique du sud. M. Moissan l'a obtenu en petite quantité en faisant cristalliser le carbone au sein de la

<sup>1</sup> Le four électrique de M. Moissan se compose essentiellement (fig. 30) d'une cavité creusée dans une brique de chaux vive et dans laquelle on peut faire jaillir un arc électrique par l'intermédiaire d'électrodes en charbon. La cavité, plus ou moins profonde, contient une couche

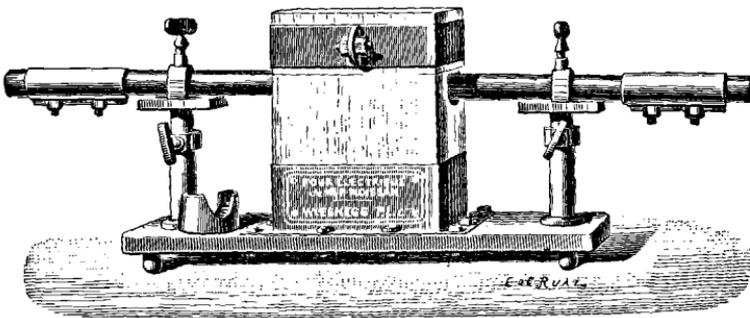


FIG. 30.

de quelques centimètres de la substance sur laquelle doit porter l'action calorifique de l'arc. On peut aussi y installer un petit creuset de charbon renfermant la matière qui doit être calcinée. — Avec ce four on atteint, suivant l'intensité du courant, des températures comprises entre 2.000 et 3.500°.

fonte fondue, sous pression ; pour obtenir cette pression, on *étonne* la fonte en la refroidissant brusquement par l'eau, ou mieux en la plongeant brusquement dans du plomb fondu ; l'extérieur se solidifie rapidement et emprisonne les parties centrales.

Le *diamant* est recherché à cause de son éclat, de sa grande réfraction, de sa transparence. C'est le plus dur de tous les corps connus ; on ne peut le façonner *le tailler* qu'en l'usant avec sa propre poussière ; sa densité : 3,5. Chauffé vers 1.200°, il se ramollit et se transforme en une espèce de graphite. Il brûle dans le gaz oxygène en donnant CO<sup>2</sup>. Il n'est presque pas attaqué par le mélange de chlorate de potasse et d'acide nitrique.

Le *graphite* est caractérisé par la propriété de se transformer en un acide, l'acide graphitique, quand on le chauffe avec un mélange de chlorate de potasse et d'acide nitrique. Dans l'électrolyse des solutions alcalines, lorsqu'il sert d'anode, il est transformé en acide mellique C<sup>6</sup>(COOH)<sup>6</sup>. On le rencontre ordinairement sous la forme d'une masse noirâtre, brillante, qui sert à fabriquer les crayons ; sa densité est 2,25. Il conduit bien la chaleur et l'électricité, et il brûle plus difficilement que le diamant en laissant de 2 à 5 0/0 de cendres. On peut fabriquer du graphite artificiel en dissolvant du charbon ordinaire dans de la fonte de fer en fusion ; pendant que le fer se refroidit une partie du charbon se sépare en brillants feuillets hexagonaux.

Le *charbon amorphe* provient de la carbonisation des substances organiques, et se trouve à l'état fossile. Sous l'action de l'acide nitrique et du chlorate de potasse, il se transforme déjà à froid en matières brunes, solubles dans l'eau. Le charbon amorphe le plus pur est le *noir de fumée*, obtenu dans la combustion incomplète des résines ou des huiles très riches en carbone, par exemple l'essence de térébenthine ; il est employé dans la fabrication de l'encre de Chine et des encres d'imprimerie. Le *charbon de cornue*, dit aussi charbon métal-

lique, se dépose sur les cornues qui servent dans la fabrication du gaz d'éclairage; il est très dur, possède l'éclat métallique, conduit bien l'électricité; aussi sert-il souvent de pôle dans les piles et d'électrode dans les cuves électrolytiques. Le *coke*, résidu de la fabrication du gaz de l'éclairage, conduit aussi bien la chaleur et l'électricité.

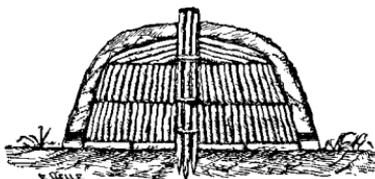


FIG. 31. — Fabrication du charbon de bois (meule, coupe verticale).

Le *charbon de bois* est poreux; il possède la propriété d'absorber beaucoup de gaz et de vapeurs. Par exemple, 1 volume de charbon absorbe 90 volumes de gaz ammoniac; 55 volumes de  $H^2S$ , 9 volumes d'oxygène; une chaleur de  $100^\circ$ ,



FIG. 31 bis. — Meule, vue extérieure.

ou le vide, suffisent pour que le charbon abandonne tous ces gaz. Le charbon de bois absorbe, de plus, un grand nombre de substances odorantes, ainsi que les matières provenant de la putréfaction.

Le charbon de bois se fait souvent dans la forêt même, par le procédé des *meules* (fig. 31): on entasse les rondins des

diverses sortes de bois en forme de pyramides, en ayant soin de laisser une cheminée centrale pour le tirage. On recouvre alors la meule de feuilles et de branchages, et finalement de terre en ménageant des trous à la partie inférieure. On introduit des copeaux enflammés par la cheminée : le feu se communique de proche en proche, et l'opération est terminée au bout de quelques jours. On bouche les ouvertures, et on laisse refroidir. On obtient ainsi de 16 à 20 parties de charbon pour 100 parties de bois qui en contiennent en moyenne de 35 à 39 parties.

Le charbon de bois bien préparé est dur, compact, sonore, à cassure brillante ; les parties mal carbonisées, ou *fumerons*, ont une couleur terne et donnent de la fumée en brûlant.

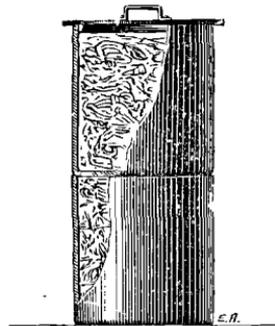


FIG. 32. — Vase clos pour la calcination des os.

Avec le procédé des meules on perd une partie du charbon et, en outre, toutes les matières volatiles, le goudron, etc., produits qu'on recueille par l'autre procédé de carbonisation, dit *par distillation* (voir l'*acide acétique*, en chimie organique); on chauffe le bois dans des cylindres de fer; le résidu de la fabrication

est le charbon. Ce charbon est poreux et trop combustible.

On prépare le *noir animal* par calcination en vase clos (fig. 32) des matières organisées (os, sang, etc.); il possède à un haut degré la propriété d'absorber les matières colorantes; aussi l'emploie-t-on dans les laboratoires et dans l'industrie pour décolorer les solutions foncées.

Tous ces charbons renferment en plus ou moins grande quantité de l'azote, de l'hydrogène et des substances minérales qui restent sous la forme de cendres lorsqu'on brûle le charbon. Un traitement à l'acide chlorhydrique permet d'enlever presque toutes les parties minérales.

Quant aux charbons fossiles (*houilles, lignites, tourbes*), ce sont les produits d'une destruction particulière et très lente des tissus végétaux qui abandonnent peu à peu l'oxygène et l'hydrogène et s'enrichissent en carbone. La houille peut renfermer jusqu'à 90 0/0 de carbone, la lignite jusqu'à 70 0/0.

Le charbon fossile le plus riche en carbone, le plus transformé, est l'*anthracite* qui a perdu toute structure organique et qui renferme de 96 à 98 0/0 de carbone.

Les combinaisons hydrogénées de carbone (carbures d'hydrogène) seront étudiées en chimie organique; de même les combinaisons halogénées.

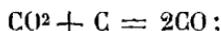
### COMPOSÉS OXYGÉNÉS DU CARBONE

Le carbone donne avec l'oxygène deux combinaisons: l'oxyde de carbone CO et le gaz carbonique CO<sup>2</sup>.

#### Oxyde de carbone



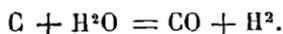
L'oxyde de carbone se forme quand le charbon brûle incomplètement, faute d'une quantité suffisante d'oxygène; il prend aussi naissance dans la réduction d'un grand nombre d'oxydes par le charbon; ainsi, en faisant passer le gaz carbonique sur des charbons chauffés au rouge :



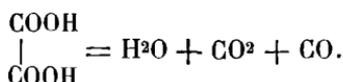
dans la calcination de certains oxydes avec du charbon :



La vapeur d'eau est décomposée par le charbon au rouge; il se forme un mélange gazeux éminemment combustible, le *gaz à l'eau*, formé d'oxyde de carbone et d'hydrogène et que l'on emploie de plus en plus dans les grandes usines pour le chauffage et l'éclairage :



Dans les laboratoires on prépare l'oxyde de carbone en chauffant l'acide oxalique avec de l'acide sulfurique qui sert de déshydratant :

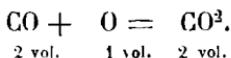


On fait passer le mélange gazeux dans une lessive de soude qui absorbe l'acide carbonique et laisse l'oxyde de carbone.

On peut aussi décomposer le ferrocyanure de potassium  $\text{K}^4\text{Fe}(\text{CAz})^6$  par  $\text{H}^2\text{SO}^4$ .

**Propriétés.** — L'oxyde de carbone est un gaz incolore que l'on peut liquéfier au-dessous de  $139^{\circ},5$  (point critique) ; il bout à  $-190^{\circ}$  et se congèle à  $-207^{\circ}$  sous la pression de 100 millimètres. Il est peu soluble dans l'eau, mais se dissout facilement dans la solution ammoniacale ou chlorhydrique de sous-chlorure de cuivre  $\text{Cu}^2\text{Cl}^2$  ; il forme avec ce corps une combinaison que la chaleur décompose avec dégagement d'oxyde de carbone pur.

L'oxyde de carbone est très combustible ; il brûle à l'air avec une flamme *bleue* peu éclairante, ce qui le distingue des autres gaz combustibles ; il forme avec l'air ou l'oxygène un mélange détonant :



C'est le réducteur métallurgique par excellence ; il transforme beaucoup d'oxydes en métal, en leur enlevant l'oxygène :



Les oxydes des métaux nobles (or et platine) sont réduits même à froid, et chassés de leurs sels. Une solution de chlorure de palladium ( $\text{PdCl}_2$ ) laisse déposer le métal sous l'action

de CO ; un papier humecté de  $\text{PdCl}_2$  noircit ; ce sel constitue un réactif très sensible de l'oxyde de carbone et, par suite, du gaz d'éclairage qui contient de l'oxyde de carbone.

L'oxyde de carbone, si facile à oxyder, se décompose difficilement ; ainsi, il éteint les corps en combustion. Les métaux alcalins seuls le décomposent avec dépôt de carbone.

**Action physiologique.** — Le gaz CO est un poison dangereux ; il déplace l'oxygène de l'oxyhémoglobine des globules rouges du sang et le transforme en carboxyhémoglobine ; le meilleur antidote est la respiration artificielle d'oxygène.

Les empoisonnements accidentels proviennent généralement des fourneaux mal allumés, des réchauds, des poêles à tirage insuffisant et de l'emploi du *gaz à l'eau* ; l'oxyde de carbone passe aussi à travers la fonte des fourneaux chauffés au rouge.

### Anhydride ou Gaz carbonique



Ce corps, appelé ordinairement acide carbonique, se forme dans la combustion du charbon et des combinaisons hydrocarbonées à l'air ou dans l'oxygène. Nous avons vu que l'air en renferme environ 3 dix-millièmes de son poids ; il se dégage de beaucoup de sources minérales et sort de la terre dans certaines régions volcaniques. Il existe même liquéfié dans les inclusions de certains minéraux.

On l'obtient en grand, dans l'industrie, en brûlant du coke ou en calcinant de la pierre à chaux  $\text{CaCO}_3$ . Dans les laboratoires on décompose le marbre par l'acide chlorhydrique étendu ou la craie par l'acide sulfurique étendu :



**Propriétés.** — C'est un gaz incolore, d'une odeur et d'une saveur faiblement acide. Il est bien plus lourd que l'air (sa densité est 22, par rapport à l'hydrogène) et on peut le verser

d'un vase dans un autre, comme le chlore. La pression le liquéfie facilement ; on vend le gaz liquéfié, sous le nom d'acide carbonique liquide, dans de grands cylindres de fer. Son point critique est à  $+ 31^{\circ}$  ; à cette température sa tension est de  $73^{\text{atm}},6$ . Si l'on ouvre un cylindre de gaz carbonique liquéfié, le jet qui sort se détend et se refroidit suffisamment pour se transformer en neige carbonique ; cette neige disparaît peu à peu sans passer par l'état liquide ; le gaz liquéfié se congèle à  $- 56^{\circ},7$  et la masse semi-liquide émet à cette même température un gaz dont la pression est de  $5^{\text{atm}},1$  ; ce fait explique pourquoi, à l'air libre, sous la pression atmosphérique, la neige carbonique se volatilise sans fondre. En s'évaporant dans le vide, sous une pression de 5 millimètres, la neige carbonique abaisse sa température jusqu'à  $- 125^{\circ}$ .

L'eau dissout son volume de gaz  $\text{CO}_2$  à la température ordinaire, et suivant la loi de solubilité des gaz, elle en dissout 2 volumes sous 2 atmosphères de pression, 3 volumes sous 3 atmosphères ; la pression venant à diminuer, le gaz se dégage violemment en entraînant souvent la liqueur ; c'est là l'explication du *moussage* de l'eau de Seltz et du vin de Champagne, liquides saturés de gaz carbonique, sous une pression assez forte. Toute eau naturelle, principalement l'eau de source, renferme à l'état dissous un peu de gaz carbonique, lequel lui communique la sensation de fraîcheur.

Le gaz  $\text{CO}_2$  est légèrement décomposé par l'étincelle électrique et par les très hautes températures ( $1.700^{\circ}$ ) ; il se transforme en carbone et oxyde de carbone, mais la décomposition est très limitée. Il est décomposé à chaud par les métaux alcalins :



Il est de même réduit par l'hydrogène au rouge :



## Acide carbonique



La solution aqueuse de gaz carbonique colore légèrement en rouge le papier de tournesol, la coloration bleue reparait après le départ de  $\text{CO}^2$ . On peut donc admettre au sein de l'eau la formation d'un hydrate  $\text{H}^2\text{CO}^3$ , composé instable qui est l'*acide* carbonique. On peut former les *carbonates* en traitant les bases par le gaz carbonique en présence de l'eau. Les bases alcalines, potasse et soude, absorbent le gaz  $\text{CO}^2$  avec la plus grande facilité. Avec une solution de chaux ou de baryte, on obtient un précipité blanc de carbonates  $\text{CaCO}^3$ ,  $\text{BaCO}^3$ . Étant bibasique,  $\text{H}^2\text{CO}^3$  forme deux catégories de sels, les carbonates neutres et les bicarbonates; exemples :  $\text{Na}^2\text{CO}^3$  et  $\text{NaHCO}^3$ . Les carbonates neutres de potasse et de soude ont une réaction basique qui montre bien que l'acide carbonique n'est pas un acide fort; aussi un grand nombre d'acides mettent  $\text{CO}^2$  en liberté quand on les fait agir sur les carbonates.

**Action physiologique.** — Le gaz carbonique, dernier terme de l'oxydation du carbone, ne peut entretenir la combustion, ni, par suite, la respiration. Tout en n'étant pas un poison, comme  $\text{CO}$ , il ne doit pas cependant être considéré comme un corps inoffensif, tel que l'azote. A dose un peu élevée il devient délétère : dès la dose de 1 pour 1000 il produit des désordres à la longue; à la dose de 5 0/0 des malaises très prononcés, et avec la dose double, 10 0/0, la suffocation rapide, même si l'on augmente la proportion d'oxygène (Cl. Bernard).

**Usages.** — Le gaz liquéfié est employé à produire du froid artificiel, à obtenir de la pression (qui sert, par exemple, à filtrer des liquides physiologiques). Avec l'acide gazeux sous pression, on confectionne les siphons d'eau de Seltz artificielle. Citons encore la fabrication de la céruse, des bicarbonates, de la soude dite à l'ammoniaque, etc.

## Sulfure de carbone

CS<sup>2</sup>

Ce corps se forme directement, comme CO<sup>2</sup>, quand on fait passer de la vapeur de soufre sur du charbon chauffé au rouge ; la cornue de l'appareil représenté (*fig. 33*) contient du charbon de bois ou du coke porté au rouge ; par la tubulure, on introduit de temps en temps des morceaux de soufre ; on condense les vapeurs qui s'échappent dans des récipients refroidis.

**Propriétés.** — Liquide incolore, mobile, ne se congelant qu'à - 116°, possédant une odeur caractéristique et refractant fortement la lumière ; sa densité à 0° est 1,29. Il est très vola-

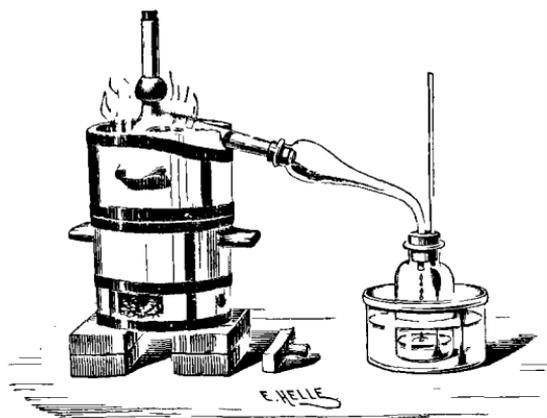
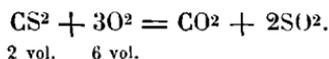


FIG. 33. — Préparation du sulfure de carbone.

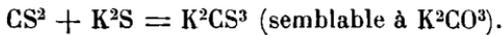
til, bout à 47° et s'enflamme facilement, il brûle avec une flamme bleuâtre. Le mélange des vapeurs d'oxygène et de sulfure de carbone détone violemment quand on l'enflamme :



Celui de vapeurs de CS<sup>2</sup> et d'oxyde azotique AzO brûle

avec une belle flamme bleue, très photogénique. Insoluble dans l'eau, le sulfure de carbone se mélange en toutes proportions à l'alcool et à l'éther, il dissout l'iode en rouge violacé, et c'est un excellent dissolvant pour le soufre, le phosphore, le caoutchouc et les huiles grasses. A chaud, il est décomposé par presque tous les métaux qui s'emparent du soufre et mettent le carbone en liberté.

Le sulfure de carbone n'est absorbé que lentement par les alcalis ; par contre, il s'unit facilement et directement aux sulfures alcalins pour former les *sulfocarbonates* qui ne sont autre chose que des carbonates, où l'oxygène est remplacé, atome pour atome, par son analogue le soufre :



Ces sulfocarbonates se décomposent lentement à l'air humide en donnant du sulfure de carbone, de l'hydrogène sulfuré et d'autres produits sulfurés ; ils servent en agriculture pour combattre le phylloxéra.

*Usages.* — Avec le sulfure de carbone on dissout, dans l'industrie, les corps gras, les résines, les essences, les parfums des fleurs, le soufre employé à la vulcanisation du caoutchouc ; on sépare le phosphore rouge du phosphore blanc ; on en fait des thermomètres pour basses températures, puisqu'il ne se congèle qu'au-dessous de  $-100^\circ$ . — On le prescrit en médecine. Comburé dans des lampes spéciales, il donne commodément du gaz sulfureux qui sert à la désinfection des casernes, chambres d'hôpital, etc.

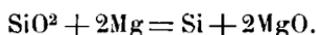
## SILICIUM

Si = 28,4

Après l'oxygène, c'est le silicium qui est l'élément le plus répandu dans la nature ; mais il n'existe pas à l'état libre, par suite de son affinité pour l'oxygène. Combiné à l'oxygène, il forme la silice  $\text{SiO}_2$ , et les silicates qui entrent dans la

composition d'un grand nombre de minerais. (Voir, par exemple, les *silicates d'alumme*, p. 265).

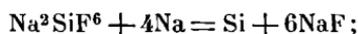
On prépare le silicium amorphe pur en chauffant un mélange de silice et de poudre de magnésium, le tout dilué dans un excès de magnésie :



On achève à peu près comme pour le bore amorphe. Le silicium amorphe est une poudre ténue, de couleur marron, qui absorbe facilement les gaz et la vapeur d'eau ; sa densité est 2,35. Elle fond et se volatilise facilement dans le four électrique. — Le fluor l'attaque à la température ordinaire, le chlore vers 450° ; dans l'oxygène pur, la combustion est vive vers 400°. Les métaux ne s'y combinent pas à la température des fourneaux de laboratoire. Le magnésium seul forme un siliciure au rouge, avec une vive incandescence. L'eau et l'anhydride phosphorique sont réduits au rouge cerise et la plupart des oxydes à une température inférieure. Aucun acide dissous ou liquide n'attaque *isolément* à 100° le Si amorphe, pas même HF concentré.

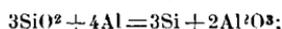
Par contre, il se dissout dès la température ordinaire dans le mélange des acides azotique et fluorhydrique ; il se dégage des vapeurs rutilantes et du fluorure de silicium.

On obtient aussi du silicium amorphe en chauffant du fluosilicate de sodium avec du sodium :



si l'on ajoute du zinc, le silicium mis en liberté se dissout dans le zinc fondu, et par refroidissement se sépare sous la forme de cristaux que l'on sépare du zinc au moyen de l'acide chlorhydrique (1). Ce sont des octaèdres noirs, brillants, de den-

(1) Le silicium cristallisé se forme également en réduisant le quartz en poudre, par un excès d'aluminium, dans le four électrique :



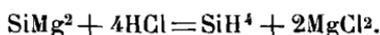
le culot traité par HCl abandonne les cristaux.

sité 2,49, extrêmement durs, qui fondent et entrent en ébullition à la température de l'arc électrique. Pulvérisés, ils brûlent dans l'oxygène avec un éclat éblouissant quand on les chauffe brusquement vers 400°; le fluor les transforme à froid en fluorure  $\text{SiF}^4$ , et ils se dissolvent dans des lessives bouillantes de potasse et de soude, avec dégagement d'hydrogène, en formant des silicates.

#### Hydrogène silicié



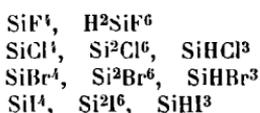
Le siliciure d'hydrogène se prépare comme  $\text{AsH}^3$  et  $\text{SbH}^3$ , en dissolvant un alliage du silicium dans  $\text{HCl}$  étendu; dans ce cas on prend le siliciure de magnésium :



Le gaz formé est souillé d'hydrogène libre; il brûle à l'air, comme  $\text{PH}^3$ , en répandant des fumées blanches de silice. — L'hydrogène silicié pur s'obtient dans la décomposition des éthers siliciques.

Ce gaz possède une odeur désagréable; il se condense à  $-11^\circ$  sous 80 atmosphères de pression.

#### COMBINAISONS DU SILICIUM ET DES HALOGÈNES

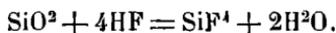


On connaît aussi les termes de passage entre  $\text{SiCl}^4$  et  $\text{SiBr}^4$  :  $\text{SiCl}^3\text{Br}$ ;  $\text{SiCl}^2\text{Br}^2$ ;  $\text{SiClBr}^3$ .

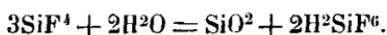
#### Fluorure de silicium

Le *fluorure de silicium*  $\text{SiF}^4$  est le produit de l'action de l'acide fluorhydrique sur la silice. Ordinairement, on chauffe

un mélange de sable ou de verre pilé avec du fluorure de calcium et de l'acide sulfurique :



On recueille le gaz sur le mercure. C'est un composé incolore, à odeur pénétrante, fumant à l'air. Il est détruit par l'eau qui le convertit en silice et acide fluosilicique :



#### Acide fluosilicique

Pour préparer l'*acide fluosilicique*  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ , on fait arriver le fluorure de silicium dans l'eau, à travers un tube de dégagement assez gros, de façon à éviter l'engorgement. Il vaut mieux le faire dégager sous le mercure au-dessus duquel se trouve l'eau ; — ou, plus simplement encore, préparer  $\text{SiF}_4$  dans une cornue dont le col s'engage dans un ballon qui renferme de l'eau ; le gaz, qui a une grande affinité pour ce liquide, va s'y dissoudre. On exprime la silice gélatineuse dans un linge et on concentre la solution au bain-marie.

L'acide fluosilicique n'est connu qu'en solution, quand on veut trop le concentrer, il se décompose en  $\text{SiF}_4 + 2\text{HF}$  et attaque alors le verre ; une solution à 34 0/0 possède, à 17°,5, la densité 1,316. C'est un acide analogue aux acides halogénés ; il est bibasique et forme des sels avec la plupart des métaux. Son sel de potassium  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  peut être considéré comme insoluble dans l'eau (il faut, pour le dissoudre, 833 parties d'eau froide et 103 parties d'eau bouillante). On peut mettre à profit cette propriété pour préparer certains acides, tels que les acides chlorique et perchlorique, en partant de leurs sels de potasse.

## SILICE



La silice ou anhydride silicique se trouve dans la nature sous la forme de *quartz* ou *crystal de roche* (fig. 34) et de *sable*. On l'obtient artificiellement par la combustion du silicium amorphe au sein de l'oxygène et de l'oxyde de carbone. C'est

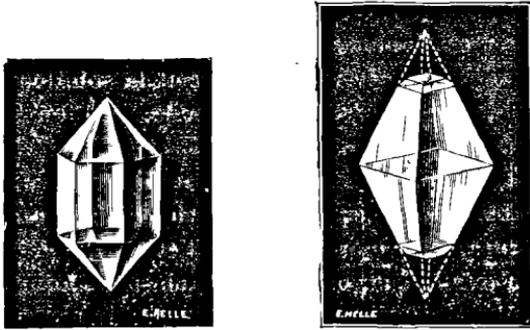


FIG. 34. — Cristaux de  $\text{SiO}_2$ .

alors une poudre blanche, amorphe ayant une densité de 2,2. — La silice cristallisée dans le système hexagonal constitue le quartz ou cristal de roche (densité 2,65) ; les cristaux sont incolores ou bien colorés par certains mélanges.

**Propriétés.** — La silice fond à la chaleur de la flamme oxydrique et se volatilise dans l'arc électrique ; elle est insoluble dans les acides, sauf dans HF qui la transforme en fluorure de silicium. Le potassium et le sodium la réduisent partiellement. — La silice cristallisée n'est pas attaquée par les alcalis ; la poudre amorphe, par contre, se dissout dans la potasse et la soude à l'ébullition.

Fondues avec les alcalis et les carbonates alcalins, toutes les variétés de silice donnent une masse vitreuse, soluble dans l'eau, dite *verre soluble*, et qui constitue un silicate de potasse ou de soude :



En ajoutant à ces silicates de l'acide chlorhydrique; il se précipite une gelée volumineuse qui, lavée à l'eau et séchée à l'air, a pour composition  $H^2SiO^3$  ; c'est l'*acide silicique* (qui correspond à l'*acide carbonique* dissous  $H^2CO^3$ ).

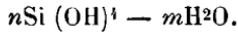
La silice fraîchement précipitée est une poudre un peu soluble dans l'eau, plus facilement dans l'acide HCl étendu.

De ces solutions chlorhydriques on peut éliminer l'acide par *dialyse*, et il reste alors une *solution* de silice pure. Un cylindre de verre a l'une de ses deux bases fermées par du papier parchemin, c'est le *dialyseur* ; il reçoit la solution chlorhydrique de silice ou de silicate de soude, puis on l'introduit dans un vase un peu plus large contenant de l'eau, et on le fait plonger d'environ 1 centimètre. Le papier parchemin est imperméable à la silice; l'acide chlorhydrique, au contraire, et le chlorure de sodium le traversent et vont se diffuser dans l'eau du vase extérieur; on renouvelle plusieurs fois ce liquide, et bientôt il ne reste plus dans le dialyseur que la solution de silice pure. On peut concentrer cette solution, mais elle se prend facilement en gelée; une trace de matière saline, telle que le carbonate de soude, ou même un simple courant de gaz carbonique suffisent pour provoquer la coagulation.

Toutes les substances solubles, cristallisables, se comportent comme le chlorure de sodium, c'est-à-dire diffusent à travers le papier parchemin, — ce sont les substances dites *cristalloïdes*. Au contraire, les corps tels que la gomme, la gélatine, l'albumine, l'amidon et beaucoup d'autres, qui se rencontrent dans le règne animal et le règne végétal se conduisent comme la silice amorphe, ce sont les *colloïdes*. On a pu, grâce à la dialyse, dissoudre dans l'eau un grand nombre de substances qui sont insolubles dans les conditions ordinaires ( $Fe^2O^3$ ,  $Al^2O^3$ ).

En général, les acides polybasiques sont susceptibles de se condenser, c'est-à-dire de perdre de l'eau pour former des acides plus complexes; nous avons vu, par exemple, les acides sulfurique  $H^2SO^4$  et phosphorique  $H^3PO^4$  donner naissance

aux acides pyrosulfurique  $H_2S_2O_7$ , et pyrophosphorique  $H_2P_2O_7$ . L'acide silicique jouit à un haut degré de cette propriété. Le silicium tétravalent peut former théoriquement l'acide orthosilicique  $Si(OH)_4$ , et, de cette formule, on peut dériver toute une série d'acides polysiliciques et de polysilicates :



Ces acides constituent un certain nombre de produits naturels, tels que l'*agate*, l'*opale*, produits auxquels la calcination fait perdre de 5 à 15 0/0 d'eau.

Le *péridot*  $Mg_2SiO_4$  dérive directement de l'acide orthosilicique  $H_4SiO_4$ .

**Usages de la silice.** — La silice gélatineuse est actuellement employée avec avantage dans les recherches bactériologiques, comme terrain de culture. L'*opale* sert comme ornement, c'est le type de la pierre amorphe.

On utilise la silice dans la fabrication de la dynamite, de l'outremer, du verre soluble, des émaux et des vernis.

## CARBORUNDUM

### SiC

On prépare le carbure de silicium, dit *carborundum*, en chauffant dans un four électrique du coke, du sable et du sel marin. C'est un produit verdâtre, extrêmement dur, qui est insoluble dans tous les acides, même l'acide fluorhydrique, et qui n'est attaqué que par les alcalis ou leurs carbonates en fusion.

Cette combinaison, réduite à l'état de poudre, puis agglomérée, sert à faire des pierres à aiguiser, des tours à polir l'acier. En Amérique, les lapidaires l'emploient pour polir le diamant après la taille.

Le carbone constitue avec le silicium une famille naturelle; l'analogie des propriétés, que l'on peut constater déjà sur les éléments libres, est surtout frappante quand on examine leurs principales combinaisons; le parallélisme est complet, ainsi que l'indique le tableau suivant :

$\text{CH}_4$ méthane	$\text{CCl}_4$ tétrachlor. de carbone	$\text{CHCl}_3$ chloroforme	$\text{CO}_2$ anhydride carbonique	$\text{CS}_2$ sulfure de carbone
$\text{SiH}_4$ hydrogène silicié	$\text{SiCl}_4$ tétrachlor. de silicium	$\text{SiHCl}_3$ silicichlo- roforme	$\text{SiO}_2$ anhydride silicique	$\text{SiS}_2$ sulfure de silicium

## MÉTAUX

Nous avons déjà vu (p. 57) qu'il n'y a pas de limite bien tranchée entre les métalloïdes et les métaux ; en général, les métaux sont caractérisés par un certain éclat, dit métallique ; et ils conduisent bien la chaleur et l'électricité. — Au point de vue chimique, ils sont susceptibles de former avec l'oxygène des combinaisons basiques qui peuvent s'unir aux acides (voir p. 49).

Il faut ajouter, cependant, qu'à mesure que le nombre d'atomes d'oxygène augmente dans les molécules, le caractère basique diminue et se transforme peu à peu en caractère acide. Ainsi le protoxyde de manganèse  $\text{MnO}$  forme une base  $\text{Mn}(\text{OH})^2$  relativement forte, tandis que le trioxyde  $\text{MnO}^3$  est l'anhydride d'un acide.

**Propriétés physiques.** — A l'exception du mercure, les métaux sont, à la température ordinaire, des corps solides, peu volatils ; ils ne sont pas transparents ; quelques-uns, l'or par exemple, peuvent être battus en feuilles assez minces pour laisser passer un peu la lumière. En général, leur couleur est blanche grisâtre ; l'or et le cuivre seuls sont vivement colorés. Réduits à l'état de poudre, ils sont presque tous noirs.

La densité des métaux varie dans des limites très étendues ; l'osmium (densité 22,4) est 38 fois plus lourd que le lithium (densité, 0,59). Les métaux sont dits *lourds*, quand leur densité est supérieure à 5 ; ils sont dits *légers* dans le cas contraire. Les métaux légers possèdent, en général, une énergie

chimique plus grande; ils s'oxydent plus facilement et forment des oxydes basiques; leurs combinaisons sont ordinairement solubles dans l'eau. Les métaux lourds forment des oxydes moins basiques; leurs combinaisons avec l'oxygène et le soufre sont insolubles; leurs minerais possèdent, la plupart, l'éclat métallique.

Presque tous les métaux sont malléables et ductiles; en tête viennent l'or et l'argent. Ceux qui sont cassants et qui se laissent réduire en poudre montrent déjà un caractère métalloïdique; tel est le cas de l'étain auquel nous joindrons l'antimoine et le bismuth étudiés, du reste, avec les métal-loïdes.

Tous les métaux sont fusibles, depuis le mercure ( $- 39^{\circ}$ ) et le rubidium ( $+ 38^{\circ}$ ) jusqu'au platine ( $1775^{\circ}$ ) et au chrome fusible dans le four électrique.

La chaleur spécifique des métaux est importante à considérer (voir p. 48); nous avons vu que le produit de ce nombre par le poids atomique est sensiblement le même pour tous les métaux (environ 6,4). On s'appuie sur cette loi dans la détermination des poids atomiques.

**Propriétés chimiques. Alliages.** — Les métaux se combinent ordinairement aux métal-loïdes et forment avec eux des combinaisons bien caractérisées, dont les propriétés sont essentiellement différentes de celles des éléments composants. Plus est grande la différence chimique de deux corps (métal-loïdes et métaux, acides et bases) et plus sont stables, en général, et bien déterminés les produits qui en résultent; au contraire, des éléments qui ont une allure semblable, comme l'oxygène et le chlore, par exemple, fournissent, en s'unissant, des produits peu stables et souvent mal définis. — De même, en fondant des métaux ensemble, on obtient des composés souvent mal déterminés, ayant l'aspect métallique et que l'on nomme des *alliages*. L'étude des propriétés physiques des alliages, principalement de la conductibilité électrique et de

la fusibilité, permet de découvrir dans quel cas on a affaire à des combinaisons définies ; c'est ainsi, par exemple, qu'on est sûr de l'existence des composés  $\text{SbCu}^4$ ,  $\text{SnCu}^3$ ,  $\text{AgCu}^3$ , etc.

Mais bien que, la plupart du temps, les alliages ne soient pas formés d'une substance unique, on ne doit pas les considérer comme des corps amorphes, à la façon des verres et des résines ; ce sont des agrégats de corps cristallisés comparables aux mélanges de sels obtenus par fusion, et les combinaisons définies sont ordinairement mélangées à un excès d'un ou plusieurs des métaux constituants. Si l'on fond un semblable mélange et qu'on le laisse refroidir lentement, il ne peut se solidifier à une température constante, ainsi que le fait une substance unique. La solidification (pour un alliage de deux métaux) commence d'habitude à une certaine température qui dépend de la composition du mélange ; elle progresse au fur et à mesure que la température s'abaisse et devient complète à une seconde température également déterminée ; le dégagement de chaleur latente a lieu brusquement à ces deux températures. — Un corps amorphe, au contraire, passe sans discontinuité de l'état fluide à la forme solide, en traversant l'état pâteux, et l'on n'observe aucun dégagement brusque de chaleur latente.

C'est ce mode spécial de solidification des alliages qui détermine la *liquation*, c'est-à-dire la séparation de certaines portions déjà solidifiées pendant le refroidissement de l'alliage fondu. Dans l'industrie, on est obligé de prendre des précautions spéciales pour empêcher la liquation qui altérerait l'homogénéité de la masse.

**Propriétés des alliages.** — Les alliages sont presque tous plus durs, plus tenaces, mais moins ductiles que les métaux qui les constituent. Ils sont, en général, plus fusibles que le moins fusible des éléments dont ils sont formés ; il peut même arriver que leur fusibilité soit supérieure à celle de l'élément le plus fusible ; ainsi l'alliage de Wood formé de

8 parties de plomb, 15 parties de bismuth, 4 parties d'étain et 3 parties de cadmium fond à 65°, alors que le point de fusion de chaque métal est supérieur à 200.

Le mercure dissout un grand nombre de métaux et forme avec eux des alliages nommés *amalgames* qui, la plupart, sont susceptibles de cristalliser.

Nous avons vu que l'hydrogène possède un certain caractère métallique, il fournit quelques alliages bien définis  $K^2H$ ,  $Na^2H$ ,  $Pd^2H$ ,  $CuH$ .

### ACTION DES HALOGENES SUR LES METAUX CHLORURES

Les métaux se combinent directement aux halogènes en donnant des combinaisons salines stables, qui ne sont pas, en général, décomposées par l'eau à la température ordinaire. Nous avons vu que les chlorures des métalloïdes sont, au contraire, décomposés par l'eau. Les chlorures métalliques se produisent aussi dans l'action des acides halogénés sur les métaux, leurs oxydes et leurs carbonates. Enfin, dans certains cas, on fait agir les halogènes à chaud sur les oxydes mélangés de charbon; la chloruration a lieu alors en même temps que la réduction de l'oxyde (voir la *formation du chlorure de bore*, p. 153).

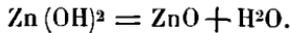
Le nombre d'atomes de chlore qui s'unissent au métal indique la valence de ce métal :  $KCl$ ,  $CaCl^2$ ,  $AlCl^3$ ,  $SnCl^4$ .

### OXYDES

L'affinité des métaux pour l'oxygène est très variable. Certains métaux s'oxydent à l'air humide et décomposent l'eau à la température ordinaire. Ce sont les métaux alcalins (Li, Na, K) et alcalino-terreux (Ca, Sr, Ba).

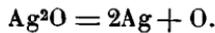
Les oxydes de ces métaux sont solubles dans l'eau; ils sont très stables, la chaleur ne les décompose pas. Leurs hydrates sont des bases puissantes [ $NaOH$ ,  $Ca(OH)^2$ ].

Les métaux lourds ne s'oxydent et ne décomposent l'eau qu'aux températures supérieures ; dans ces conditions ils ne donnent pas, en général, d'hydroxydes (p. 49), car ces dérivés sont décomposés par la chaleur en eau et oxyde anhydre :

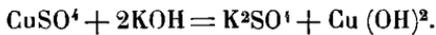


Ces oxydes ont une nature basique moins prononcée, et leurs métaux possèdent même une faible tendance acide (Sn, Al).

Enfin, les métaux dits nobles, tels que l'or et le platine, ne sont plus susceptibles de s'unir directement à l'oxygène ; on obtient leurs oxydes par voie indirecte, et ces corps ne sont pas stables ; ils se décomposent facilement par la chaleur en métal et oxygène :



Un moyen commode de préparer les oxydes et hydroxydes de certains métaux (lourds) consiste à précipiter leurs sels par la potasse :

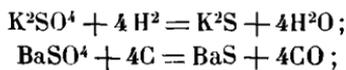


L'hydrogène et le carbone réduisent la plupart des oxydes ; le carbone est le réducteur par excellence.

### SULFURES

Les sulfures constituent les minerais les plus communs ; signalons la galène  $\text{PbS}$ , la pyrite  $\text{FeS}_2$ , le mispickel  $\text{FeAsS}$ , le cinabre  $\text{HgS}$ .

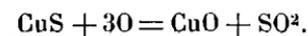
Les sulfures s'obtiennent par action directe du soufre sur le métal :  $\text{FeS}$ ,  $\text{CuS}$ ... ; par réduction des sulfates chauffés au rouge, au moyen du carbone ou de l'hydrogène :



ou, enfin, en précipitant les sels par l'hydrogène sulfuré :

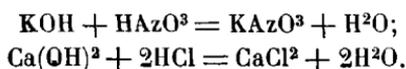


Les sulfures alcalins et alcalino-terreux sont seuls solubles. — Beaucoup de sulfures, même insolubles, s'oxydent facilement à l'air humide, le sulfure de fer  $\text{FeS}$  finit par se transformer en sulfate  $\text{FeSO}^4$ . — En métallurgie, il arrive souvent que l'on grille à l'air les sulfures pour les convertir en oxydes et les réduire ensuite par le charbon :

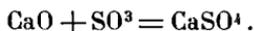


### SELS

Lessels sont les produits de l'action des acides sur les bases avec élimination d'une ou plusieurs molécules d'eau (p. 49):



Ils peuvent aussi se former par l'union directe de l'oxyde métallique (basique) et l'anhydride (acide) :



Enfin, ils peuvent dériver de l'action directe du métal sur l'acide :



On considère d'habitude les sels comme des acides où l'hydrogène est remplacé par un métal, et le nombre d'atomes d'hydrogène remplacé dépend de la valence du métal.

Beaucoup de sels sont solubles dans l'eau; dans l'immense majorité des cas, la solubilité augmente avec la température; il y a cependant des exemples du contraire (par exemple,  $\text{CaSO}^4$ ,  $\text{Na}^2\text{SO}^4$  anhydre). Pour le sel marin  $\text{NaCl}$ , l'influence de la température est presque nulle.

A chaque température, l'eau est susceptible de dissoudre une certaine quantité *maximum* de sel ; la solution qui contient cette quantité maximum est dite *saturée*, et, quand la température s'abaisse, une partie du sel dissous se précipite jusqu'à ce que la solution soit saturée pour la nouvelle température. Cependant il arrive fréquemment que, malgré la diminution de température, le sel reste dissous ; la solution est alors *sursaturée* ; on peut souvent faire cesser la sursaturation en agitant la liqueur, ou en faisant vibrer les parois du vase, mais on y arrive sûrement en introduisant dans le liquide sursaturé un cristal du sel qui doit se précipiter, ou, ce qui est très important, un cristal d'un sel *isomorphe* (p. 25).

Quand on vient à évaporer l'eau de la solution, le sel cristallise ; tantôt les cristaux sont anhydres, tantôt ils retiennent une ou plusieurs molécules d'eau de cristallisation (cf. p. 66) ; le tout dépend de la température à laquelle se fait la cristallisation. Par exemple, avec le sulfate de soude, vers 5°, on obtient le composé  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ; séché à l'air, cet hydrate devient *efflorescent*, c'est-à-dire il perd peu à peu son eau en se recouvrant d'une poussière blanche de sel anhydre, et il finit par devenir tout à fait anhydre :  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Ce même sel, en cristallisant entre 10° et 33°, fixe 10 molécules d'eau :  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , tandis qu'au-dessus de 40° presque tout le sel qui se dépose par évaporation est anhydre. — On appelle *déliquescents* les sels qui attirent l'humidité de l'air et deviennent peu à peu liquides :  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$ .

**Mélanges réfrigérants.** — Nous avons vu (p. 66) que la dissolution, tout à fait comparable à la fusion, exige une dépense de chaleur ; il en résulte un abaissement de température que l'on utilise dans les mélanges réfrigérants : un mélange de 2 parties de neige et de 1 partie de sel marin abaisse la température jusque vers — 18° ; avec 3 parties de chlorure de calcium et 2 parties de neige, on peut arriver à — 45°.

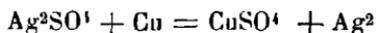
### ACTION DES MÉTAUX SUR LES SELS

Nous savons que les métaux sont susceptibles de réagir sur les acides pour donner des sels ; le métal se substitue à l'hydrogène de l'acide. Les métaux peuvent, de même, réagir sur les sels ; par exemple, si l'on introduit du zinc dans une solution de sulfate de cuivre, le zinc se dissout à l'état de sulfate de zinc et il se sépare du cuivre métallique :



Remarquons ici l'analogie complète qui existe entre les acides et les sels ; dans les acides, l'hydrogène se comporte comme un véritable métal ; il est chassé facilement de ses combinaisons, à cause de sa grande volatilité ; mais réciproquement, sous pression, il est capable de chasser lui-même l'or, l'argent et un certain nombre d'autres métaux.

Ces déplacements de métaux les uns par les autres sont, en général, régis par les lois thermo-chimiques ; un métal en déplace un autre lorsque la combinaison qui se forme dégage plus de chaleur que celle qui est détruite, par exemple la réaction :



dégage 35<sup>c</sup>,6 ; la formation de  $\text{CuSO}^4$  dégage plus de chaleur que la décomposition de  $\text{Ag}^2\text{SO}^4$  n'en absorbe.

### ACTION DES ACIDES ET DES BASES SUR LES SELS. ACTIONS RÉCIPROQUES DES SELS. LOIS DE BERTHOLLET.

Si l'on mélange à l'état fondu ou dissous un sel avec un acide, une base ou un autre sel, il se produit ordinairement une réaction. L'étude de ce cas, intéressant à un haut degré, a été faite au commencement du siècle par Berthollet. Suivant ce grand chimiste, il se forme toujours quatre corps, par

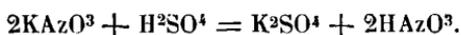
exemple avec du sulfate de cuivre et du chlorure de sodium, il se produira du chlorure cuivrique et du sulfate de soude, et on aura finalement un mélange des sels primitifs  $\text{CuSO}^4$ ,  $\text{NaCl}$  et des sels nouveaux  $\text{CuCl}^2$  et  $\text{Na}^2\text{SO}^4$  ; on voit effectivement la couleur passer du bleu au vert. — De même, si à du nitrate de potasse  $\text{KAzO}^3$  on ajoute de l'acide chlorhydrique  $\text{HCl}$ , il se formera du chlorure de potassium  $\text{KCl}$  et de l'acide nitrique, et la solution renfermera :  $\text{KAzO}^3$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{HAzO}^3$  et  $\text{HCl}$ .

Tel est le cas général.

Mais, si l'un des quatre sels est insoluble ou volatil, l'équilibre précédent ne peut subsister ; si, par exemple, au sulfate de cuivre on ajoute du chlorure de baryum, l'un des quatre sels, le sulfate de baryte, se dépose par suite de son insolubilité ; l'équilibre est alors rompu, et de nouvelles quantités de sulfate de cuivre et de chlorure de baryum réagissent l'une sur l'autre jusqu'à la décomposition complète. La transformation chimique totale s'explique donc par l'insolubilité du sulfate de baryte :



Considérons un autre exemple : si à une solution de nitrate de potasse on ajoute de l'acide sulfurique, on n'aperçoit aucun changement ; mais nous devons admettre dans la solution la présence simultanée des quatre corps  $\text{KAzO}^3$ ,  $\text{H}^2\text{SO}^4$ ,  $\text{K}^2\text{SO}^4$  et  $\text{HAzO}^3$  ; et, si l'on chauffe cette solution, l'acide nitrique qui est volatil, va se dégager jusqu'à la décomposition totale :



Ainsi l'acide sulfurique peut décomposer totalement les nitrates à cause de la volatilité de l'acide nitrique.

Nous pourrions donc énoncer la loi générale suivante :

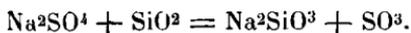
**Lois de Berthollet.** — Lorsqu'on mélange un acide, une base ou un sel à un autre sel, par voie de dissolution ou de fusion, toutes les combinaisons se produiront qui peuvent

résulter de l'échange des métaux avec l'hydrogène de chaque acide ou avec le métal de chaque base ou chacun des sels en présence ; mais de toutes ces combinaisons, celles qui seront définitives et presque exclusives sont celles insolubles ou volatiles dans les conditions de l'expérience.

Cette loi générale peut se subdiviser en trois groupes que nous allons successivement passer en revue.

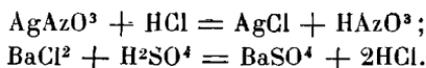
I. ACTION DES ACIDES SUR LES SELS. — Un acide décomposera totalement un sel :

a) Quand l'acide du sel est plus volatil que l'acide employé ; exemple : l'acide azotique déplace l'acide carbonique des carbonates ; la préparation de tous les acides volatils repose sur cette loi (HCl, H<sup>2</sup>S, HAzO<sup>3</sup>). — A haute température, la silice (acide fixe) chassera l'acide sulfurique des sulfates :



b) Quand l'acide du sel est peu soluble ; exemple : action de l'acide sulfurique sur les borates, précipitation de l'acide borique ; action de l'acide chlorhydrique sur le silicate de soude, précipitation de la silice.

c) Quand l'acide peut former un composé insoluble avec le métal du sel :

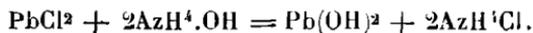


II. ACTION DES BASES SUR LES SELS. — Le sel est complètement décomposé :

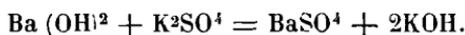
a) Lorsque la base du sel est plus volatile que la base réagissante ; exemple :



b) Lorsque la base du sel est peu soluble :

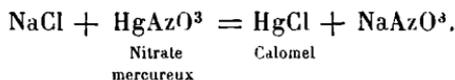


c) Lorsque la base réagissante peut former un sel insoluble en s'unissant à l'acide du sel :



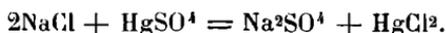
III. ACTION DES SELS SUR LES SELS. — Si l'on mélange deux solutions salines, la décomposition mutuelle est totale :

a) Quand de leur action réciproque peut résulter un sel insoluble :

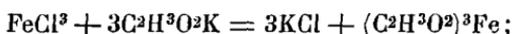


b) Quand il peut se former un sel volatil dans les conditions de l'expérience.

Par exemple, en chauffant le mélange de chlorure de sodium et de sulfate mercurique, le sublimé formé se volatilise :



*Remarques générales.* — En dehors des cas d'insolubilité et de volatilité, l'affinité reprend ses droits pour déterminer l'état d'équilibre des quatre sels qui se forment ; par exemple, si l'on mélange du perchlorure de fer et de l'acétate de potasse, la couleur de brune devient rouge foncé (couleur de l'acétate ferrique) ; presque tout le chlore s'unit au potassium et le fer à l'acide acétique :



l'examen optique de la liqueur le prouve, et ce résultat est dû à la plus grande affinité du chlore pour le potassium, mesurée, d'après M. Berthelot, par la plus grande chaleur dégagée.

## MÉTALX ALCALINS

## LITHIUM, SODIUM, POTASSIUM

## LITHIUM

Li = 7

Le lithium se rencontre dans la nature sous la forme de silicate et de phosphate (lépidolithe et triphylline), on le trouve dans les cendres de beaucoup de plantes, notamment dans celles du tabac et de la betterave. Enfin, il y a des sels de lithium dans un certain nombre d'eaux minérales (Bourbonne, la Bourboule, Vichy, Royat, Carlsbad, Kissingen, etc.).

On prépare le lithium métallique par électrolyse du chlorure fondu LiCl, ou mieux du mélange  $2\text{LiCl} + \text{KCl}$  qui fond vers  $450^\circ$ , beaucoup plus bas que LiCl pur (Guntz). L'anode est en charbon, la cathode est une tige de fer entourée d'un manchon en porcelaine qui protège le métal mis en liberté contre l'action du chlore. On recueille le lithium souillé d'un peu de potassium et on le coule en cylindres.

C'est un métal blanc d'argent, mou, extrêmement léger, sa densité est 0,59. Il fond à  $180^\circ$  et brûle à l'air en donnant une flamme éblouissante; il se convertit ainsi en oxyde  $\text{Li}_2\text{O}$  qui, au contact de l'eau, forme la *lithine* LiOH, base des sels de lithium, semblable à la potasse et à la soude. — Le lithium décompose l'eau à la température ordinaire; l'hydrogène se dégage, et la lithine formée se dissout:



Le lithium absorbe facilement l'azote, dès la température ordinaire; ce métal peut servir avantageusement à séparer l'azote de l'argon (Guntz).

## Sels de lithium

Le chlorure LiCl est déliquescent et se trouve dans les eaux minérales. Le carbonate  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  est peu soluble (environ 12 grammes par litre).

Les sels de lithium se rapprochent de ceux de magnésium; *carbonate* peu soluble, dissociable par la chaleur; *phosphate* insoluble; *chlorure* et *nitrate* déliquescents; pas de peroxyde, pas de bisulfate, pas d'alun. Le lithium, quoique métal alcalin, peut être regardé comme un terme de passage entre les métaux alcalins et les alcalino-terreux.

Les composés du lithium communiquent à la flamme une couleur rouge intense.

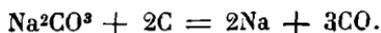
En médecine, on prescrit le carbonate  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  et les eaux lithinées contre la goutte, la gravelle; l'urate acide de lithium étant le plus soluble de tous les urates minéraux (V. *Acide urique*, en *Chimie organique*).

## SODIUM

Na = 23

Le sodium est un élément très répandu; on le trouve notamment sous la forme de chlorure dans les eaux de la mer et les mines de sel gemme; on rencontre le bicarbonate dans beaucoup d'eaux minérales, le sulfate et le borate dans un certain nombre de lacs; le borax cristallisé dans diverses régions (Inde, Perse); l'azotate en bancs puissants au Chili et au Pérou; les cendres de tous les végétaux marins renferment des sels de soude.

Le sodium métallique fut obtenu pour la première fois par l'électrolyse de la soude (Davy). Actuellement, on le prépare en grand, en chauffant au rouge, dans des cylindres de fer A (fig. 35), un mélange intime de charbon, de carbonate de soude et de carbonate de chaux :



Les vapeurs de sodium, entraînées par l'oxyde de carbone et le gaz carbonique (provenant du carbonate de chaux),



FIG. 35. — Préparation du sodium.

s'échappent et sont condensées dans des boîtes de fer très plates C; le liquide coule dans des huiles lourdes de pétrole. On refond le métal et on le coule dans des moules cylindriques. On le conserve à l'air bien sec, ou mieux sous le toluène (1).

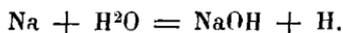
Le sodium est un métal blanc brillant, assez mou, qui fond à 95°,6, distille au rouge et se transforme en une vapeur incolore qui brûle à l'air avec une flamme jaune. Il s'oxyde facilement à l'air humide et décompose l'eau plus vivement que le lithium (mais moins que le potassium); il court à la surface de l'eau en dégageant de l'hydrogène et jetant de

(1) Un autre procédé industriel, qui donne d'excellents rendements, consiste à réduire la soude ou le carbonate par le carbure de fer  $\text{FeC}^2$  (obtenu en calcinant un mélange de limaille de fer et de goudrons) :



L'opération se fait dans des creusets de fonte à une température assez haute (CASTNER).

temps à autre de vives lueurs ; il se convertit en soude qui se dissout :



**Usages du sodium.** — Le sodium sert à préparer le bioxyde  $\text{Na}^2\text{O}^2$ , le cyanure de sodium et de potassium ; il est très employé dans les synthèses de chimie organique, par exemple dans celle de l'éther acétylacétique, base de la fabrication de l'antipyrine.

### COMBINAISONS DU SODIUM

#### Hydruure

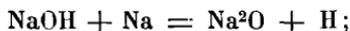


Le sodium se combine à l'hydrogène vers  $300^\circ$ , en formant l'hydruure  $\text{Na}^2\text{H}$  qui se dissocie vers  $400^\circ$ .

#### Oxyde



Dans l'action du sodium sur la soude  $\text{NaOH}$ , on obtient un oxyde  $\text{Na}^2\text{O}$  avec départ d'hydrogène :



c'est une masse très avide d'eau qui, en se dissolvant, redonne de la soude  $\text{NaOH}$ .

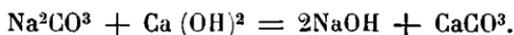
#### Peroxyde

L'oxyde important est le peroxyde ou bioxyde  $\text{Na}^2\text{O}^2$  (l'analogue de  $\text{H}^2\text{O}^2$ ) ; on l'obtient en brûlant du sodium dans un courant d'air sec ; il sert comme oxydant en chimie organique, et, mélangé à un sel de magnésium, il est employé dans le blanchiment des tissus de soie et de laine.

## Soude caustique

## NaOH

On prépare cette base importante en décomposant le carbonate de soude par la chaux. On dissout le carbonate (1 partie pour 12 parties d'eau) dans des bassines de cuivre ou d'argent, on ajoute un lait de chaux et on fait bouillir jusqu'à ce qu'un essai ne trouble plus par l'eau de chaux ; puis on laisse reposer, on décante la solution claire et on l'évapore dans un creuset d'argent. Toute l'eau s'en va d'abord, finalement il reste la soude fondue NaOH ; on la coule sur une plaque d'argent, puis on la concasse et on l'enferme dans des flacons secs et bien bouchés :



Le produit ainsi préparé, dit *soude à la chaux*, renferme toutes les impuretés solubles du carbonate et de la chaux, et particulièrement du chlorure de sodium, de la chaux et du carbonate de soude. On se débarrasse de la majeure partie des impuretés en dissolvant la soude dans l'alcool fort ; après décantation on distille l'alcool ; puis, on achève comme pour la solution aqueuse. Cette soude, plus pure, se nomme la *soude à l'alcool*.

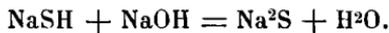
La soude est une masse blanche dure, attirant l'acide carbonique et l'humidité de l'air, sans tomber tout à fait en déliquescence, par suite de la couche blanche de carbonate efflorescent qui se forme tout autour. Elle est soluble dans la moitié de son poids d'eau : une solution à 50 0/0 possède la densité 1,530 à 15°. Cette solution s'appelle *lessive de soude*. C'est une base puissante, très caustique, dissolvant les tissus animaux. On l'emploie surtout dans la fabrication des savons durs.

**Sulfures**

On connaît principalement le sulfhydrate NaSH (analogue de NaOH) et le sulfure Na<sup>2</sup>S (correspondant à Na<sup>2</sup>O). Le premier s'obtient en faisant passer un courant de H<sup>2</sup>S à refus dans une lessive de soude :



Cristaux déliquescents donnant une solution incolore. En ajoutant à la liqueur précédente une lessive de soude égale à celle employée, et faisant évaporer, on obtient des cristaux de Na<sup>2</sup>S :



Ces deux sulfures sont employés dans la préparation des eaux sulfureuses artificielles.

**Chlorure**

On le trouve dans les eaux de la mer, qui en renferment de 27 à 29 grammes par litre, et dans les mines de sel gemme. On l'extrait de la mer dans les contrées chaudes, en été, en évaporant les eaux dans de grands bassins, dits *marais salants* (fig. 36). Les eaux déposent d'abord leur chaux, sous forme de gypse, entre 18 et 25° B. puis de 25 à 30° B. le sel marin. On met le sel en tas et on le lave à l'eau pure en petite quantité (ou à l'eau de pluie) ; on enlève ainsi les dernières *eaux mères* et les dernières traces de chlorure de magnésium, qui rendrait le sel déliquescent. Il est alors prêt à la consommation.

Les mines de sel gemme sont exploitées directement. Quand elles sont d'importance peu considérable, on y envoie de l'eau par des trous de forage ; lorsqu'elle est saturée, on

l'extrait avec des pompes et on l'évapore dans des appareils spéciaux.

Le sel marin cristallise en cubes transparents s'assemblant

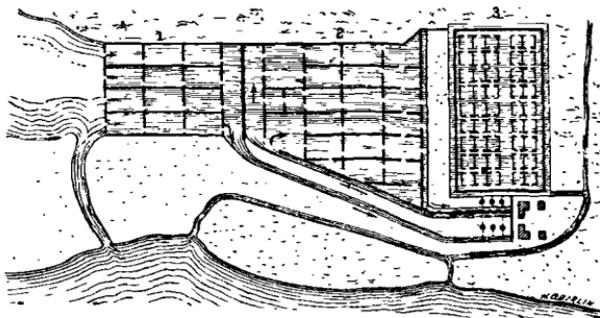


FIG. 36. — Marais salants.

souvent en pyramides quadrangulaires creuses, dites *trémies*.

Il fond à  $815^{\circ}$  et se volatilise au blanc; il n'est guère plus soluble à chaud qu'à froid : 100 parties d'eau en dissolvent 36 parties à  $0^{\circ}$ , 39 parties à  $100^{\circ}$ , si bien que la solution saturée renferme 26 0/0 de NaCl. Tout à fait pur, le sel marin n'est pas hygrométrique; s'il attire fréquemment l'humidité, cela tient à



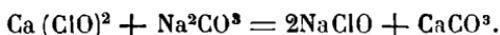
FIG. 37  
Trémie de sel marin.

ce qu'il renferme des sels de magnésie. Le sel marin est chimiquement anhydre; il retient de minimes quantités d'eau, enclavée dans ses cristaux, de l'eau dite d'*interposition*; c'est elle qui le fait décrépiter quand on le projette sur des charbons ardents.

**Usages du sel marin.** — En chimie, le sel marin sert principalement à la fabrication du carbonate de soude et de l'acide chlorhydrique; on en consomme de grandes quantités dans l'économie domestique, et pour la conservation du bois, de la viande, des aliments, etc.

**Hypochlorite**

Ce corps se trouve à l'état dissous dans l'eau de *Labarraque*, qui s'obtient par la double décomposition entre le chlorure de chaux dissous (hypochlorite de calcium) et le carbonate de soude :



L'eau de *Labarraque* remplace ordinairement l'eau de *Javel*, qui est constituée par de l'hypochlorite de potasse ; elle sert au blanchissage du linge et comme décolorant, désinfectant et antiseptique.

**Bromure**

En saturant la soude avec du brome, à froid, on obtient d'abord l'hypobromite :



le liquide chauffé à l'ébullition se transforme en une solution d'un mélange de bromure et de bromate :



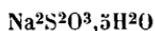
enfin, en évaporant et calcinant le résidu, on obtient le bromure :



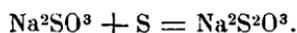
Cristaux solubles dans l'eau et dans l'alcool, qu'en médecine on tend à préférer au sel de potassium ; il doit être absolument exempt de bromate.

**Iodure**

Même préparation que pour le bromure. Cristaux déliquescents; l'eau en dissout 173 fois son poids à la température ordinaire; il est aussi soluble dans l'alcool; à l'air il se décompose lentement en iode et carbonate de soude. Employé, dans certains cas en médecine, à la place de KI.

**Hyposulfite**

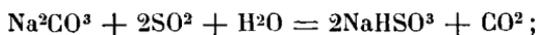
S'obtient en faisant bouillir la solution de sulfite neutre avec du soufre en fleurs; on filtre, on évapore; l'hyposulfite cristallise par refroidissement :



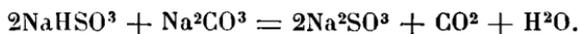
Ce sel dissout facilement les chlorures, bromures et iodures d'argent; il est utilisé pour cette raison en photographie (voir l'action des acides, p. 86).

**Sulfites**

Nous en avons déjà parlé à propos du gaz sulfureux; en faisant passer un courant de gaz sulfureux dans le carbonate de soude, à refus, on obtient une solution de bisulfite :



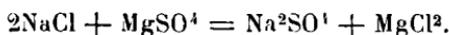
puis, en ajoutant une solution de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  égale à la première, il se forme le sulfite neutre :



Ces sels sont des antiputrides et des antifermentescibles; on les a utilisés pour la conservation des cadavres.

**Sulfate neutre. — Sel de Glauber**

Il se trouve dans beaucoup d'eaux minérales, dans les eaux mères des marais salants, où il se précipite pendant la saison froide et même pendant la nuit :



Dans l'industrie, sa préparation fait partie du cycle de réactions qui aboutissent à la production du carbonate de soude, par le procédé Leblanc. Depuis que ce procédé est en partie remplacé par celui à l'ammoniaque, le sulfate de soude est un produit secondaire de la préparation de l'acide chlorhydrique :



Il cristallise à la température ordinaire en gros prismes renfermant  $10\text{H}^2\text{O}$  ; la quantité d'eau de cristallisation dépend de la température d'évaporation (p. 181). Le sel a un maximum de solubilité à  $33^\circ$  ; à cette température, 1 partie d'eau dissout  $3^{\text{part}},27$  de sel, et à  $100^\circ$  seulement  $2^{\text{part}},38$ . — Le sulfate de soude présente à un haut degré le phénomène de la sursaturation. — *Le sel anhydre fond à  $863^\circ$ .*

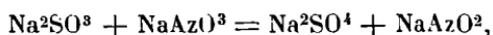
Il sert dans la fabrication du carbonate de soude, dans celle du verre, et il est employé en médecine comme purgatif.

**Bisulfate ou sulfate acide**

S'obtient par l'union directe du sulfate neutre et de l'acide sulfurique ou dans l'action de l'acide sulfurique sur le sel marin, à molécules égales. Corps cristallisé qui perd de l'acide sulfurique quand on le chauffe au rouge et redonne le sel neutre  $\text{Na}^2\text{SO}^4$ .

**Azotite**

Nous avons déjà indiqué la préparation et les propriétés des azotites (p. 114) ; dans l'industrie, on désoxyde encore l'azotate en le chauffant avec  $\text{As}^2\text{O}^3$  ou  $\text{Cr}^2\text{O}^3$  et de la soude ; ou bien, on le fond avec du sulfite de soude :



et on extrait le nitrite avec de l'alcool à 90°. La solution de nitrite est alcaline, elle absorbe peu à peu l'oxygène de l'air.

**Azotate de soude ou nitre du Chili**

Se trouve en grande quantité au Chili et au Pérou, mélangé d'un peu de chlorure et d'iodate. Aussi les eaux mères servent-elles pour l'extraction de l'iode.  $\text{NaAzO}^3$  attire l'humidité et ne peut servir pour la fabrication de la poudre ; on l'emploie principalement comme engrais et pour transformer  $\text{KCl}$  en  $\text{KAzO}^3$ .

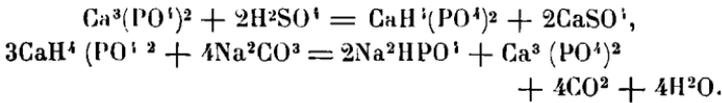
**Phosphates**

Nous avons vu (p. 132) que les phosphates alcalins tertiaires n'existent qu'à l'état solide ; le sel de soude  $\text{Na}^3\text{PO}^4, 12\text{H}^2\text{O}$  est décomposé par l'acide carbonique de l'air, et dans l'eau on a la réaction :

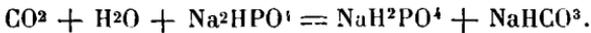


Le phosphate ordinaire  $\text{Na}^2\text{HPO}^4, 12\text{H}^2\text{O}$  est le sel disodique que l'on prépare industriellement en traitant les cendres d'os (p. 120) par de l'acide sulfurique à 50 0/0 ; on décante le

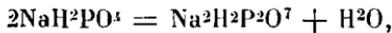
phosphate acide soluble, on le neutralise par le carbonate de soude ; puis on filtre et on évapore :



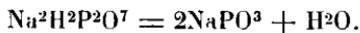
Le phosphate disodique cristallise en gros prismes qui s'effleurissent à l'air en donnant  $\text{Na}^2\text{HPO}^4, 7\text{H}^2\text{O}$  ; la solution de ce sel est faiblement alcaline ; l'acide carbonique de l'air ne l'altère pas, mais avec un courant de ce gaz on a en solution :



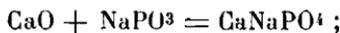
En fondant il perd de l'eau et vers  $300^\circ$  se transforme en *pyrophosphate*  $\text{Na}^4\text{P}^2\text{O}^7, 10\text{H}^2\text{O}$ , que l'acide azotique transforme en *sel primaire*  $\text{NaH}^2\text{P}^2\text{O}^7, \text{H}^2\text{O}$ . Ce dernier sel possède une réaction acide, perd à  $100^\circ$  son eau de cristallisation et se convertit à  $200^\circ$  en pyrophosphate disodique :



et à  $240^\circ$  on obtient le *métaphosphate* :



Le métaphosphate de soude prend aussi naissance dans la calcination du *sel de phosphore* ; ce sel a pour formule  $\text{AzH}^1, \text{NaHPO}^4$  et sert à faire les perles dites au *sel de phosphore* en le fondant au chalumeau avec certains oxydes métalliques, on obtient les sels correspondants de l'acide orthophosphorique :



ces sels doubles sont caractéristiques de beaucoup d'oxydes.

**Arséniate de soude**

On chauffe au rouge dans un creuset de terre un mélange de 200 grammes de nitrate de soude et de 116 grammes d'acide arsénieux ; après refroidissement, on traite le résidu par l'eau ; puis, on verse dans la liqueur une solution de carbonate de soude jusqu'à ce que la réaction soit franchement alcaline ; on évapore ensuite, et on laisse cristalliser à une température comprise entre 15 et 20°. — La solution arsenicale de *Pearson* s'obtient en dissolvant 1 gramme d'arséniate de soude cristallisé dans 600 grammes d'eau distillée ; elle est ordonnée par gouttes en médecine, comme excitant de la nutrition.

**Borate**

On a vu (p. 155) que les sels dérivant de l'acide orthoborique  $\text{B}(\text{OH})^3$  et métaborique  $\text{HBO}^2$  sont très peu stables. Le sel de soude, stable et important, le *borax*  $\text{Na}^2\text{B}^4\text{O}^7, 10\text{H}^2\text{O}$ , dérive de l'acide tétraborique. On le prépare en fondant ensemble l'acide borique et le carbonate de soude ; la masse, reprise par l'eau, cristallise à 70° avec  $5\text{H}^2\text{O}$ , et à la température ordinaire avec  $10\text{H}^2\text{O}$ . Le borax fondu  $\text{Na}^2\text{B}^4\text{O}^7$  est susceptible de dissoudre beaucoup d'oxydes métalliques, en formant avec eux des verres transparents (*perles au borax*) ; la couleur de ces perles est ordinairement caractéristique du métal.

Le borax est employé dans la fabrication du strass ; il entre dans la composition des couvertes émaillées ; dans l'orfèvrerie il sert pour souder les métaux en dissolvant la couche d'oxyde qui empêcherait l'adhérence. — Le borax est un antiseptique, les médecins l'emploient en insufflations et en dissolution, dans les affections de la gorge et des diverses muqueuses.

**Carbonate de soude**

Ce produit a une extrême importance dans l'industrie. On le trouve dans certaines régions où il s'effleurit sur le sol (Hongrie, Égypte), ainsi que dans plusieurs lacs des États-Unis. Il est contenu dans les cendres de beaucoup de plantes marines (algues, varechs). Jadis on l'extrayait de ces cendres. A ce procédé primitif s'est substitué celui de Leblanc, qui date du commencement du siècle.

Le sulfate de soude sec est mélangé de charbon et de craie, puis chauffé dans des fours à réverbère ; le sulfate est d'abord réduit par le charbon :

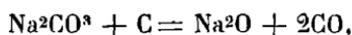


Le sulfure produit agit ensuite sur la craie et forme du sulfure de calcium et du carbonate de soude :



Une partie de la craie est aussi décomposée en CaO et CO que l'on voit brûler, ce qui indique la fin de la réaction. Les produits principaux sont donc  $\text{Na}^2\text{CO}^3$ , CaS et CaO. On laisse refroidir la masse et on la traite par l'eau, le carbonate se dissout, le sulfure de calcium se précipite sous forme d'oxysulfure  $2\text{CaS}, \text{CaO}$ .

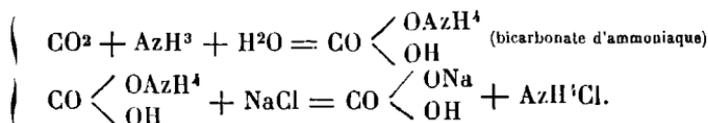
En évaporant la solution et calcinant, on obtient le carbonate plus ou moins mêlé de soude caustique, provenant soit de l'action du charbon :



soit de la réaction de la chaux sur la dissolution. — Pour avoir le carbonate pur, on le fait cristalliser dans l'eau ; il se forme de grands cristaux  $\text{Na}^2\text{CO}^3, 10\text{H}^2\text{O}$ .

Le procédé Leblanc a été presque détrôné par le procédé

dit à l'*ammoniaque*. — On part d'une dissolution de sel marin saturée d'ammoniaque, et on la traite par du gaz carbonique sous une faible pression, il se forme du bicarbonate de soude peu soluble :



On enlève le bicarbonate précipité et on le décompose dans des torrificateurs :



quant à  $\text{AzH}^3\text{Cl}$ , qui reste dans les eaux mères, il est décomposé par la chaux (provenant de  $\text{CaCO}^3$ ), et l'ammoniaque régénérée sert à saturer une nouvelle solution de sel. Le gaz carbonique provenant des fours à chaux et des torrificateurs est employé à la carbonatation, de sorte qu'en dernière analyse, c'est le sel marin qui fournit le sodium, et la craie l'acide carbonique ; le résidu de l'opération est le chlorure de calcium et, théoriquement, l'ammoniaque sert indéfiniment (de même que l'acide nitrique dans les chambres de plomb).

Ce procédé a été difficile à mettre en pratique, il fonctionne actuellement à merveille, et l'ancien procédé ne doit son existence, assez précaire, du reste, qu'aux produits secondaires ( $\text{HCl}$ , extraction du soufre des résidus  $\text{CaO}$ ,  $2\text{CaS}$ ).

Le carbonate de soude renferme ordinairement 10 molécules d'eau de cristallisation (*cristaux de soude*), il s'effleurit à l'air. Quand on le chauffe, il commence par fondre vers  $50^\circ$  dans son eau de cristallisation ; puis, ayant perdu les 10 molécules vers  $100^\circ$ , il redevient solide et ne subit la fusion ignée qu'à  $849^\circ$ . A la température ordinaire, l'eau dissout  $\frac{1}{5}$  de son poids de sel anhydre ; la solubilité présente un maximum à  $38^\circ$ , correspondant à 52 parties de sel pour 100 parties d'eau.

Le carbonate de soude possède une réaction fortement alcaline, les acides en chassent le gaz carbonique avec effervescence.

Le carbonate de soude a de nombreux emplois en chimie (savonnerie, neutralisation, etc.) ; en médecine, il est prescrit en bains.

**Bicarbonate de soude. — Sel de Vichy**



S'obtient directement dans le procédé à l'ammoniaque et se prépare d'habitude en traitant le carbonate neutre humide par  $\text{CO}_2$ . L'eau n'en dissout qu'environ 1/10 de son poids et l'abandonne anhydre. Il possède une saveur un peu alcaline et salée. C'est l'agent principal de la médication alcaline, on l'emploie pour faire disparaître l'acidité des sécrétions (de l'urine, par exemple), et dans les digestions trop acides. L'eau de Vichy en contient jusqu'à 6 et 7 gr. par litre.

**Silicate de soude (verre soluble)**

Préparé en fondant du sable quartzéux avec du carbonate de soude :



Il sert à enduire les pierres, les monuments ; il se forme peu à peu des silicates de chaux très durs qui servent de couches protectrices. (Voir *Silicate de potasse*).

Les sels de soude, dans l'immense majorité, sont solubles dans l'eau, ils se volatilisent un peu dans la flamme d'un bec de Bunsen qu'ils colorent en jaune intense.

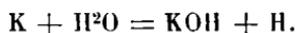
**POTASSIUM**



Le potassium a été découvert par électrolyse de la potasse (Davy). On le prépare de la même manière que le sodium, en

réduisant la potasse KOH, ou le carbonate  $K_2CO_3$ , au rouge par le charbon ou le carbure de fer.

Le potassium est un métal blanc, mou, fondant à  $62^{\circ},5$ , plus oxydable et plus difficile à manier que le sodium ; jouissant, du reste, des mêmes propriétés, sauf qu'elles sont plus énergiques. Ainsi, quand on le jette dans l'eau, la réaction est telle qu'il s'enflamme, ainsi que l'hydrogène formé, et elle se termine toujours par une explosion :



Hydrure de potassium



Le potassium se combine à l'hydrogène vers  $300^{\circ}$ , comme le sodium ; l'hydrure  $K^2H$  se dissocie à partir de  $400^{\circ}$ .

Oxyde



En brûlant dans l'oxygène sec, le potassium fournit l'oxyde  $K^2O$ , masse blanche qui se dissout dans l'eau en se transformant en potasse KOH.

Potasse



On obtient la potasse caustique en suivant la même marche et en prenant les mêmes précautions que pour la soude. Actuellement, on en prépare de grandes quantités par électrolyse d'une solution de chlorure de potassium KCl. Le potassium, mis en liberté à la cathode, fournit de la potasse en décomposant l'eau, et le chlore se dégage à l'anode. La difficulté consiste à trouver des diaphragmes qui empêchent la combinaison des produits dans la cuve électrolytique sans arrêter le passage du courant. On y arrive en prenant du parchemin végétal et en ajoutant du côté de l'anode environ 2 0/0 de

chlorure de calcium ou de magnésium, le liquide du côté de la cathode étant constitué par une lessive alcaline; il se forme bientôt à la surface du parchemin un dépôt adhérent d'oxychlorure de Ca et Mg; le diaphragme échappe ainsi à l'action corrosive des ions, et il suffit de renouveler les sels calcaires de temps à autre. — Quant au chlore de l'anode, on le convertit en chlorate de potasse.

On peut purifier la potasse, comme nous l'avons vu faire pour la soude, en la dissolvant dans l'alcool; on a ainsi *la potasse à l'alcool*.

La potasse KOH est une masse blanche fusible vers le rouge, volatile sans décomposition à plus haute température. Elle se liquéfie à l'air en absorbant l'eau et l'acide carbonique ( $K_2CO_3$  est déliquescent), elle peut attirer jusqu'à 56 0/0 de son poids d'humidité. La potasse se dissout dans la moitié de son poids d'eau; la solution de potasse dite *lessive de potasse* est la liqueur basique par excellence.

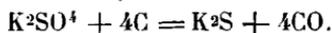
La lessive à 50 0/0 a une densité égale à 1,514 à 15°.

Elle est très caustique, attaque vivement les tissus et les matières organiques; on ne peut la filtrer à travers le papier.

Les médecins emploient la potasse pour poser des cautères; comme elle est déliquescente, on préfère généralement la *poudre de Vienne*, mélanges à parties égales de potasse caustique et de chaux vive. Dans l'industrie, la potasse sert surtout à la fabrication des savons mous.

#### Sulfures de potassium

On les prépare comme les sels de sodium correspondants, ou bien en réduisant les sulfates par le charbon :



La solution de ces sulfures sert à précipiter les sulfures métalliques.

Le *foie de soufre* s'obtient en fondant ensemble 1 partie de

soufre sublimé et 2 parties de carbonate de potasse ; on concasse le produit refroidi et on le conserve dans des pots en grès vernissés, bien bouchés. Ce sont des plaques de couleur hépatique, répandant à l'air humide l'odeur d' $\text{H}_2\text{S}$ , d'une saveur caustique et sulfureuse ; ce produit soluble dans l'eau est formé d'un mélange de polysulfure de potassium et de sulfate, il sert à la préparation des bains sulfureux (Barèges artificiels). On lui préfère le *foie de soufre sodique* préparé de la même manière en partant du carbonate de soude.

### SELS DE POTASSE

Les sels de potasse proviennent : 1° des gisements salins parmi lesquels il faut citer ceux de Stassfurth et qui renferment principalement du chlorure pur,  $\text{KCl}$ , ou de la *carnalite*  $\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ; 2° des végétaux qui croissent à l'intérieur des terres ; ils accumulent les sels de potasse dans leurs organes ; quand on les calcine, on trouve le potassium dans leurs cendres sous la forme de carbonate ; 3° de feldspaths et autres minéraux potassiques ; ils sont entraînés par les eaux, dissous ou désagrégés ; ce sont eux qui, répandus sur les sols arables, constituent la réserve de potasse où vont puiser les plantes.

#### Chlorure

##### $\text{KCl}$

Il provient presque uniquement des mines de Stassfurth ; on traite le minerai par l'eau froide qui enlève  $\text{MgCl}_2$  et laisse  $\text{KCl}$  que l'on purifie par une nouvelle cristallisation. Ce composé est anhydre, il fond à  $800^\circ$ . Il sert à la préparation de l'azotate et du carbonate. Nous avons vu que l'électrolyse de ses solutions fournit de la potasse et du chlore. L'agriculture le prend comme engrais.

## Hypochlorite



Produit de l'action du chlore à froid sur la solution étendue de potasse ou de carbonate :



La dissolution de ce sel, qu'on ne connaît pas à l'état solide, est l'eau de Javel. En faisant bouillir la liqueur, on la décompose en chlorate :



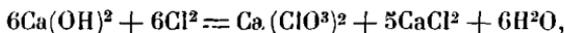
## Chlorate de potasse



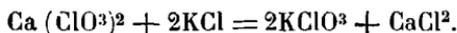
Un courant de chlore agissant à chaud sur une solution de potasse la convertit en un mélange de chlorate et de chlorure :



Dans l'industrie, on prépare ce composé avec le chlore et la potasse qui résultent de l'électrolyse du chlorure de potassium. Ou bien, on commence par préparer une solution de chlorate de chaux ou de magnésie (action du chlore, à chaud, sur un lait de chaux ou de magnésie) :

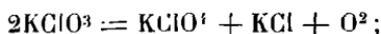


cette solution traitée par KCl subit la double décomposition :



Le chlorate de potasse se précipite pendant le refroidissement de la liqueur ; 100 parties d'eau n'en dissolvant guère que 6 parties.

Il forme des cristaux inaltérables à l'air, d'une saveur fraîche et légèrement acerbe, fusant sur les charbons ardents dont ils activent fortement la combustion. Il fond à 370°; à une température plus élevée, il se décompose d'abord en oxygène et *perchlorate*:



puis le perchlorate se décompose à son tour :



Le chlorate de potasse est un oxydant énergique; mélangé au soufre et à certains sulfures, il détone quand on le chauffe ou sous l'action du choc.

Il sert dans la fabrication des allumettes suédoises, des poudres explosives; en médecine, on le prend à l'intérieur ou en gargarismes.

#### Bromure

##### KBr

On le fabrique en dissolvant peu à peu le brome dans la potasse, évaporant à siccité, puis fondant pour convertir le bromate en bromure — ou bien, par double décomposition du bromure ferreux  $\text{FeBr}_2$  fraîchement préparé et du carbonate de potasse. Cubes incolores d'une saveur à la fois salée et piquante. Il décrépite au feu et fond sans décomposition à 722°. Très soluble dans l'eau. On le prescrit comme sédatif du système nerveux. Il doit être tout à fait exempt de bromate.

#### Iodure

##### KI

On le prépare directement, comme le bromure, — ou bien en faisant bouillir dans l'eau de l'iode et de la limaille de fer,

puis décomposant l'iodure ferreux par le carbonate de potasse :



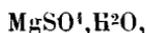
Cristaux en trémies cubiques, incolores, inaltérables dans l'air sec, d'une saveur salée, piquante et désagréable. KI se dissout dans 0<sup>part</sup>,8 d'eau froide et dans 18 parties d'alcool à 90°. La solution dissout l'iode facilement et en grande quantité.

KI est un médicament précieux qui est rapidement absorbé et passe très vite dans les urines. Il doit être exempt d'iodate ; pour trouver cette impureté, on dissout dans l'alcool qui laisse l'iodate insoluble ; on reprend le résidu par l'eau, on ajoute un peu d'acide sulfurique et d'empois d'amidon ; s'il y a de l'iodate l'empois bleuit.

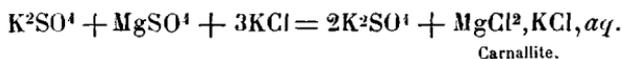
#### Sulfate. — Sel de Duobus



Se prépare en partant de la kiesérite de Stassfurth,



que l'on traite à chaud par KCl ; on obtient d'abord de la schönite  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  qui cristallise ; on décompose ensuite ce produit par KCl en le chauffant sous pression :



Carnallite.

Le sulfate, bien moins soluble que la carnallite, se précipite. — Cristaux durs, anhydres, inaltérables à l'air, d'une saveur amère. Employé quelquefois comme purgatif.

**Azotite**

Se produit dans les mêmes conditions que le sel de soude. Cristaux incolores, microscopiques, retenant  $1/2$  molécule d'eau (la formule est, par suite,  $2\text{KAzO}^2 + \text{H}^2\text{O}$ ) ; très soluble dans l'eau, sert en chimie organique, comme source de vapeurs nitreuses ; on préfère souvent le sel de soude.

**Nitrate. - Nitre (salpêtre)**

On rencontre des efflorescences de ce sel en Égypte et dans les Indes, il se forme partout où l'on abandonne à l'air des matières organiques azotées en présence de carbonate de potasse (cendres), à la condition qu'il puisse se développer en même temps un ferment spécial, dit *ferment nitrique*, agent de la transformation de l'azote organique en azote nitrique.

On retirait jadis le nitrate de potasse des *nitrières* artificielles, mélange de fumier, de déchets animaux, de cendres et de chaux, dont on faisait des tas assez meubles et qu'on abandonnait pendant deux ou trois ans. Puis, on lessivait ces matériaux et on traitait par  $\text{K}^2\text{CO}^3$  pour transformer le nitrate de chaux en nitrate de potasse, on enlevait le précipité de carbonate de chaux et on concentrait la solution.

Actuellement, presque tout le salpêtre est fabriqué en partant du nitrate de soude du Chili  $\text{NaAzO}^3$ , par double décomposition avec le chlorure de potassium  $\text{KCl}$ . On sature à chaud des solutions de  $\text{NaAzO}^3$  et de  $\text{KCl}$ , on les mélange et on fait bouillir ; le sel marin, moins soluble dans l'eau que le salpêtre, se précipite en grande partie. On décante et on laisse refroidir ;  $\text{KAzO}^3$ , peu soluble à froid, cristallise, le reste du sel marin demeurant en dissolution par suite de sa solubilité constante.

L'azotate de potasse cristallise anhydre, il est bien plus soluble dans l'eau bouillante qu'à froid (à 0°, 13 parties ; à 100°, 244 parties pour 100 parties d'eau), il possède une saveur fraîche, piquante. Il fond à 338° et se décompose ensuite en oxygène et nitrite  $\text{KAzO}^2$ . Sert en médecine comme diurétique.

Le salpêtre sert surtout à la fabrication de la *poudre* ordinaire qui est un mélange grenu de soufre, de charbon et de salpêtre. Les quantités relatives de ces trois corps sont un peu différentes, suivant les espèces de poudre. La poudre renferme, en général, 75 0/0  $\text{KAzO}^3$ , 12 0/0 S et 13 0/0 C, ce qui correspond sensiblement à la composition atomique :



La combustion de la poudre est accompagnée de la réaction suivante :



Il se produit un volume gazeux (azote et gaz carbonique) environ 1.000 fois plus grand que le volume de la poudre employée.

#### Arsénite de potasse (liqueur de Fowler)

On introduit dans un ballon en verre le mélange de 1 gramme d'anhydride arsénieux  $\text{As}^2\text{O}^3$ , 1 gramme  $\text{K}^2\text{CO}^3$  et 95 grammes d'eau. On fait bouillir jusqu'à dissolution complète ; on ajoute après refroidissement une quantité d'eau suffisante pour obtenir exactement 100 grammes de liquide.

La liqueur de Fowler, employée en médecine, contient 1/100 de son poids d'anhydride arsénieux à l'état d'arsénite de potasse  $\text{KAsO}^2$ .

## Carbonate de potasse



C'est l'élément principal des cendres des plantes terrestres; les plantes puisent le potassium dans le sol et le fixent sous la forme de sels organiques; en les brûlant, on détruit ces sels qui se transforment en carbonates (les cendres de vignes renferment de 5 à 6 0/0 de  $K^2CO^3$ ). En traitant les cendres par l'eau bouillante, filtrant et évaporant à sec, on obtient un résidu dit *potasse brute*, ou d'Amérique, ou de Russie, qui renferme environ 70 0/0 de carbonate. — Notons que les eaux de lavage de la laine des moutons (le suint) renferment de notables quantités de potasse. Il en est de même des résidus de distillation des sirops de sucre de betteraves (salins de betteraves).

En reprenant la potasse brute par un peu d'eau, on dissout facilement le carbonate, très soluble, et il suffit de le faire cristalliser.

Jadis, on extrayait ainsi des cendres de grandes quantités de carbonate de potasse; presque tout le carbonate du marché est produit actuellement avec le chlorure de potassium des gisements de Stassfurth; on transforme ce corps en carbonate par le procédé Leblanc que nous avons décrit à propos du carbonate de soude. — Pour avoir un carbonate tout à fait pur, il suffit de calciner un sel organique de potasse, par exemple le tartrate ou le bioxalate.

Le carbonate de potasse est un produit blanc, déliquescent, fondant à 879°, volatil à une température plus élevée. Il possède un goût caustique et une réaction alcaline. Un courant de  $CO^2$  le transforme en bicarbonate,  $KHCO^3$ , bien plus soluble que le sel de soude correspondant. — Le carbonate de potasse est employé dans la fabrication de certains verres (verre de Bohême, crown, flint, cristal), du prussiate et du chromate.

## Silicate

Le silicate de potasse ne peut être obtenu cristallisé et n'a

du reste pas de composition constante ; on l'obtient en fondant du sable (31 parties) et du carbonate de potasse (69 parties). La masse est soluble dans l'eau, après évaporation elle est vitreuse, puis devient opaque. Le silicate sert à enduire les pierres calcaires et les ciments que l'on veut rendre inaltérables à l'air humide ; il se forme peu à peu un revêtement de silicate de chaux, et le calcaire peut devenir assez dur pour rayer le marbre. — On en imprègne aussi des étoffes, des pièces de bois pour les rendre incombustibles (décors de théâtre) ; enfin, il sert à immobiliser certains appareils chirurgicaux ; on insolubilise la surface par un badigeonnage à l'alcool. — Ajoutons qu'on le remplace souvent par le silicate de soude dont le prix est moins élevé.

---

Les sels de potassium communiquent à la flamme non éclairante du bec Bunsen une coloration violette, qui est complètement masquée par la présence des sels de soude.

Certains milieux, tels que le verre au cobalt, la solution d'indigo ou de permanganate absorbent les radiations du sodium, et ne laissent voir que la coloration violette ou rouge violette du potassium.

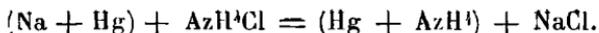
En ajoutant aux trois éléments étudiés (Li, Na, K,) le rubidium (poids atomique : 85,5) et le cæsium (poids atomique : 133), nous aurons le groupe complet des métaux alcalins qui forment une famille naturelle comparable à celle des halogènes.

Ce sont des métaux monovalents caractérisés principalement par la propriété de former des bases très puissantes, et ce caractère basique s'accroît à mesure que croît le poids atomique ; aussi sous le rapport de la basicité le rubidium et le cæsium l'emportent encore sur le potassium. Nous avons fait remarquer que le lithium, qui se trouve en tête de la série, se distingue en plusieurs points des autres métaux alcalins, et ressemble déjà aux alcalino-terreux.

## AMMONIUM



Nous avons vu (page 108) que le gaz ammoniac  $\text{AzH}^3$  est susceptible de s'unir directement aux acides pour former des combinaisons salines, tout à fait semblables aux sels de potassium (souvent isomorphes de ces composés). Le groupement monovalent  $\text{AzH}^4$  qui dans ces corps joue le rôle d'un métal, s'appelle *ammonium*, d'où le nom de sels d'ammonium donné aux combinaisons de l'ammoniaque. Le caractère métallique du groupement  $\text{AzH}^4$  est démontré par l'existence de l'amalgame d'ammonium qui, par son aspect extérieur, est tout à fait semblable aux amalgames de K et de Na. On obtient cet amalgame en soumettant à l'électrolyse le chlorure  $\text{AzH}^4\text{Cl}$ , en présence du mercure, l'anode étant au contact du sel humide, la cathode plongeant dans le mercure d'une cavité creusée dans le morceau de chlorhydrate. — Le même amalgame se forme quand on traite l'amalgame de sodium par une solution concentrée de sel ammoniac :



C'est une masse volumineuse, d'aspect métallique, très instable, qui se décompose rapidement en mercure, gaz ammoniac et hydrogène.

Nous savons que l'ammoniaque dissoute forme une solution très alcaline, de laquelle la chaleur chasse tout le gaz  $\text{AzH}^3$ . Nous devons cependant admettre l'existence d'un hydrate



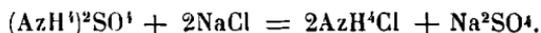
(analogue à KOH), car la solution conduit l'électricité ; elle ne la conduirait pas si elle n'était pas de nature saline.

## SELS AMMONIACAUX

Chlorure (Sel ammoniac)



Ce corps se trouve dans la suie qui résulte de la combustion des fientes de chameau. On l'obtient dans l'industrie en saturant par l'acide chlorhydrique les eaux ammoniacales provenant de la distillation de la houille et des os. — Dans les fabriques d'engrais, on sature par l'acide sulfurique les parties volatiles de la distillation des eaux vannes (produites par la fermentation spontanée des urines), puis on chauffe le sulfate cristallisé avec du sel marin :



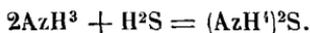
Le sel ammoniac se purifie par sublimation ; il se volatilise sans fondre vers 350°, et se *dissocie* en  $\text{AzH}^3 + \text{HCl}$ , gaz qui se recombinent par refroidissement. Il se dissout dans 2 à 3 parties d'eau froide et 1 partie d'eau bouillante. Une longue ébullition le décompose un peu, avec départ de  $\text{AzH}^3$  volatil. Les oxydes des métaux ordinaires le détruisent à chaud :



de là, son emploi dans l'étamage et la soudure des métaux ; il débarrasse la surface des oxydes. Prescrit en médecine pour favoriser les sécrétions des muqueuses (bronchites).

## Sulfures d'ammonium

Le monosulfure  $(\text{AzH}^1)^2\text{S}$  se produit par l'union directe des gaz  $\text{AzH}^3$  et  $\text{H}^2\text{S}$  secs à  $-48^\circ$  :



Cristaux blancs qui se dissocient vers 20°, d'abord en  $\text{AzH}^1\text{SH} + \text{AzH}^1$ , puis en  $2\text{AzH}^3 + \text{H}^2\text{S}$ .

Le sulfhydrate  $AzH^4SH$  se sépare sous la forme de cristaux, quand on fait passer un courant de  $H^2S$  dans une solution alcoolique de gaz ammoniac.

Si l'on sature de gaz sulfhydrique la solution aqueuse d'ammoniaque, on obtient d'abord une solution incolore qui jaunit peu à peu par suite de la formation du *polysulfure*  $(AzH^4)^2S^n$ . — Ce polysulfure se prépare, du reste facilement, en dissolvant du soufre dans la liqueur incolore de sulfhydrate.

Dans les laboratoires on a recours fréquemment aux deux liqueurs pour précipiter un grand nombre de métaux à l'état de sulfures.

#### Sulfate



Nous avons vu sa préparation à propos du chlorhydrate. Cristaux transparents isomorphes du sulfate de potasse.

#### Nitrate



On peut l'obtenir en neutralisant l'ammoniaque ou le carbonate par l'acide nitrique ou par double décomposition, par exemple, entre le sulfate précédent et le nitrate de potasse. Cristaux blancs, de saveur amère. Sert d'habitude à la préparation du protoxyde d'azote  $Az^2O$ .

#### Phosphates

Le principal est le *sel de phosphore* ou phosphate ammoniac-sodique,  $AzH^4.Na.H.PO^4$ , obtenu par cristallisation d'un mélange de phosphate disodique et de sel ammoniac :

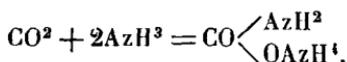


En fondant, il se décompose en métaphosphate de soude

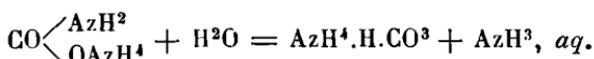
qui dissout les oxydes dans les perles au sel de phosphore (voir p. 197).

### Carbonates

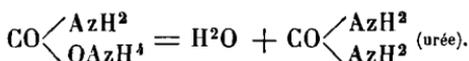
Le gaz ammoniac se combine au gaz carbonique sec pour former le *carbamate d'ammonium* :



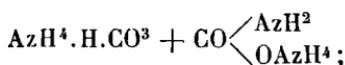
masse blanche qui, au sein de l'eau chaude, se transforme en bicarbonate :



Chauffé sous pression, le produit se transforme en urée :



Si l'on chauffe un mélange de chlorhydrate ou de sulfate d'ammonium avec de la craie, il se sublime une masse blanche, translucide, à odeur ammoniacale, ayant pour formule  $(\text{AzH}^3)^3(\text{CO}^2)^2, \text{H}^2\text{O}$ , c'est le *sesquicarbonat*, combinaison de bicarbonate et de carbamate :



c'est le carbonate ordinaire des pharmaciens et du commerce. A l'air il perd de l'acide carbonique et se convertit en une poudre blanche de *bicarbonat*



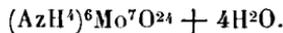
qui sert d'intermédiaire dans la préparation de la soude à l'ammoniaque.

Ce corps, assez peu soluble, perd peu à peu la moitié de son  $\text{CO}_2$ , *en solution aqueuse*, et forme le *carbonate secondaire*  $(\text{AzH}^4)^2\text{CO}^3$ . Ce dernier se produit encore, quand on fait passer un courant de gaz  $\text{AzH}^3$  dans une solution concentrée de sesquicarbonate. A l'air, il n'est pas stable, il perd de l'ammoniaque et se change en bicarbonate.

Le carbonate d'ammonium sec sert aux pâtisseries pour faire lever leurs pâtes. La solution est quelquefois employée en médecine comme antispasmodique.

#### Molybdate d'ammoniaque

Ce sel qui sert souvent de réactif, s'obtient en faisant évaporer une solution d'acide molybdique  $\text{MoO}^3$  dans l'ammoniaque et possède une formule complexe :



Le réactif molybdique est une solution de ce *sel additionnée d'acide nitrique*, cette solution laisse quelquefois déposer des cristaux blancs ou jaunes de  $\text{MoO}^3$ , *aq.* — Avec l'acide phosphorique et les phosphates solubles, elle donne un précipité jaune de phosphomolybdate d'ammonium qui, séché à  $130-150^\circ$ , répond à la formule  $(\text{AzH}^4)^3\text{PO}^4, 12\text{MoO}^3$  ; ce composé caractéristique est insoluble dans l'eau et les acides étendus, soluble dans l'ammoniaque.

#### Acidimétrie. — Alcalimétrie

L'acidimétrie et l'alcalimétrie ont pour but de déterminer les quantités d'acides ou d'alcalis *libres* qui existent soit dans un poids donné de substance solide, soit dans un volume donné d'une dissolution, mélangés ou non à d'autres produits *neutres*.

Ce genre d'analyse très rapide repose sur l'emploi de *liqueurs titrées* et de *réactifs indicateurs*. Les indicateurs sont des substances organiques de nature *faiblement acide* ou *basique* et qui, à l'état libre, ont une autre couleur que lorsqu'ils

sont combinés sous la forme de sels. Nous citerons parmi eux les trois indicateurs suivants (de nature acide) : la teinture de *tourne-sol*, bleue en présence des bases (à l'état de combinaison), rouge en présence des acides (à l'état libre) ; — la *phénolphtaléine*, rouge en présence des bases, incolore en présence des acides ; — le *méthylorange* ou *hélianthine*, jaune en présence des bases, rouge en présence des acides forts.

Une très petite quantité d'acide ou de base en excès (une goutte) suffit pour déterminer le *virage* de l'indicateur.

Les liqueurs titrées sont des solutions aqueuses d'acides ou de bases en quantité connue. On exprime le *titre* d'une liqueur en indiquant combien 1 litre de la solution renferme de *molécules-grammes* (p. 52) d'acide ou de base. La liqueur est *normale* si une molécule-gramme est dissoute dans un litre, *demi-normale* si 1 molécule est dissoute dans 2 litres, etc. Ainsi la liqueur normale d'acide chlorhydrique contient 36<sup>gr</sup>,5 de HCl par litre ; — la liqueur normale de potasse renferme 56 grammes de KOH par litre. D'après l'équation :



on voit que 1 litre d'acide chlorhydrique normal *neutralise* 1 litre de potasse normale, c'est-à-dire que cet acide chlorhydrique correspond volume à volume à la potasse.

Si donc d'une burette (graduée en centimètres cubes et dixièmes de centimètre cube) on fait couler peu à peu de l'acide chlorhydrique normal dans une solution de potasse de titre inconnu, additionnée de quelques gouttes d'un indicateur, le virage aura lieu dès que toute la potasse sera combinée à l'acide, et de la quantité d'acide employé on déduira aussitôt celle de la potasse. — Par exemple, si nous avons utilisé 17<sup>cc</sup>,45 d'acide chlorhydrique normal, notre solution de potasse correspond à 17<sup>cc</sup>,45 de potasse normale, c'est-à-dire renfermera :

$$\cdot \quad \frac{17.45 \times 56}{1000} \quad 0^{\text{gr}},977 \text{ de KOH}$$

(1 litre ou 1.000 centimètres cubes de potasse normale renfermant 56 grammes de KOH). Si la solution alcaline était de la soude (NaOH = 40) et qu'on eût employé la même quantité d'acide chlorhydrique normal, la solution contiendrait

$$\frac{17,45 \times 40}{1000} = 0^{\text{gr}},698 \text{ de NaOH.}$$

Dans la pratique on préfère avoir recours à l'acide sulfurique dont les solutions sont plus fixes que celles d'acide chlorhydrique ; mais il faut bien remarquer que, l'acide sulfurique étant bibasique, 1 litre de sa solution normale (c'est-à-dire 1 molécule ou 98 grammes de H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> dissous dans 1 litre) correspond à 2 litres de potasse normale. Il en sera de même de l'acide oxalique. On a l'habitude de faire avec ces acides bibasiques des solutions demi-normales qui correspondent alors volume à volume aux solutions normales de potasse ou de soude.

Pour préparer une solution titrée on part souvent de l'acide oxalique cristallisé, séché à l'air, à la température ordinaire ; la formule moléculaire de ce corps est H<sup>2</sup>C<sup>2</sup>O<sup>4</sup>, 2H<sup>2</sup>O = 126. On en pèse exactement 63 grammes, on les dissout dans l'eau distillée et l'on complète à 1 litre. — L'acide oxalique étant bibasique, cette solution demi-normale correspondra volume à volume à la liqueur normale de potasse et de soude.

Il est facile de faire, en partant de cet acide, une solution de potasse normale. Enfin, avec la potasse normale on fait une solution correspondante d'acide sulfurique (solution demi-normale).

*Dosage d'une potasse de commerce* (alcali libre ou carbonaté). — On pèse 10 grammes de matière qu'on dissout dans l'eau distillée, on filtre, on lave le filtre avec de l'eau, on réunit toutes ces eaux, et on complète à 500 centimètres cubes.

On prélève pour le titrage 50 centimètres cubes qui correspondent à 1 gramme de matière primitive. On les colore avec quelques gouttes de tournesol et on ajoute de l'acide sul-

furique demi-normal jusqu'à coloration franchement rouge. Puis on fait bouillir la liqueur pour chasser l'acide carbonique, et on ajoute goutte à goutte de la potasse normale jusqu'à virage exact. En retranchant le volume de la potasse de celui de l'acide sulfurique, on obtient le volume d'acide sulfurique demi-normal qui correspond exactement à 1 gramme de la potasse à essayer. Un calcul facile fournit la teneur de cette potasse.

Si l'on emploie comme indicateur de l'hélianthine, un titrage direct à l'acide sulfurique suffit, sans que l'on soit obligé de chasser l'acide carbonique et de revenir avec la potasse. Le virage de l'hélianthine n'est pas affecté par la présence de l'acide carbonique dissous.

---

## MÉTAUX ALCALINO-TERREUX

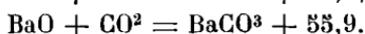
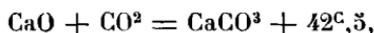
### CALCIUM, STRONTIUM, BARYUM

Les métaux que nous allons étudier sont appelés *alcalino-terreux*, parce que plusieurs de leurs sels, en particulier les carbonates, ont l'aspect des terres usuelles où domine souvent le calcaire; leurs oxydes, au contraire, solubles dans l'eau et basiques, les rapprochent des métaux alcalins. Ces métaux sont, en outre, caractérisés par leur *bivalence*. Nous étudierons à leur suite et pour cette même raison de bivalence: le magnésium, le zinc, le cadmium et le mercure.

Comme pour les métaux alcalins, à mesure que s'élève le poids atomique, on constate une augmentation d'énergie chimique et de basicité chez les métaux alcalino-terreux. La baryte  $Ba(OH)_2$  est une base forte; elle est assez soluble dans l'eau, ne se décompose pas au rouge et absorbe rapidement le gaz carbonique de l'air. Le carbonate de baryte est insoluble, il fond à la chaleur blanche et ne se décompose que fort peu.

La chaux, au contraire,  $\text{Ca}(\text{OH})^2$  (chaux éteinte), se dissout plus difficilement dans l'eau et se décompose au rouge en oxyde (chaux vive) et eau :  $\text{Ca}(\text{OH})^2 = \text{CaO} + \text{H}^2\text{O}$  ; son carbonate  $\text{CaCO}^3$  est décomposé au rouge en  $\text{CaO} + \text{CO}^2$ .

Cette allure différente est bien caractérisée dans les données thermochimiques :



Le strontium, par toutes ses propriétés, est intermédiaire entre le calcium et le baryum.

Tandis que les éléments alcalino-terreux ressemblent aux métaux alcalins par l'aspect et les propriétés des métaux libres et des hydroxydes, ils s'en distinguent principalement par l'insolubilité de leurs phosphates et de leurs carbonates, et surtout de leurs sulfates. Le sulfate de baryte est insoluble dans l'eau, le sulfate de calcium se dissout dans environ 400 parties, le sulfate de strontium dans 6.980 parties d'eau.

## CALCIUM

Ca = 40

Le calcium est un des éléments les plus répandus à la surface de la terre. On le rencontre sous la forme de carbonate (pierre à chaux, marbre, craie) et de sulfate (gypse) dans un grand nombre de formations géologiques. On trouve aussi de grandes quantités de phosphate et de fluorure. Enfin, le silicate de chaux, mélangé à d'autres silicates, forme beaucoup de montagnes des anciennes périodes géologiques.

Le métal calcium s'obtient par électrolyse du chlorure fondu, — par décomposition de l'iodure au moyen du sodium, — enfin en réduisant la chaux par le charbon, dans le four

électrique. C'est un métal jaune, de densité 1,6, possédant la dureté de l'étain, attirant l'oxygène de l'air humide pour s'en-

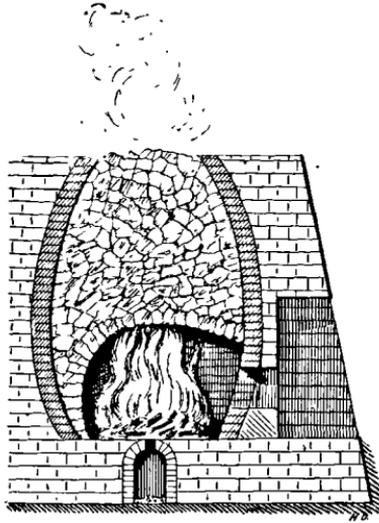


FIG. 38. — Four intermittent.

tourer d'une couche d'hydrate  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , décomposant l'eau, fusible au rouge et brûlant à l'air avec une flamme jaune.

#### Chaux vive ou caustique



On la fabrique en grand par la calcination de la pierre à chaux, ou calcaire, dans des *fours à chaux*. Les fours cou-lants, à production continue, sont formés par la juxtaposition de deux troncs de cône (*fig. 39*); on y charge alternativement des couches de calcaire et de charbon; on chauffe par un foyer latéral *f* et on retire la chaux vive par le bas (en *b*), tandis que l'on continue à charger par le haut la pierre à chaux et le combustible.

On se sert aussi de fours intermittents (*fig. 38*) de forme ovoïde, que l'on chauffe au bois avec un foyer placé directement

sous la voûte ; la cuisson dure ordinairement une huitaine de jours. On laisse refroidir le four ; puis, on le décharge.

On obtient ainsi une masse amorphe, grise, contenant toutes

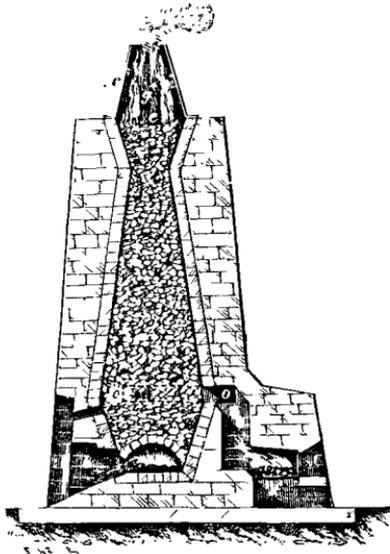


FIG. 39. — Four continu.

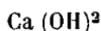
les impuretés du calcaire employé. Les calcaires presque purs donnent un produit blanc qui foisonne dans l'eau (*chaux grasse*) ; les calcaires impurs (renfermant des argiles, du silicate de magnésie) fournissent une chaux qui se boursoufle peu à peu et se délite difficilement (*chaux maigre*).

La chaux caustique pure s'obtient par la calcination du nitrate ou du carbonate pur.

La chaux fond et cristallise dans le four électrique entre 2.000 et 3.000°. Un bâton de chaux vive qui est chauffé par la flamme oxyhydrique, ou par le gaz d'éclairage brûlant dans l'oxygène, produit une lumière blanche très intense (lumière Drummond) que l'on utilise souvent dans les expériences d'optique. A l'air, la chaux vive attire l'humidité et l'acide carbonique, en se transformant en carbonate. Elle se com-

bine à l'eau en s'échauffant beaucoup; elle se délite, c'est-à-dire se transforme en une poudre blanche, volumineuse, qui est l'hydrate ou la base  $\text{Ca}(\text{OH})^2$ .

#### Chaux éteinte



La chaux éteinte forme avec l'eau une bouillie épaisse, appelée *lait de chaux*. Si on filtre la liqueur ou si on la laisse se déposer, on obtient une solution claire de chaux, dite *eau de chaux* qui bleuit le papier de tournesol. A la température ordinaire, 1 litre d'eau ne dissout qu'environ 1<sup>gr</sup>,3 de chaux  $\text{CaO}$ , à l'ébullition seulement, 0<sup>gr</sup>,79. A l'air, l'hydrate de chaux attire le gaz carbonique en formant du carbonate. Au rouge, l'hydrate se décompose en  $\text{CaO} + \text{H}^2\text{O}$ .

La chaux éteinte sert à la fabrication du *mortier*, mélange d'eau, de sable et de chaux; le durcissement du mortier est dû à la formation du carbonate de chaux (sous l'action du  $\text{CO}^2$  de l'air); la chaux se combine aussi à la silice du sable. Le *mortier hydraulique* et les *ciments* sont préparés en calcinant un mélange de pierre à chaux ou de craie avec de l'alumine et du sable; la masse, traitée par l'eau, durcit rapidement et devient insoluble dans l'eau (formation de silicates d'alumine et de chaux).

L'eau de chaux est souvent utilisée en thérapeutique. On se sert ordinairement de l'*eau de chaux seconde*; c'est-à-dire de celle qu'on obtient après avoir rejeté les premières portions de la dissolution, laquelle dissout presque toutes les impuretés. Elle sert à faire le liniment oléo-calcaire. La chaux se dissout bien dans l'eau sucrée; la solution de sucrate de chaux est utilisée contre les diarrhées.

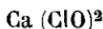
#### Chlorure de calcium



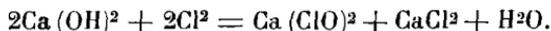
En dissolvant le calcaire dans  $\text{HCl}$  et faisant évaporer, on obtient le chlorure  $\text{CaCl}^2, 6\text{H}^2\text{O}$ ; fondu, il est anhydre et cons-

titue alors un corps très hygroscopique, dont on se sert dans les laboratoires pour dessécher les gaz. Lorsqu'on se contente de chasser l'eau de cristallisation en chauffant vers 200°, on obtient une masse poreuse, blanche, dite chlorure de calcium sec.

### Hypochlorite



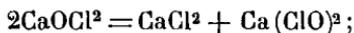
N'est pas connu à l'état libre ; on désigne, sous le nom de *chlorure de chaux* ou de chlorure décolorant, le résultat de l'action du chlore sur la chaux éteinte à une température ne dépassant pas 60° :



Poudre blanche, soluble dans 20 parties d'eau avec un faible résidu, moins hygroscopique que  $\text{CaCl}^2$ .

On doit admettre, pour ce produit sec, non pas la formule d'un mélange, mais celle d'une substance unique  $\text{Ca} \begin{matrix} \text{Cl} \\ \text{OCl} \end{matrix}$ .

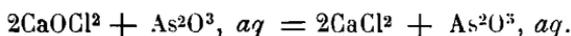
Un courant de gaz carbonique enlève en effet tout le chlore à la masse, alors qu'il est sans action sur le chlorure de calcium seul. Une solution de chlorure de chaux renferme, par contre, du chlorure de calcium et de l'hypochlorite :



elle possède une saveur alcaline et des propriétés décolorantes énergiques. Les acides dégagent tout le chlore du chlorure de chaux (voir p. 75).

Le chlorure de chaux est considéré comme un désinfectant ; on admet qu'il détruit les miasmes et les mauvaises odeurs dans les prisons, les hôpitaux, les lieux d'aisance, etc. On l'utilise également dans le blanchiment des étoffes et des chiffons que l'on veut transformer en papier.

**Chlorométrie.** — Le chlorure de chaux renferme toujours un petit excès de chaux. Sa valeur commerciale est fixée par la quantité de chlore *actif* qu'il renferme; on entend par là le chlore libre qu'il dégagerait sous l'action d'un acide, c'est-à-dire le chlore de la combinaison  $\text{CaOCl}^2$  (et non pas celui d'un excès de  $\text{CaCl}^2$ ). Pour déterminer cette quantité, on met à profit la propriété oxydante du chlorure de chaux; la solution de ce corps transforme instantanément et à froid l'acide arsénieux en acide arsénique :



On voit qu'à 4 atomes de chlore actif, ou 142 grammes, correspond 1 molécule de  $\text{As}^2\text{O}^3$  ou 198 grammes; ou, à 1 litre de chlore gazeux (pesant 3<sup>gr</sup>, 1835) correspondent 4<sup>gr</sup>, 439 de  $\text{As}^2\text{O}^3$ .

On dissout 4<sup>gr</sup>, 439 d'anhydride arsénieux pur dans l'acide chlorhydrique, et on étend la solution à 1 litre.

A chaque centimètre cube de cette liqueur arsenicale correspondra ainsi un centimètre cube de chlore actif. On prend 10 centimètres cubes de liqueur arsenicale, on la colore en bleu avec un peu d'indigo dissous dans  $\text{H}^2\text{SO}^4$ , et on y verse goutte à goutte la solution de chlorure à titrer, contenue dans une burette graduée (10 gr. de produit sec dilué dans un litre d'eau). Dès que tout  $\text{As}^2\text{O}^3$  a passé à l'état de  $\text{As}^2\text{O}^5$ , une seule goutte de liquide chloré en excès décolore l'indigo. Le nombre de centimètres cubes employés renfermait exactement 10 centimètres cubes de chlore actif. Avec ce nombre, on calcule facilement le chlore actif de la solution donnée.

Quand le chlorure essayé est solide, on rapporte ordinairement le chlore actif exprimé en litres à 1 kilogramme du produit. Un chlorure décolorant dégage d'habitude de 70 à 110 litres de chlore par kilogramme.

On n'a jamais pu préparer de chlorure dont tout le chlore fût

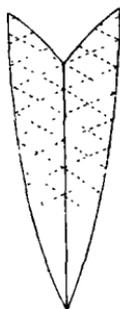


FIG. 40.  
Gypse en fer  
de lance.

actif; le meilleur en renferme 44 0/0 (138 litres de Cl par kilogramme), alors que la formule  $\text{CaOCl}_2$  d'un corps absolument pur exigerait 56 0/0 (ou 175<sup>lit</sup>, 75 de Cl par kilogramme).

### Sulfate de chaux



Le *gypse*, ou pierre à plâtre, est du sulfate de chaux naturel  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; quand il est cristallisé, il affecte souvent la forme d'un fer de lance (*fig.* 40). Il est peu soluble dans l'eau,

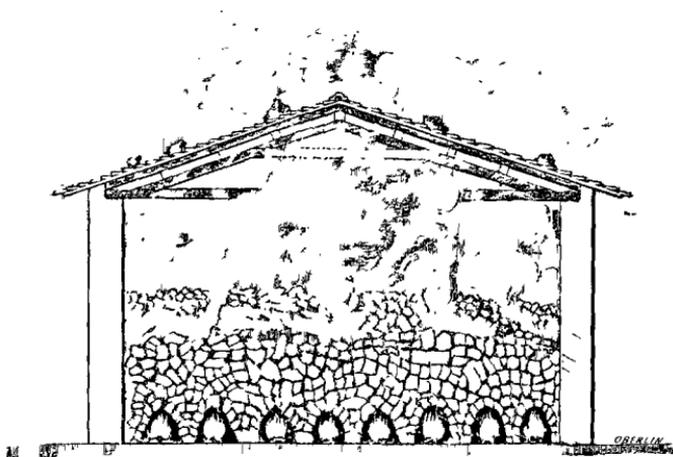


FIG. 41. — Four à plâtre.

1<sup>gr</sup>,9 par litre à 0°; 2<sup>gr</sup>,14 à 38° (maximum de solubilité). Chauffé à 110° dans des fours spéciaux (*fig.* 41), il perd son eau et constitue alors le *plâtre*, ou  $\text{CaSO}_4$  anhydre. Ce composé, gâché avec de l'eau, forme une bouillie qui durcit en peu de temps en reformant le gypse, c'est-à-dire le sel à  $2\text{H}_2\text{O}$ . En même temps, le volume augmente, ce qui permet d'employer le plâtre pour prendre des empreintes, fabriquer des moules, etc. Le plâtre sert en agriculture pour amender les prairies artificielles et en médecine pour confectionner les bandes inamovibles.

**Hypophosphite de calcium**

S'obtient en dissolvant du phosphore blanc dans un lait de chaux. Sel blanc pulvérulent, ou en petits cristaux brillants, déliquescents, solubles dans l'alcool bouillant. Il réduit les sels d'argent; chauffé dans un tube à essai, il dégage  $\text{PH}^3$  spontanément inflammable. Prescrit en médecine.

**Phosphates**

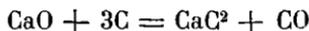
Le phosphate tertiaire  $\text{Ca}^3(\text{PO}^4)^2$  se trouve dans la nature, sous le nom de *phosphorite*, et combiné au fluorure et au chlorure de calcium, sous le nom d'*apatite*. Il forme la partie principale des cendres d'os. Il est insoluble dans l'eau et se produit chaque fois qu'on traite la solution d'un sel de chaux par un phosphate alcalin. Il est soluble dans les acides, même dans l'acide acétique.

On s'en sert beaucoup dans l'agriculture; on répand sur le sol ou bien les phosphorites pulvérisés, ou bien le mélange obtenu en traitant ce phosphate tertiaire par  $\text{H}^2\text{SO}^4$ , c'est-à-dire un mélange de sulfate et de phosphate primaire (nous avons vu la réaction à propos de la préparation du phosphore (p. 120); cette masse est désignée sous le nom de *superphosphate*.

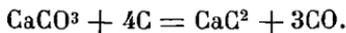
Tous les phosphates de chaux sont employés en médecine comme reconstituants.

**Carbure de calcium (ou acétylure de calcium)**

Préparé en grand en chauffant de la chaux ou du carbonate avec du charbon dans des fours électriques :



ou :



Les cristaux séparés sont opaques et brillants comme l'or (Moissan). Le produit industriel constitue une masse grise qui se délite dans l'eau en dégageant du gaz acétylène :



### Carbonate de chaux



Extrêmement répandu sous la forme de calcaire ou pierre à chaux, de marbre, de craie. La forme la plus pure est le spath calcaire ou spath d'Islande. La craie est constituée par les coquilles microscopiques d'animaux marins.  $\text{CaCO}^3$  est insoluble dans l'eau, mais se dissout dans l'eau chargée

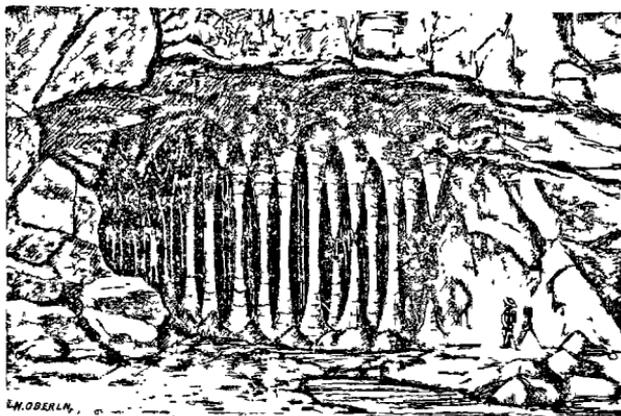


FIG. 42. — Stalactites et stalagmites.

d'acide carbonique sous la forme de bicarbonate  $\text{Ca}(\text{HCO}^3)^2$ . Aussi, trouve-t-on du carbonate de chaux dans la plupart des eaux; à mesure que le gaz carbonique s'échappe, le carbonate secondaire  $\text{CaCO}^3$  se dépose, — stalactites, — stalagmites (fig. 42), sources incrustantes. Vers  $600^\circ$ , le carbonate de chaux commence à se décomposer en  $\text{CaO} + \text{CO}^2$ , c'est là le

type des phénomènes de dissociation (p. 47); à chaque température, la décomposition s'arrête pour une valeur déterminée de la pression. (DEBRAY, 1867.)

Le carbonate de chaux fournit l'acide carbonique à l'industrie de l'eau de Seltz artificielle; on ne doit se servir que de marbre blanc ou de craie bien exempte de matières odorantes ou bitumineuses.

#### Silicate de chaux



Forme la majeure partie des silicates naturels et entre dans la composition du verre.

#### Verre

Le verre est un mélange de silicates; ordinairement, on associe les silicates alcalins de potassium et de sodium, solubles dans l'eau et facilement fusibles, au silicate de chaux, insoluble et très peu fusible; le mélange qui constitue le verre jouit de propriétés intermédiaires; il est transparent, moyennement fusible, et n'est que fort peu attaqué par les acides, les alcalis et l'eau.

On distingue : 1° le verre à base de soude (silicate de soude et de chaux), il sert à fabriquer les vases ordinaires et le verre à vitres et à glace; pour ce dernier, par exemple, on fond ensemble 70 parties de sable pur, 21 de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  sec et 23 de craie blanche; 2° le verre à base de potasse, moins fusible, plus dur; il résiste mieux à l'action de l'eau et des agents chimiques; aussi les laboratoires de chimie l'emploient-ils de préférence (verre de Bohême, crown-glass...); 3° le verre à base de plomb, mélange de silicates de potasse et de plomb, il est peu dur, très fusible, très réfringent; il constitue le *flint glass* employé en optique, le *crystal* (61 parties de  $\text{SiO}_2$ , 13 parties de  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 33 à 40 parties de minium  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ). — Le *strass*, avec lequel on imite le diamant, renferme

53 0/0 d'oxyde de plomb, c'est le plus réfringent des verres. — Enfin, l'*émail* est un verre à base de plomb rendu opaque par l'addition de bioxyde d'étain  $\text{SnO}_2$  ou de phosphate de chaux  $\text{Ca}^3(\text{PO}^1)^2$ . — Le verre à bouteilles est obtenu par la fusion de matériaux de moindre pureté; il doit sa couleur verte à la présence d'oxyde de fer.

### STRONTIUM

Sr = 87,5

Ce métal, intermédiaire, à tous les points de vue, entre le calcium et le baryum, se rencontre dans la nature sous la forme de carbonate (strontianite) et de sulfate (célestine). Le sel principal est le :

#### Bromure de strontium

$\text{SrBr}^2, 6\text{H}^2\text{O}$

On le prépare en dissolvant le carbonate dans l'acide bromhydrique; puis, on filtre, on évapore et on fait cristalliser. — Le sel cristallise en aiguilles non efflorescentes, solubles dans l'alcool et dans leur poids d'eau à 20°. Prescrit en médecine.

Les sels de strontium destinés à l'usage médical doivent être tout à fait exempts de baryum dont les dérivés sont vénéneux. Ils ne doivent pas précipiter par addition de chromate de strontium.

L'azotate de strontium sert en pyrotechnie dans la préparation des feux rouges.

Le sulfate est légèrement soluble. Le chromate  $\text{SrCrO}_4$  est également un peu soluble.

### BARYUM

Ba = 137

A l'état naturel, le baryum se rencontre sous la forme de sulfate (spath pesant) et de carbonate (withérite). Toutes ces

combinaisons ont une grande densité; d'où son étymologie (*βαρύς*, lourd). — Le baryum métallique n'a pas encore été obtenu à l'état de pureté.

#### Oxyde de baryum ou Baryte caustique



S'obtient en décomposant l'azotate par la chaleur. Masse spongieuse, extrêmement avide d'eau; elle s'y combine en faisant entendre le sifflement du fer rouge plongé dans l'eau et forme la baryte  $\text{Ba}(\text{OH})^2$ ; elle fond facilement dans le four électrique.

#### Baryte



Cette base existe à l'état cristallisé et aussi sous la forme d'hydrate  $\text{Ba}(\text{OH})^2, 8\text{H}_2\text{O}$ ; elle perd, du reste, ces 8 molécules d'eau dans le vide. La baryte est soluble dans 20 parties d'eau froide; la solution, appelée *eau de baryte*, est une base puissante, en tout comparable aux bases alcalines. A l'air, elle absorbe  $\text{CO}^2$  et se trouble par suite de la précipitation du carbonate  $\text{BaCO}^3$ .

La baryte  $\text{Ba}(\text{OH})^2$  chauffée au rouge fond sans décomposition, à la façon de la soude et de la potasse.

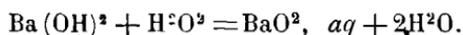
#### Bioxyde de baryum



Nous avons vu (p. 56) que l'oxyde de baryum chauffé au rouge absorbe l'oxygène de l'air et forme le bioxyde  $\text{BaO}^2$ , masse poreuse grise qui abandonne de nouveau 1 atome d'oxygène au rouge vif. On emploie ce corps dans la préparation industrielle de l'oxygène et dans la fabrication de l'eau oxygénée (p. 70).

Si, à la solution de chlorure de baryum et d'eau oxygénée

on ajoute un excès d'eau de baryte, il se précipite l'hydrate  $\text{BaO}^2, 8\text{H}^2\text{O}$  :

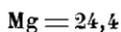


Cet hydrate chauffé fournit une poudre blanche de bioxyde pur.

Signalons encore le chlorure de baryum  $\text{BaCl}^2$ , réactif des sulfates ; — l'azotate  $\text{Ba}(\text{AzO}^3)^2$  employé en pyrotechnie pour obtenir des feux verts, — le sulfate  $\text{BaSO}^4$ , précipité insoluble, caractéristique du baryum et de l'acide sulfurique ; il sert dans la peinture à l'huile sous le nom de *blanc fixe*.

Les sels solubles de baryum sont vénéneux.

### MAGNÉSIUM

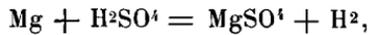


Le magnésium sert de transition entre les métaux alcalino-terreux et les autres métaux bivalents, tels que le zinc, le cadmium, le mercure. Nous avons déjà vu que le caractère alcalin diminue de Ba à Ca, en même temps que le poids atomique ; ce caractère devient très faible avec le magnésium dont le poids atomique est encore plus petit. Le métal ne décompose plus l'eau qu'à l'ébullition ; son oxyde  $\text{MgO}$  et la base  $\text{Mg}(\text{OH})^2$  sont presque insolubles dans l'eau ; la chaleur décompose facilement les hydroxydes  $\text{Mg}(\text{OH})^2$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})^2$  en oxyde et eau. Les carbonates ne sont pas stables, les chlorures se décomposent partiellement dans l'eau. — Par contre,  $\text{MgO}$  ne se réduit par le carbone qu'à la température de l'arc électrique, tandis que  $\text{ZnO}$  et  $\text{CdO}$  sont réduits très facilement.

Le magnésium est un élément très répandu qui accompagne souvent le calcium ; ses principaux composés naturels sont la *magnésite*  $\text{MgCO}^3$ , la *dolomie*  $\text{MgCa}, 2\text{CO}^3$ , la *carnallite*  $\text{MgCl}^2, \text{KCl} + 6\text{H}^2\text{O}$  ; la plupart des silicates naturels renferment du magnésium ; l'eau de mer contient du chlorure de magnésium.

On extrait industriellement le métal de son chlorure  $\text{MgCl}_2$ , par électrolyse.

Le magnésium est un métal blanc, brillant, léger (densité : 1,75); qui se laisse étirer et étendre en lames très minces. Il fond à  $633^\circ$  et distille au blanc; il s'oxyde à peine à la température ordinaire; mais, quand on le chauffe, il brûle avec une lumière blanche, très intense, la magnésie formée étant portée au blanc. Cette lumière est très riche en rayons chimiques, c'est-à-dire capables d'influencer les sels d'argent; aussi s'en sert-on pour photographier dans l'obscurité. Ordinairement on emploie, pour cet usage, le magnésium en poudre. Le magnésium n'attaque l'eau qu'à l'ébullition et très lentement; mais il se dissout facilement dans les acides en donnant des sels :



et il n'est pas attaqué par les alcalis.

#### Magnésie

##### MgO

L'oxyde de magnésium s'obtient généralement en calcinant le carbonate au rouge dans un creuset; c'est une poudre blanche, amorphe, très volumineuse. Quand, dans la préparation, on tasse fortement le carbonate en l'humectant il se forme une magnésie plus dense, dite *magnésie anglaise*. La magnésie est pratiquement infusible, comme la chaux, elle entre dans la composition des briques réfractaires; mais dans le four électrique, vers  $2.500^\circ$ , elle fond et cristallise plus facilement que la chaux. — Elle est employée en médecine contre les aigreurs d'estomac et comme purgatif léger.

Calcinée légèrement, elle devient apte à s'unir à 1 molécule d'eau pour donner la base  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , qu'on obtient aussi sous la forme de précipité gélatineux en traitant les sels de magnésie par la potasse ou la soude. Séché à  $100^\circ$ , l'hydrate de magné-

sie constitue une poudre blanche, presque insoluble dans l'eau, bleuisant le papier de tournesol; il se dissout dans les solutions de sels ammoniacaux (formation de sels doubles). — L'hydrate de magnésie est le meilleur antidote à employer dans l'empoisonnement par les acides; il est bon qu'il soit fraîchement préparé.

#### Chlorure de magnésium



Nous avons déjà rencontré ce corps à propos du chlorure de sodium qu'il rend déliquescent; quand on évapore sa dissolution, il se décompose partiellement :



Pour l'avoir anhydre, on ajoute à sa solution du chlorhydrate d'ammoniaque  $\text{AzH}^4\text{Cl}$ , il se forme alors un sel double qu'on peut dessécher facilement; vers  $500^\circ$ ,  $\text{AzH}^4\text{Cl}$  se volatilise; il reste  $\text{MgCl}^2$  pur fondant vers  $700^\circ$ , volatil sans décomposition dans un courant d'hydrogène. — On peut le dessécher industriellement dans une atmosphère de gaz chlorhydrique. Si l'on chauffe le produit sec au rouge sombre dans un courant d'air, on obtient un dégagement continu de chlore :



En présence de la vapeur d'eau, il se forme dans les mêmes conditions de l'acide chlorhydrique. Ces deux procédés de préparation de Cl et de HCl sont devenus industriels.

#### Sulfate de magnésie (Sel d'Epsom ou de Sedlitz)



Se trouve dans les eaux de la mer et dans beaucoup d'eaux purgatives naturelles (Epsom, Sedlitz, Huniady, Montmirail...). On trouve ce sel en grande quantité dans les gisements

de Slassfurth (kieserite,  $\text{MgSO}^4, \text{H}^2\text{O}$ ). On le prépare aussi en attaquant les dolomies par  $\text{H}^2\text{SO}^4$  étendu et chaud; le sulfate de magnésie très soluble se sépare facilement de  $\text{CaSO}^4$ . Le sulfate de magnésie cristallise avec  $7\text{H}^2\text{O}$  qu'il perd peu à peu, quand on le chauffe jusqu'à  $200^\circ$ . Ce composé a une saveur amère fort désagréable; il est très employé comme purgatif.

#### Phosphate de magnésie

Le sel secondaire  $\text{MgHPO}^4$  se trouve dans les cendres de presque tous les végétaux, ainsi que dans les tissus animaux; il est précipité des sels magnésiens par le phosphate de soude  $\text{Na}^2\text{HPO}^4$ ; si au phosphate de soude on ajoute, en outre, un sel ammoniacal, on obtient le précipité de *phosphate ammoniacal-magnésien*  $\text{Mg}.\text{AzH}^4.\text{PO}^4, 6\text{H}^2\text{O}$ , que l'on rencontre aussi dans les urines. Il sert à doser le phosphore et la magnésie; calciné il se transforme en pyrophosphate  $\text{Mg}^2\text{P}^2\text{O}^7$  que l'on peut peser facilement.

Dans les mêmes conditions il se forme avec l'arséniate de soude un *arséniate ammoniacal-magnésien*  $\text{Mg}.\text{AzH}^4.\text{AsO}^4, 6\text{H}^2\text{O}$  précipité insoluble.

#### Carbonate de magnésie

Nous avons dit que le magnésium se rencontrait en grande quantité sous la forme de magnésite  $\text{MgCO}^3$  et de dolomie  $\text{MgCa}(\text{CO}^3)^2$ .

Si l'on verse du carbonate de soude dans une solution bouillante de sulfate de magnésie, il se dégage de l'acide carbonique et il se précipite un produit gélatineux, blanc, que l'on sèche à basse température: c'est un carbonate basique répondant à la formule  $3\text{MgCO}^3, \text{Mg}(\text{OH})^2, 3\text{H}^2\text{O}$ , — hydrocarbonate ou *magnésie blanche* des pharmaciens; il se présente sous la forme de pains rectangulaires, très blancs et très légers; inaltérables à l'air, inodores, insipides, insolubles

dans l'eau. Il se dissout un peu dans l'eau chargée d'acide carbonique et, par évaporation, il se précipite du *carbonate neutre*  $MgCO_3, 3H_2O$ . Celui-ci bouilli avec de l'eau perd de l'acide carbonique et redonne le corps basique.

Le carbonate naturel n'est pas décomposé par l'eau; il se scinde vers  $300^\circ$  en  $MgO + CO_2$ .

#### Silicates de magnésie

Parmi les silicates naturels, nous citerons le talc, le péridot  $Mg_2SiO_4$ , sel de l'acide orthosilicique (p. 173); la stéatite  $2MgO, 3SiO_2$  ou savon des tailleurs qui sert à marquer les vêtements. — *L'écume de mer* est un silicate de magnésie hydraté; l'amphibole, le pyroxène sont des silicates doubles de magnésie et de chaux. *L'amiante*, ou *asbeste*, est un silicate anhydre.

#### ZINC

Zn = 65

Le zinc se trouve principalement sous la forme de carbonate (calamine) et de sulfure (blende). Pour en extraire le métal, on commence par griller le minerai qui se transforme en oxyde, puis on réduit cet oxyde par le charbon dans des cylindres en terre réfractaire :



Le métal réduit, distille; on le recueille et on trouve, en même temps que le produit fondu, une poussière, dite *poudre de zinc*, mélange d'oxyde et de métal finement divisé qui sert dans l'industrie des matières colorantes pour les réductions.

Le zinc pur est un métal blanc, légèrement bleuâtre, de densité 7, fondant à  $420^\circ$ , distillant à  $930^\circ$ , malléable à  $150^\circ$ , cassant vers  $250^\circ$  et à froid. A l'air humide, il se recouvre d'une couche mince de carbonate basique; il brûle à l'air avec une flamme éblouissante. Il décompose l'eau au rouge; se dissout

facilement dans les acides étendus; les alcalis, KOH et NaOH, le dissolvent aussi à l'ébullition avec formation de zincates. Cette propriété le rapproche de l'aluminium.

**Usages.** — Le zinc, très peu altérable à l'air, est employé à recouvrir les toitures, à fabriquer des objets d'ornementation. Il sert à *galvaniser* le fer; ordinairement, on trempe à cet effet la tôle ou le fil de fer dans un bain de zinc fondu. Le zinc entre dans la composition des monnaies de bronze, du laiton, du maillechort. Voir les *alliages du cuivre*, p. 250.)

On ne doit pas conserver d'eau, ni, à plus forte raison, des liquides acides ou salés dans des baquets de zinc: il se dissout suffisamment d'hydrocarbonate, de chlorure ou d'autres sels (suivant la nature de l'acide) pour communiquer au liquide des propriétés éméliques et légèrement toxiques. Il faut éviter de même, pour de semblables usages, les objets galvanisés ou recouverts d'une couche de peinture au blanc de zinc.

#### Oxyde de zinc



Il se prépare industriellement en amenant dans de grandes chambres un mélange de vapeur de zinc et d'air. L'oxyde se dépose sous la forme d'une poudre blanche, dite *blanc de zinc* ou *blanc de neige*. L'oxyde de zinc jaunit quand on le chauffe; il redevient blanc par le refroidissement; c'est un corps très stable; il se volatilise dans le four électrique et cristallise en longues aiguilles transparentes.

On l'emploie comme couleur pour remplacer la céruse; les émanations sulfhydriques ne le noircissent pas et il ne produit pas d'intoxications. ZnO s'ordonne souvent en médecine comme antispasmodique.

Les alcalis précipitent des solutions de sels de zinc une poudre blanche, amorphe, qui est l'hydrate  $\text{Zn OH}_2$ , facilement soluble dans la potasse, la soude, l'ammoniaque et que la chaleur décompose en  $\text{ZnO} + \text{H}_2\text{O}$ .

## Chlorure de zinc



Se forme dans l'action directe du chlore sur le zinc, dans l'action de HCl sur le zinc ou l'oxyde. Masse blanche déliquescente, fusible vers 250°, volatile au rouge. C'est un produit très avide d'eau, employé en chimie comme déshydratant,

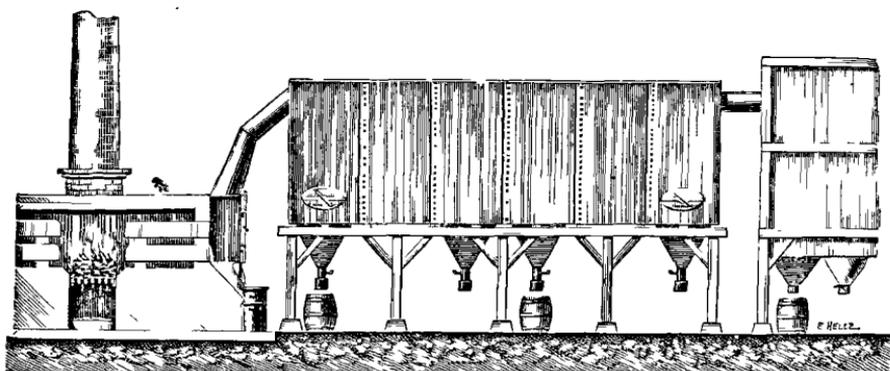


FIG. 43. — Fabrication du blanc de zinc.

en médecine comme caustique (pâte de Canquoin). La solution est un liquide désinfectant, antiseptique et antifermentescible ; elle assure la conservation des cadavres. — En solution concentrée, le chlorure de zinc dissout l'oxyde et forme des oxychlorures qui se prennent facilement en une masse plastique et durcissent rapidement ; on les emploie comme mastic dentaire.

## Sulfate de zinc



On le prépare industriellement par le grillage modéré de la blende ZnS, suivi de lavages qui enlèvent ZnSO<sup>4</sup>. Il n'est jamais pur et contient toujours du sulfate de fer et quelquefois

du sulfate de cuivre, de l'alumine, de la chaux. Tel quel, il sert dans l'impression sur étoffes, puis à la fabrication des couleurs à base de zinc, à la conservation du bois, des peaux, etc. — Le sulfate de zinc pur (*vitriol blanc*), que l'on utilise en médecine comme vomitif et surtout en injections antiseptiques, doit se préparer en partant du zinc pur et de l'acide sulfurique pur. Cristaux incolores renfermant  $7H^2O$ , d'une saveur styptique, solubles dans les  $3/4$  de leur poids d'eau.

### CADMIUM

Cd = 112

Le cadmium accompagne ordinairement le zinc; comme il est plus volatil, il s'accumule dans les premières portions de zinc qui distillent lors de la fabrication de ce métal. On dissout le produit brut dans  $H^2SO^4$ , on précipite par  $H^2S$ , on dissout le précipité CdS dans l'acide HCl bouillant; au moyen de carbonate de soude, on précipite  $CdCO^3$ , enfin on calcine le carbonate et on réduit l'oxyde CdO qui reste par le charbon.

Le cadmium est un métal blanc, plus mou que le zinc, de densité 8,6 fondant à  $320^\circ$ , et distillant à  $815^\circ$ . Il forme des composés analogues à ceux du zinc.

#### Hydroxyde de cadmium

L'*hydroxyde* Cd(OH) $^2$  est précipité des sels de cadmium par KOH ou NaOH, sous la forme d'une poudre blanche insoluble dans ces alcalis, soluble dans  $AzH^3$ .

#### Oxyde de cadmium

L'*oxyde* CdO qui résulte de la calcination de Cd(OH) $^2$  est brun noirâtre.

#### Iodure de cadmium

L'*iodure* CdI $^2$ , obtenu par la simple digestion du métal avec l'iode et l'eau, est utilisé contre les maladies des yeux.

## Sulfate de cadmium

Le sulfate  $\text{CdSO}_4$  est souvent employé à la place de  $\text{ZnSO}_4$  comme collyre dans les maladies d'yeux.

## MERCURE

$\text{Hg} = 200$

Le mercure se range naturellement à côté des deux métaux (Zn, Cd) que nous venons d'étudier. Les points d'ébullition de ces métaux sont comparables ( $930^\circ$ ,  $813^\circ$ ,  $360^\circ$ ). Les combinaisons de la forme  $\text{HgX}_2$ , où le mercure fonctionne comme bivalent, ressemblent aux composés correspondants du zinc et du cadmium. Mais le mercure peut aussi être monovalent, et alors les dérivés de la forme  $\text{HgX}$  sont les analogues des composés monovalents du cuivre et de ceux de l'argent. Nous observons ici un fait très intéressant, c'est qu'entre les composés de types différents d'un même élément, il existe moins de ressemblance qu'entre les dérivés du même type de métaux différents.

Pour montrer la transition du zinc au cadmium et au mercure, nous citerons encore quelques chaleurs de formation :

$\text{ZnCl}_2$	97 <sup>c</sup> ,2	$\text{ZnO}$	86 <sup>c</sup> ,4	$\text{ZnS}$	43,0
$\text{CdCl}_2$	93,2	$\text{CdO}$	66,4	$\text{CdS}$	33,9
$\text{HgCl}_2$	62,8	$\text{HgO}$	30,9	$\text{HgS}$	19,8

On rencontre d'habitude le mercure sous la forme de sulfure ou cinabre  $\text{HgS}$ , rarement à l'état libre (à Almaden en Espagne, à Idria en Illyrie, en Californie, dans l'Orégon, au Mexique, au Pérou). L'extraction est des plus simples : on grille le minerai dans des fours à flammes (*fig. 44*), le soufre se convertit en  $\text{SO}_2$ , le mercure distille et vient se condenser dans une série de chambres placées de chaque côté du fourneau. — Pour le purifier, on l'agite énergiquement avec  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ou  $\text{HAzO}_3$  étendus, puis on le distille, et on le passe à travers une peau de chamois.

Le mercure est le seul métal qui soit liquide à la température ordinaire ; sa densité est 13,59, il fond à  $-40^{\circ}$  et bout à  $360^{\circ}$ . Il émet des vapeurs à toutes les températures, même aux plus basses et ces vapeurs sont toxiques ; une plante meurt quand on la fait séjourner sous une cloche en présence de mercure. — Le mercure ne s'altère pas à la température ordinaire ; maintenu à une température voisine de  $360^{\circ}$ , il absorbe une partie de l'oxygène pour se transformer en oxyde rouge (p. 401).

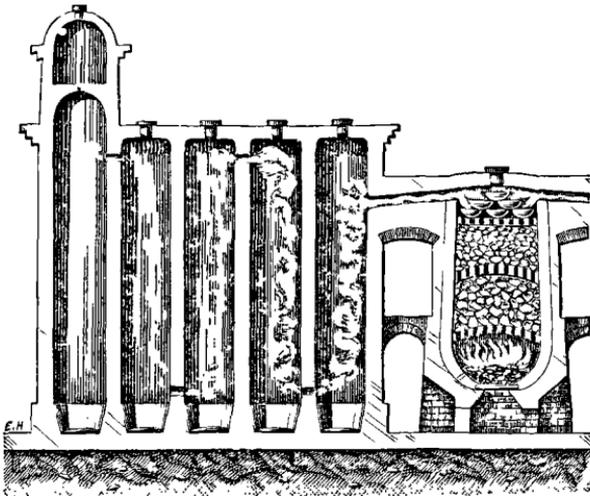


FIG. 44. — Extraction du mercure à Idra.

Les acides chlorhydrique et sulfurique, à froid, n'ont pas d'action sur le mercure ; à chaud  $\text{H}^2\text{SO}^4$  est réduit en  $\text{SO}^2$  avec formation de sulfate. L'acide nitrique dissout le mercure avec facilité. Les halogènes et le soufre l'attaquent à la température ordinaire. — Le mercure s'unit à la plupart des métaux pour donner des alliages appelés *amalgames*. Avec le potassium et le sodium, pour peu que l'on chauffe, la combinaison a lieu avec incandescence. Quand la teneur en métal alcalin

dépasse 3 0/0, l'amalgame devient solide et cristallise ; au dessous, il est liquide.

### SELS DE MERCURE

Suivant que le mercure est monovalent ou bivalent, il forme deux catégories de composés, les sels mercureux et les sels mercuriques.

#### Oxyde mercureux



Poudre d'un brun noir obtenue dans l'action des alcalis sur les sels mercureux, très instable à la lumière ; une température de 100° le décompose en  $\text{HgO} + \text{Hg}$ .

#### Oxyde mercurique



Précipité *per se*, ou précipité rouge. Se forme quand on maintient longtemps le mercure à l'air, à une température voisine de son point d'ébullition ; c'est une poudre rouge qui se décompose vers 400°. On le prépare plus facilement en décomposant l'azotate mercurique par la chaleur. — Si l'on traite un sel mercurique par un alcali, il se précipite de l'oxyde *jaune*. Cette différence de couleur mise à part, les deux oxydes  $\text{HgO}$  sont identiques. —  $\text{HgO}$  est très légèrement soluble dans l'eau à laquelle il communique une réaction faiblement alcaline.

#### Sulfures

L'hydrogène sulfuré précipite des solutions de sels mercureux un sulfure  $\text{Hg}_2\text{S}$  d'une extrême instabilité ; il se décompose très rapidement en un mélange de  $\text{HgS}$  et de mercure très divisé ; l'existence même du sulfure  $\text{Hg}_2\text{S}$  a été mise en doute.

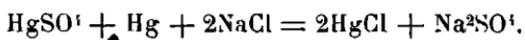
**Sulfure mercurique**

C'est le principal minerai de mercure (cinabre). On le prépare artificiellement en triturant du mercure avec du soufre en fleur et de l'eau, ou en précipitant les sels mercuriques par H<sup>2</sup>S. C'est une poudre noire qui se sublime à l'abri de l'air en donnant une masse rouge foncée tout à fait semblable au cinabre naturel. — Le sulfure noir se transforme également en la modification rouge, quand on le laisse digérer à 50° en présence de K<sup>2</sup>S ou AzH<sup>3</sup>SH; c'est ainsi que l'on fabrique le sulfure rouge employé dans la peinture sous le nom de *vermillon*.

**Chlorure mercurieux**

Protochlorure de mercure ou calomel. — Il se forme quand on traite l'azotate mercurieux par HCl ou un chlorure soluble. — On le prépare en broyant dans un mortier de porcelaine du mercure métallique (3 parties) avec du sublimé HgCl<sup>2</sup> (4 parties), légèrement humecté d'eau; puis, on sèche la masse et on la sublime dans un matras au bain de sable.

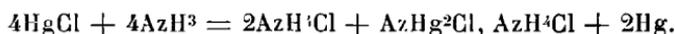
Dans l'opération précédente, on peut remplacer le sublimé par 3 parties de sulfate mercurique qu'on broie avec 2 parties de mercure et un peu d'eau, et qu'on sublime ensuite avec 1 partie de chlorure sodique :



On obtient ainsi des masses compactes; pour le rendre apte aux usages thérapeutiques, on le sublime une seconde fois dans des cylindres de terre en envoyant la vapeur dans des chambres assez spacieuses de briques ou de grès. La vapeur de calomel se précipite sous forme de neige qu'on lave soigneusement avec de l'eau pure ou de l'alcool, pour enlever

toute trace de sublimé ; c'est le *calomel à la vapeur* des pharmaciens.

Le calomel est une poudre blanche, fine, sans odeur ni saveur, d'une densité égale à 6,56, se sublimant entre 440° et 500° sans fondre. Il est à peu près insoluble dans l'eau froide, complètement insoluble dans l'alcool et dans l'éther. Il se décompose lentement à la lumière en mercure et sublimé ; l'eau bouillante le décompose de la même façon ; les chlorures alcalins et l'acide HCl dilué, agissent de même, dès la température ordinaire. Cette action est fort limitée ; néanmoins, les malades à qui on administre du calomel doivent éviter l'absorption des aliments salés. Les agents oxydants transforment le calomel en bichlorure, les acides forts le convertissent en sels mercuriques et mercure libre. — Le calomel, sous l'action de l'ammoniaque, noircit ; la poudre noire ainsi formée est un mélange de mercure finement divisé et de chlorure double d'ammonium et de dime cure-ammonium blanc :



C'est le mercure finement divisé qui communique au mélange sa coloration noire. Le calomel est employé en médecine comme purgatif et vermifuge.

**Chlorure mercurique. — Sublimé corrosif. -- Bichlorure de mercure**

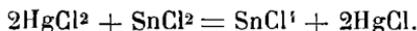


Se forme en dissolvant le mercure dans l'eau régale ou en le chauffant dans un courant de chlore en excès. — On le prépare en sublimant un mélange à parties égales de sulfate mercurique et de sel marin :



Masse cristalline, blanche, translucide, soluble dans l'eau

(7 parties à la température ordinaire, 54 parties à 100° dans 100 parties d'eau), plus soluble dans l'alcool et l'éther. Il fond à 265° et se sublime vers 300°. Les substances réductrices le font aisément passer à l'état de calomel :



L'ammoniaque forme, dans les solutions de sublimé, un précipité blanc de chlorure double d'ammonium et de dimercure-ammonium :



Le radical dimercure-ammonium  $\text{AzHg}^2$ , qu'on peut envisager comme de l'ammonium  $\text{AzH}^4$  où l'hydrogène est remplacé par 2 atomes de mercure bivalent, est susceptible de s'unir à l'oxygène, aux halogènes, aux radicaux acides, et forme ainsi un très grand nombre de combinaisons.

Le sublimé est un poison violent et un puissant antiseptique. Il sert à la préparation des pièces anatomiques et, en médecine, il a de nombreux usages.

La liqueur de *van Swieten* est formée de 1 partie de sublimé, 100 parties d'alcool et 900 parties d'eau ; diluée avec de l'eau, elle sert aux lavages et injections antiseptiques.

#### Iodure mercurieux. — Protoiodure de mercure

##### HgI

On le prépare en triturant 10 grammes de mercure et 6 grammes d'iode dans un mortier en porcelaine, avec de l'alcool en quantité strictement nécessaire pour former une pâte homogène. On continue la trituration jusqu'à ce que le mercure ait entièrement disparu, et que la poudre ait pris une couleur vert foncé. On lave ensuite le produit à l'alcool bouillant jusqu'à ce que la solution alcoolique ne contienne plus d'iodure mercurique, et on le fait sécher à l'abri de la lumière.

Poudre verdâtre devenant rouge par la sublimation et se volatilissant sans résidu ; insoluble dans l'eau et dans l'alcool. —  $HgI$  s'altère sous l'influence de la lumière, on doit le conserver dans des flacons en verre opaque.

Produit très employé dans le traitement de la syphilis.

**Iodure mercurique. — Biiodure ou dento-iodure de mercure**



Se forme par l'union directe des deux éléments à chaud. On le prépare d'habitude en précipitant l'iodure de potassium (100 grammes) par le chlorure mercurique (80 grammes). On dissout  $KI$  dans un litre d'eau,  $HgCl^2$  dans 1 litre et demi, et on verse la deuxième solution dans la première ; il se produit un précipité rouge éclatant d'iodure mercurique. On le lave à l'eau distillée et on le fait sécher à une douce chaleur.

C'est une poudre d'un rouge vif, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool chaud, très soluble dans les iodures alcalins et le sublimé. Le sel fond à  $238^\circ$ , se sublime à une température plus élevée et se condense en lamelles d'un jaune vif. Cette modification jaune est instable ; si on la touche avec un cristal rouge, ou même si on vient à frotter le produit avec un corps sec, la modification repasse au rouge.

**Sulfate mercureux**



Se produit en chauffant le mercure en excès avec de l'acide sulfurique étendu ; poudre blanche, peu soluble dans l'eau, se décompose au rouge. En chauffant un mélange intime de ce sulfate et de sel marin, il se sublime du calomel.

**Sulfate mercurique**



Obtenu en chauffant le mercure avec un excès d'acide sulfurique concentré, ce sel forme une masse blanche, cristallisée,

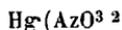
peu soluble dans l'eau. Celle-ci le décompose, surtout à chaud, en acide sulfurique et sulfate basique jaune insoluble  $\text{HgSO}_4, 2\text{HgO}$  (*turbith minéral*).

#### Azotate mercureux



On ajoute au mercure (100 grammes) de l'acide nitrique (100 grammes d'acide de densité 1,39) étendu d'eau jusqu'à marquer 1,26 au densimètre ; on abandonne l'opération à elle-même dans un lieu frais ; au bout de deux ou trois jours, le sel cristallise. — Cristaux blancs solubles dans l'eau acidulée d'acide nitrique. L'eau ajoutée en grande quantité les décompose en formant un sel basique insoluble, blanc, passant rapidement au jaune verdâtre (*turbith nitreux*). — La solution de  $\text{HgAzO}^3$  sert de réactif, elle s'oxyde peu à peu à l'air et se transforme en nitrate mercurique ; on empêche cette altération en laissant un peu de mercure métallique dans le flacon qui renferme la solution.

#### Azotate mercurique



Ce sel est difficile à obtenir à l'état de pureté à cause de la tendance qu'il a à former des sels basiques. On en prépare des solutions en dissolvant le mercure dans un excès d'acide nitrique ; la solution employée par les pharmaciens (nitrate acide de mercure) est un liquide incolore, très caustique et très dense (densité : 2,246).

### CUIVRE, ARGENT, OR

Ces métaux forment une série parallèle à celle que nous venons d'étudier :

Zn 65	Cu 63,6
Cd 112	Ag 108
Hg 200	Au 197

Ici encore, comme pour le mercure, on peut se rendre compte de l'influence de la valence sur les propriétés du composé. Les trois métaux peuvent fonctionner comme monovalents, leurs chlorures ont alors pour formule  $\text{CuCl}$ ,  $\text{AgCl}$ ,  $\text{AuCl}$  et possèdent des analogies avec les chlorures alcalins, celui de sodium, en particulier. — L'argent reste toujours monovalent. — Le cuivre, dans ses combinaisons les plus importantes, est bivalent et ses composés ressemblent à ceux des autres métaux bivalents (sulfates de cuivre, de magnésie, de zinc, etc.). Enfin, l'or, dans la plupart de ses combinaisons, est trivalent ; on peut le ranger alors à côté de l'aluminium. Remarquons que ces trois métaux sont les meilleurs conducteurs de la chaleur et de l'électricité.

### CUIVRE

$\text{Cu} = 63,6$

Le cuivre se rencontre ordinairement, en Europe, sous la forme de sulfure  $\text{Cu}_2\text{S}$  (chalcosine) et de sulfure double  $\text{CuFeS}_2$  (chalcopysite) ; parmi les autres minerais, très nombreux, nous

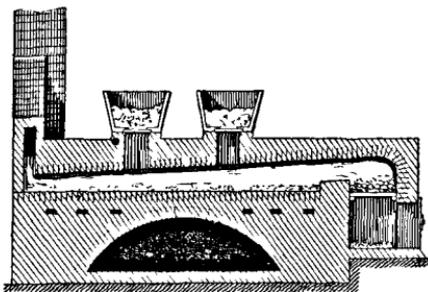
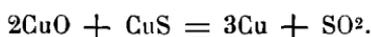


FIG. 45. — Grillage de la pyrite cuivreuse.

citerons la cuprite  $\text{Cu}_2\text{O}$ , et les hydrocarbonates : azurite,  $2\text{CuCO}_3, \text{Cu}(\text{OH})_2$ , malachite  $\text{CuCO}_3, \text{Cu}(\text{OH})_2$  ; aux États-Unis on trouve de grandes quantités de cuivre natif ou d'oxyde.

L'extraction repose sur un principe unique : ramener le minerai à l'état d'oxyde et réduire celui-ci par le charbon. Le procédé est assez long lorsqu'on part du minerai sulfuré. On commence par le griller à l'air (*fig. 45*), ce qui oxyde partiellement le sulfure ; en chauffant ensuite avec du sable et du charbon, on fait passer le sulfure de fer dans les scories ; la *matte* ainsi obtenue est soumise à de nouveaux grillages et chauffée à nouveau dans des fours :



Enfin, pour enlever l'excès d'oxyde, on réduit au charbon.

Le cuivre tout à fait pur est obtenu en grand par électrolyse du sulfate, en petit par la réduction de CuO dans un courant d'hydrogène.

Le cuivre est un beau métal rouge, très malléable et très ductile ; réduit en feuilles minces, il laisse passer une lumière verte ; sa densité est 8,8 ; il fond à 1080°, et se volatilise à la température de la flamme oxydrique. Il acquiert par le frottement une odeur et une saveur désagréables qu'il communique aussi à l'eau. Inaltérable dans l'air sec, il se recouvre peu à peu à l'air humide d'une couche verdâtre de carbonate, dite *vert-de-gris*. Chauffé, il se transforme en oxyde noir.

Les acides H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> et HCl étendus ne l'attaquent pas, mais ils favorisent son oxydation à l'air et le dissolvent ensuite. Le cuivre se dissout de même dans l'eau ammoniacale. Nous avons vu son attaque par H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> chaud dans la préparation de SO<sup>2</sup>, et par HAzO<sup>3</sup> à froid dans celle de AzO. Ajoutons enfin qu'il est précipité de ses solutions aqueuses par le zinc et le fer.

**Alliages du cuivre.** — Le cuivre est très ductile et se laisse étirer en fils fins (fils des lignes téléphoniques) ; mais on ne peut le couler facilement, car il se contracte irrégulièrement pendant le refroidissement et ne remplit pas les formes. On emploie d'habitude, dans ce but, les alliages. Les

principaux sont le *laiton* (67 0/0 de cuivre, 33 0/0 de zinc) ; il est jaune et notablement plus dur que le cuivre. Les alliages de cuivre et d'étain sont désignés sous le nom de *bronzes* ; on distingue :

	Cuivre	Étain
Le bronze des canons...	1.000 parties	8-11 parties
» » cloches...	780 —	220 —
Le métal des télescopes.	770 —	33 et un peu d'arsenic

Le bronze d'aluminium est formé de 900 parties de cuivre et 100 parties d'aluminium. Citons encore le *maillechort*, ou *argentan*, alliage triple, formé de 500 parties de cuivre, 250 parties de zinc, 250 parties de nickel.

### COMBINAISONS DU CUIVRE

Nous avons dit que le cuivre donne deux séries de composés, les sels cuivreux et les sels cuivriques. Les sels cuivriques sont les plus stables, ils ressemblent aux autres dérivés des métaux bivalents. Les composés cuivreux ne sont guère stables ; à l'air, ils tendent à se transformer en composés cuivriques ; ils offrent quelque analogie avec les dérivés mercurieux qui ont les mêmes formules.

#### Hydruure de cuivre



Se forme quand on chauffe vers 60° une solution concentrée de  $\text{CuSO}_4$  avec une solution d'acide hypophosphoreux  $\text{H}_3\text{PO}_2$  ; c'est un précipité jaune, devenant ensuite brun ; il se décompose à 60° en cuivre et hydrogène.

#### Oxyde cuivreux. — Oxydule de cuivre



Ce composé existe en grandes masses à l'état naturel (cuprite) : on l'obtient ordinairement en réduisant un sel de

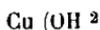
cuivre par le glucose, en présence de la potasse (liqueur de Fehling); il se précipite sous la forme d'une poudre rouge cristalline. Tel quel, il ne s'oxyde pas à l'air, l'eau ammoniacale le dissout; la solution absorbe de l'oxygène en se transformant en combinaison cuivrique. Les acides ne se combinent pas à cet oxyde.

#### Oxyde cuivrique



Il prend naissance quand on chauffe des copeaux de cuivre à l'air et aussi en calcinant le nitrate. C'est une poudre noire amorphe qui se dissocie vers  $1.000^{\circ}$  et se décompose dans le four électrique vers  $2.500^{\circ}$ . L'oxyde de cuivre est réduit facilement, au rouge, par l'hydrogène, par le charbon ou par les substances organiques; aussi s'en sert-on dans les *combustions* de matières organiques où l'on se propose de doser le carbone et l'hydrogène. (Voir *Chimie organique.*)

#### Hydroxyde



C'est le précipité bleu qui se forme quand on traite un sel de cuivre par la potasse ou la soude; si on fait bouillir la solution, il se déshydrate au sein de l'eau et se transforme en oxyde noir, anhydre.

L'oxyde de cuivre, ainsi que l'hydroxyde, se dissolvent dans l'ammoniaque en un liquide bleu foncé; c'est la *liqueur de Schweizer* qui jouit de la propriété de dissoudre la cellulose (papier, coton).

#### Sulfure cuivreux



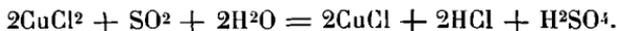
Se trouve répandu dans la nature sous le nom de *chalcosine*, et peut s'obtenir artificiellement en brûlant le cuivre dans la vapeur de soufre.

**Sulfure cuivrique**

C'est le précipité noir, qui se forme par l'action de H<sup>2</sup>S sur les sels de cuivre ; il est insoluble dans les acides étendus. On l'a obtenu également en comprimant à 7.000 atmosphères un mélange de soufre et de cuivre en poudre.

**Chlorure cuivreux**

S'obtient en réduisant le chlorure cuivrique qu'il suffit de faire bouillir avec un excès de cuivre. Quand on dirige un courant de gaz sulfureux dans le mélange de sulfate de cuivre et de sel marin, il se précipite une poudre blanche qui constitue le sel cuivreux. On a d'abord par double décomposition une solution de chlorure cuivrique qui est ensuite réduite par SO<sup>2</sup> :



Le chlorure cuivreux fond à 430° et distille au rouge vif ; sa densité de vapeur lui assigne la formule Cu<sup>2</sup>Cl<sup>2</sup>. Il verdit rapidement à l'air en formant un sel basique. Il est soluble dans l'acide chlorhydrique et dans l'ammoniaque, et ces solutions ont la propriété d'absorber divers gaz non saturés, tels que l'oxyde de carbone et l'acétylène.

**Chlorure cuivrique**

Se prépare en dissolvant l'oxyde ou le carbonate dans l'acide chlorhydrique ou en attaquant le métal par l'eau régale ; beaux cristaux verts, renfermant 2H<sup>2</sup>O, solubles dans l'eau et dans l'alcool.

## Sulfate de cuivre



Produit de la dissolution du cuivre dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentré, il est obtenu en grand par le grillage du sulfure suivi de lessivages méthodiques. C'est un sel bleu, cristallisant avec  $5\text{H}_2\text{O}$  (vitriol bleu) ; il perd 4 molécules d'eau à  $100^\circ$ , la cinquième seulement au-dessus de  $200^\circ$ . Le sel anhydre est blanc, très avide d'eau ; il peut servir à reconnaître l'alcool absolu, car il bleuit par l'absorption des moindres traces d'eau. Il a une grande tendance à former des sels doubles. Les usages du sulfate de cuivre sont nombreux ; il sert en galvanoplastie pour cuivrer les objets. Avec de l'ammoniaque il forme l'eau céleste employée contre le mildiou ; avec la chaux, la bouillie bordelaise. Sa solution sert à chauffer les grains, c'est-à-dire les protéger contre les parasites. — Enfin, en médecine, on utilise ses propriétés émétiques et antiseptiques.

Citons encore l'azotate, bleu,  $\text{Cu}(\text{AzO}_3)_2$  ; — le carbonate, qui n'existe que sous la forme de sels basiques ; — l'arsénite, dit vert de Scheele, obtenu en précipitant un sel de cuivre par de l'acide arsénieux dissous dans  $\text{K}_2\text{CO}_3$  ; l'acéto-arsénite ou vert de Schweinfurth ; couleurs vertes que l'on emploie encore aujourd'hui malgré leur toxicité (due à la présence de l'arsenic).

Les sels de cuivre sont moins vénéneux qu'on le croyait jadis ; à haute dose, ils constituent leur propre contrepoison en provoquant des vomissements.

## ARGENT

$$\text{Ag} = 108$$

L'argent se rencontre quelquefois à l'état natif ; plus souvent sous la forme de chlorure, dit argent corné, masses compactes se laissant couper au couteau comme de la corne (Amérique du Nord). Dans l'Amérique du Sud, on le trouve

uni au soufre, au sélénium, au tellure, à l'antimoine. Enfin, en Europe, il se trouve combiné à la blende ( $ZnS$ ), au cuivre pyriteux et principalement à la galène ( $PbS$ ) sous la forme de sulfure ou d'arséniure.

L'extraction de l'argent est assez compliquée; nous résumerons en quelques mots les trois principaux procédés :

1° On grille le minerai avec des matières siliceuses; on obtient une matte formée de  $FeS$ ,  $CuS$ ,  $Ag_2S$ ; cette matte est oxydée dans des fours à flamme, l'argent est mis sous la forme de sulfate soluble qu'on peut extraire à l'eau. On précipite le métal de la solution au moyen du cuivre.

2° Méthode américaine (amalgamation): le minerai concassé est réduit en pâte en le délayant avec de l'eau; on l'additionne ensuite de  $NaCl$ , puis d'un mélange de sulfates de fer et de cuivre provenant du grillage de pyrites, enfin, de mercure. Les sulfates, en présence de  $NaCl$ , donnent des chlorures qui transforment l'argent en chlorure; celui-ci se dissout peu à peu dans  $NaCl$  et est réduit par le mercure qui passe à l'état de calomel; enfin, l'argent mis en liberté s'amalgame avec l'excès de mercure. On distille l'amalgame, le mercure se volatilise et est recueilli, l'argent reste.

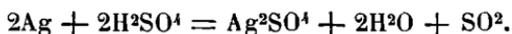
3° Enfin, nous verrons, en étudiant le plomb, comment on peut extraire l'argent de ses minerais argentifères.

L'argent chimiquement pur se prépare en passant par l'azotate que l'on précipite par  $HCl$ ; on réduit le chlorure, soit par le zinc et  $HCl$  étendu, soit en le fondant avec un mélange de carbonate de soude, de carbonate de potasse et de salpêtre.

L'argent est un métal blanc, brillant, de densité 10,5, assez mou et très ductile. Il fond à  $957^\circ$  et se volatilise dans la flamme oxyhydrique, en donnant une vapeur verdâtre. Il n'est pas oxydé par l'oxygène, mais un peu par l'ozone. Quand il est fondu, il peut dissoudre jusqu'à 22 fois son volume d'oxygène, qu'il dégage de nouveau par refroidissement.

L'argent s'unit directement aux halogènes; au contact de l'acide chlorhydrique, il se recouvre d'une couche blanche de

chlorure. Il est attaqué et dissous par l'acide sulfurique concentré et chaud :



L'acide nitrique, même étendu et froid, le dissout facilement.

L'argent étant assez mou, on ne l'emploie qu'allié au cuivre ; les pièces de 5 francs renferment 90 0/0 d'argent ; la vaisselle d'argent, 95 0/0 ; les bijoux, 80 0/0.

### COMBINAISONS DE L'ARGENT

L'argent est monovalent dans la grande majorité de ses combinaisons.

#### Oxyde



L'oxyde se précipite quand on ajoute de la potasse ou de la soude à la solution d'un sel de ce métal ; c'est une poudre brune, très peu soluble dans l'eau, à qui elle communique néanmoins une réaction alcaline, décelant ainsi le caractère basique, très prononcé, de cet oxyde (probablement  $\text{AgOH}$ , en dissolution dans l'eau). L'hydroxyde  $\text{AgOH}$  n'a pas été isolé, cependant l'oxyde d'argent humide jouit de toutes les propriétés des hydroxydes ordinaires.  $\text{Ag}^2\text{O}$  est soluble dans l'ammoniaque ; par évaporation, on obtient des cristaux noirs  $\text{Ag}^2\text{O}, 2\text{AzH}^3$  ; c'est l'*argent fulminant* qui, sec, détone avec une extrême violence.

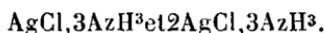
#### Sulfure



Existe à l'état naturel, est précipité par  $\text{H}^2\text{S}$  des solutions argentiques ; poudre noire insoluble dans l'eau et l'ammoniaque.

**Chlorure**

Se trouve dans la nature sous le nom d'*argent corné*; se forme quand on verse de l'acide chlorhydrique ou un chlorure dans la solution d'un sel d'argent; c'est un précipité blanc, cailleboté, fondant à 431° en donnant une masse cornée. Il est insoluble dans les acides étendus, un peu soluble dans l'acide chlorhydrique concentré et le sel marin, facilement dans l'ammoniaque, le cyanure de potassium, l'hypo-sulfite de soude. A l'état sec, le chlorure d'argent absorbe le gaz ammoniac et forme les combinaisons dissociables :

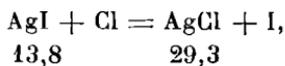
**Bromure d'argent**

Sel jaune clair, se dissout dans l'ammoniaque plus difficilement que AgCl.

**Iodure d'argent**

Précipité jaune, insoluble dans l'ammoniaque.

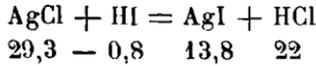
Le chlore gazeux déplace l'iode de AgI à chaud :



les nombres indiquant les chaleurs de formation, on voit que cette réaction dégage :

$$29,3 - 13,8 = 15^{\text{c}}, 5.$$

Inversement le gaz iodhydrique déplace le chlore et met HCl en liberté :



La chaleur dégagée est :

$$(13,8 + 22) - (29,3 - 0,8) = 7c,3.$$

Les deux réactions sont exothermiques.

Les trois sels halogénés de l'argent noircissent sous l'action de la lumière ; si l'exposition à la lumière ne dure que quelques secondes, le noircissement est à peine visible, mais sous l'action de certains réactifs appelés révélateurs (acide pyrogallique, sulfate ferreux), les portions touchées par la lumière sont réduites avec mise en liberté d'argent divisé noir ; c'est sur cette propriété que repose la photographie.

#### Azotate d'argent



Se prépare en dissolvant l'argent dans l'acide nitrique étendu et faisant cristalliser ; si l'on part d'un alliage d'argent et de cuivre, on dissout dans l'acide nitrique, puis on évapore au bain de sable, et l'on continue à chauffer *doucement*, jusqu'à ce que tout l'azotate de cuivre bleu se soit décomposé en oxyde noir ; à ce moment, l'azotate d'argent plus stable est encore intact ; on reprend par l'eau, on filtre et on fait cristalliser.

L'azotate d'argent est un beau corps blanc, de densité 4,3, qui se dissout dans son poids d'eau froide et dans la moitié de son poids d'eau bouillante. Il noircit lentement sous l'action de la lumière et des matières organiques ; la couleur est due à l'argent réduit. Le nitrate d'argent fond à 218° ; il peut être coulé en baguettes et sert alors aux médecins sous le nom de *Pierre infernale* pour cautériser les plaies.

En solution ammoniacale, il sert à teindre les cheveux en noir et à marquer le linge.

Enfin, on l'emploie dans l'argenture ; dans la galvanoplastie on a recours au cyanure double d'argent et de potassium  $\text{AgCAz}$ ,  $\text{KCAz}$ . Pour argenter le verre, on le chauffe à  $40^\circ$  et l'on verse successivement sur sa surface deux solutions : l'une contenant une matière organique réductrice (aldéhyde, sucre de lait, acide tartrique) ; l'autre du nitrate d'argent ammoniacal. Peu à peu le sel d'argent est réduit et le métal se précipite sur le verre en formant une couche adhérente et brillante.

## OR

$\text{Au} = 197$

L'or ne se rencontre guère qu'à l'état natif (Californie, Australie, Afrique du Sud, Monts Oural) ; on désagrège le minerai qui le renferme par de l'eau ; cette eau traverse ensuite des rigoles dont le fond est garni de lames transversales et où l'on verse du mercure. Les paillettes d'or se combinent au mercure qu'il suffit de rassembler de temps à autre et de soumettre à la distillation. Ce procédé ne permet pas de retirer tout l'or du minerai ; lorsque celui-ci est pauvre, et pour utiliser les résidus de l'amalgamation, on traite les produits bien divisés par des solutions de cyanure de potassium  $\text{KCAz}$ , renfermant de 500 à 3.000 grammes de cyanure par mètre cube et qui dissolvent l'or métallique. Les liquides obtenus sont ensuite précipités par du zinc en limaille ; on enlève le zinc avec de l'acide chlorhydrique et les autres métaux précipités tels que l'argent et le cuivre par un traitement à l'acide nitrique, puis à l'acide sulfurique bouillant. — On utilise également l'électrolyse pour la précipitation des métaux dissous par le cyanure.

L'or pur est un métal jaune, mou comme le plomb, de densité 19,3. C'est le plus malléable et le plus ductile des métaux ; on peut le réduire en feuilles de  $0^{\text{mm}},001$  d'épaisseur qui

laissent passer une lumière verte. Il fond à 1040°. L'oxygène ne l'altère à aucune température; il en est de même des acides. Il est dissous par l'eau régale (p. 120) qui le transforme en trichlorure. Le chlore libre agit de la même façon. Il se dissout dans KCAz, surtout quand il est très divisé. Le métal est précipité de ses solutions par la plupart des autres métaux et par les réducteurs.

Comme l'or est très mou et s'userait rapidement, on n'emploie pas le métal pur; ordinairement, on l'allie au cuivre ou à l'argent: les monnaies d'or renferment 10 0/0 de cuivre, les bijoux renferment de 75 à 92 0/0 d'or.

L'or donne naissance à deux séries de combinaisons: les sels aureux, analogues aux sels d'argent et aux sels cuivreux ou mercurieux, et les sels auriques où l'or est trivalent.

Parmi les combinaisons aureuses, nous signalerons l'*oxyde*  $Au^2O$ : poudre violet foncé qui se précipite quand on verse de la potasse dans la solution de  $AuCl$ ; corps peu stable, se décomposant à 250°, en or et oxygène. — Le *chlorure*  $AuCl$ , obtenu en chauffant le trichlorure à 480°, constitue une poudre blanche insoluble, que la chaleur décompose et qui, dans l'eau, se transforme lentement en chlorure aurique:

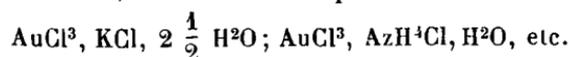


L'oxyde ou le sulfure aurique dissous dans KCAz donnent, par évaporation, de grands prismes incolores de *cyanure double d'or et de potassium*  $AuCAz$ , KCAz qui servent à *dorer* les objets en galvanoplastie.

#### Chlorure aurique

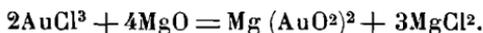


Se produit dans l'action directe du chlore sur l'or ou en dissolvant le métal dans l'eau régale. Masse cristalline, rouge brun, très déliquescence, facilement soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, formant beaucoup de sels doubles bien cristallisés:



Oxyde  $\text{Au}^2\text{O}^3$ . — Acide aurique  $\text{Au}(\text{OH})^3$ 

Le chlorure mis à digérer avec de la magnésie abandonne peu à peu son chlore et se convertit en oxyde  $\text{Au}^2\text{O}^3$ ; on enlève l'excès de magnésie par l'acide nitrique.  $\text{Au}^2\text{O}^3$  est une poudre brune qui, à  $250^\circ$ , se décompose en or et oxygène. — Si on enlève l'excès de magnésie par de l'acide azotique étendu, il reste l'hydroxyde  $\text{Au}(\text{OH})^3$  sous la forme d'une poudre jaune rouge. L'oxyde, aussi bien que l'hydrate, sont insolubles dans l'eau et les acides. Ils se dissolvent dans les alcalis, indiquant bien le caractère acide de ce dérivé de l'or trivalent. Aussi, l'hydroxyde est-il appelé souvent *acide aurique* et donne-t-il naissance à des sels; signalons l'aurate de potasse  $\text{KAuO}^2 + 3\text{H}^2\text{O}$ ; belles aiguilles jaunes, solubles dans l'eau. Dans l'action de la magnésie sur le trichlorure, il se forme l'aurate de magnésium :



Le *pourpre de Cassius* est un précipité rouge brun qui se forme en ajoutant du chlorure d'étain  $\text{SnCl}^2$  au chlorure d'or; on l'emploie pour colorer le verre, la porcelaine, en rouge rubis ou en rose. La couleur rouge paraît être due à de l'or métallique finement divisé.

## ALUMINIUM

Al — 27

L'aluminium est un métal trivalent offrant beaucoup d'analogie avec un métalloïde, le bore, également trivalent. C'est un métal extrêmement répandu; sous la forme de silicate basique, il constitue les argiles vulgaires; les *feldspaths* et les *micas* sont des silicates doubles d'aluminium et de métaux divers (K, Na, Mg, Ca, Fe).

On a préparé longtemps le métal par le procédé Deville,

en traitant au rouge le chlorure  $\text{AlCl}_3$ , ou mieux le chlorure double de Al et Na par le sodium métallique :



La *cryolithe* naturelle (Groënland), ou fluorure double d'Al et de Na,  $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{NaF}$ , est également décomposable par le sodium.

Actuellement, on n'a recours qu'à l'électrolyse ; l'opération porte sur un mélange d'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , de  $\text{AlF}_3$  et de  $\text{NaF}$  ; la masse, maintenue à une température de 1.000 à 1.400°, est soumise à l'action du courant, le métal fondu se sépare au bas de la catode de charbon.

L'aluminium est un métal blanc bleuâtre, très ductile, très malléable, ayant à peu près la densité du verre 2,6. Il fond à 653°. Il est à peu près inaltérable à l'air ; l'acide nitrique ne l'attaque pas ; l'acide sulfurique n'agit qu'à l'ébullition ; par contre,  $\text{HCl}$  le dissout facilement ; il en est de même des alcalis qui le transforment en aluminates avec dégagement d'hydrogène. Il brûle dans l'oxygène en donnant une flamme très éclairante et se transforme en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

L'aluminium est très employé, soit pur, soit allié au cuivre, partout où la légèreté doit être unie à l'élasticité et à la solidité (fléaux de balance).

Le *bronze d'aluminium* qui renferme 10 0/0 de ce métal uni au cuivre, a la couleur de l'or ; il sert à fabriquer des montres, des couverts, etc.

#### Oxyde. — Alumine



Cet oxyde est très répandu ; quand il est incolore, il constitue le *corindon*. Colorée par diverses matières étrangères l'alumine cristallisée forme un certain nombre de matières précieuses : le *rubis* qui est rouge ; la *topaze*, jaune ; l'*émeraude*, verte ; — l'*améthyste*, violet ; — le *saphir*, bleu ou

incolore. — L'*émeri* est un corindon grenu ; c'est un corps très dur servant au polissage du verre. — Artificiellement, on obtient l'alumine sous la forme d'une poudre blanche, amorphe, par calcination de l'hydrate. L'alumine est insoluble dans l'eau, l'hydrogène ne la réduit pas, le charbon ne la décompose qu'aux hautes températures du four électrique. Elle fond et cristallise vers  $2.250^{\circ}$  et se volatilise à plus haute température.

Les hydrates de l'alumine sont nombreux : l'hydrate normal  $\text{Al}(\text{OH})_3$  ou  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  existe dans la nature sous le nom de *gibbsite* ; mélangé à de l'oxyde de fer  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , il constitue la *bauxite*. On l'obtient sous la forme d'une masse blanche gélatineuse, en précipitant un sel d'alumine par l'ammoniaque ou les carbonates alcalins. Ce précipité se dissout facilement dans les acides, ainsi que dans la potasse et la soude, montrant bien le double caractère de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . — L'hydrate  $\text{Al}(\text{OH})_3$  se produit aussi lors de la décomposition d'une solution d'aluminate de potasse, au contact d'une trace d'alumine (Ditte). — On fabrique industriellement l'hydrate d'alumine en décomposant la bauxite au rouge par le carbonate de soude, puis on extrait par l'eau et on précipite par un courant d'acide carbonique.

L'hydrate gélatineux est soluble aussi dans les solutions de chlorure ou d'acétate d'aluminium ; si on soumet une solution à la dialyse (p. 172), les sels traversent peu à peu la membrane et il reste une solution limpide d'alumine, ayant une réaction faiblement alcaline et se précipitant sous les moindres influences.

L'alumine gélatineuse jouit de la propriété de précipiter les matières colorantes de leurs solutions et de s'y combiner en formant des composés insolubles appelés *laques*. C'est pour cette raison qu'en teinture on emploie comme mordant l'alumine et ses sels (acétate d'alumine, aluminate de soude) pour fixer les couleurs sur la fibre de l'étoffe.

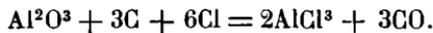
## Aluminates

Les aluminates dérivent de l'hydrate normal  $\text{Al}(\text{OH})_3$  ou du méta-hydrate  $\text{HAlO}_2$  ; les alcalins sont les plus importants :  $\text{KAlO}_2$ ,  $\text{NaAlO}_2$ ,  $\text{Na}_3\text{AlO}_3$  ; ce sont des sels très peu stables dont les solutions sont décomposées par l'acide carbonique et même par l'agitation, quand on y introduit un peu d'alumine cristallisée. — Les chlorures alcalino-terreux précipitent les aluminates correspondants, par exemple.  $\text{Ca}(\text{AlO}_2)_2$  ; ces aluminates se rencontrent fréquemment ; le groupe important des *spinelles* comprend principalement de l'aluminate de magnésium  $\text{Mg}(\text{AlO}_2)_2$ .

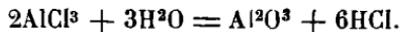
## Chlorure d'aluminium



Ce corps se prépare en faisant arriver un courant de chlore sur le métal chauffé, ou bien sur un mélange intime d'alumine et de charbon :



Le chlorure se sublime en lamelles blanches. Semblable aux chlorures métalloïdiques, il est très avide d'eau, et fume à l'air en se combinant à la vapeur d'eau :



On s'en sert beaucoup dans les synthèses de chimie organique.

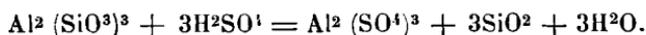
## SELS D'ALUMINE

Le caractère basique de l'aluminium est plus prononcé que son caractère acide, sans être cependant bien fort ; ainsi l'alumine ne se combine pas aux acides faibles, tels que  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  ; les carbonates et les sulfures alcalins précipitent de l'hydrate d'alumine de ses sels.

## Sulfate d'aluminium. — Aluns



On le fabrique en attaquant l'argile par  $\text{H}^2\text{SO}_4$ , filtrant pour séparer la silice et faisant évaporer :



Ce sel renferme toujours du fer que l'on précipite par le cyanure jaune.

Un sulfate naturel est l'*alunite*, qui sert à la préparation de l'alun ; il dérive de la base primaire  $\text{AlO.OH}$ , et a pour formule :  $(\text{AlO})^3\text{K}^2 (\text{SO}_4)^2, 3\text{H}^2\text{O}$ .

Le sulfate d'alumine sert à l'encollage du papier et en teinture, comme mordant.

Il jouit de la propriété de se combiner aux sulfates des métaux alcalins pour donner des sels doubles appelés *aluns*  $\text{Al}^2(\text{SO}_4)^3, \text{K}^2\text{SO}_4, 24\text{H}^2\text{O}$ , ou, plus simplement  $\text{AlK} (\text{SO}_4)^2, 12\text{H}^2\text{O}$ . Dans cette formule on peut remplacer K par Na,  $\text{AzH}^4$ , et Al par Cr, Mn, Fe, Ni, Co, et on obtient ainsi la formule de corps qui existent, tous construits sur le même type, cristallisant de la même manière avec 12 molécules d'eau (système cubique) et auxquels on a donné le nom générique d'aluns.

Les aluns ordinaires se préparent en partant des argiles que l'on transforme d'abord en sulfate d'alumine ; on ajoute au sulfate brut du sulfate de potasse ou d'ammoniaque, suivant que l'on veut obtenir de l'alun potassique ou ammoniacal. On peut aussi retirer l'alun de potasse de l'alunite (alun de Roine), il suffit de chauffer la masse et d'extraire à l'eau bouillante, l'alun cristallise par refroidissement :



L'alun de potasse cristallise en grands octaèdres solubles dans l'eau. La solution a une réaction acide et possède un goût spécial douceâtre et astringent. Cristallisé en présence d'une

petite quantité de carbonate de soude ou de potasse, il donne des cubes, c'est l'alun cubique. L'alun fond vers 100° dans son eau de cristallisation, puis il perd peu à peu cette eau et devient anhydre en se boursoufflant.

L'alun est employé comme mordant dans la teinture (où il est du reste peu à peu remplacé par les autres sels d'alumine), et pour la clarification des suifs et des eaux bourbeuses. En médecine, on s'en sert comme astringent et antiseptique; la poudre d'alun calciné constitue un caustique et un désinfectant.

L'alun ammoniacal  $\text{Al.AzH}^4$ .  $(\text{SO}^4)^3, 12\text{H}^2\text{O}$  tend à remplacer l'alun potassique, parce qu'on le produit à meilleur compte. Quant à l'alun de soude, il cristallise difficilement; l'industrie ne l'emploie pas, car il lui faut des corps absolument exempts de fer; une belle cristallisation permet seule d'arriver à ce résultat.

#### Silicates d'alumine. — Porcelaine. — Faïence

Ce sont des composés extrêmement répandus; les *feldspaths*, les *grenats*, les *micas* sont des silicates doubles de Al et de K ou Na; les micas unis au quartz constituent le granit. Sous l'action lente, mais continue, de l'eau, ces roches sont peu à peu désagrégées; le silicate alcalin est entraîné à l'état dissous, le silicate d'alumine reste déposé. Tout à fait pur, il est blanc et constitue le *kaolin*, ou *terre à porcelaine*. Moins pur, le silicate d'alumine forme l'*argile ordinaire*, la *terre de pipe*, la *terre à poterie*; la *terre glaise* ordinaire renferme du calcaire; si la proportion dépasse 20 0/0, on a ce qu'on nomme les *marnes* qui servent comme amendement en agriculture.

Pour fabriquer la *porcelaine*, on prépare un mélange très intime de kaolin, de feldspath et de quartz; sous l'action d'une chaleur de 1.200-1.300° le feldspath fond, remplit les pores de la pâte et donne ce corps translucide qui est la porcelaine. — La *faïence* a une composition variable; il y entre de la craie; pour rendre les pièces imperméables, on les trempe dans un mélange de feldspath, de quartz, de craie,

de borax, puis on les chauffe à haute température ; le mélange fond et s'étale sur les surfaces (*couvertes*). On devrait éviter l'emploi des couvertes à base de plomb qui cèdent trop facilement leur métal aux acides de nos préparations culinaires. Avec la terre glaise ordinaire, on fabrique la *poterie* commune ; ordinairement, on la rend imperméable en projetant du sel marin dans les fours en feu ; celui-ci est décomposé par la vapeur d'eau de la poterie humide en  $\text{HCl} + \text{NaOH}$  ; la soude vient former à la surface des objets un silicate fusible.

#### Outremers

Ces corps, qui constituent une classe importante de couleurs minérales, sont des combinaisons de silicates d'Al et Na et de polysulfures de sodium. On les obtient en chauffant à l'abri de l'air un mélange de silicate d'alumine de carbonate de soude, de soufre et de charbon de bois ; on a d'abord une masse verte — *outremers verts* ; — on les lave à l'eau, on les sèche, on les mélange avec de la fleur de soufre et on chauffe jusqu'à ce que la coloration bleue désirée soit atteinte. L'acide chlorhydrique les décolore avec dégagement de  $\text{H}^2\text{S}$ . On peut obtenir également des outremers rouges et violets, en traitant les précédents par un mélange d'air et de gaz chlorhydrique, vers  $150^\circ$ .

#### ÉTAIN ET PLOMB

De même que nous avons comparé l'aluminium trivalent au bore, de même, à côté des métalloïdes tétravalents C et Si, nous pouvons ranger les métaux Sn et Pb. En les examinant suivant l'ordre des poids atomiques, on voit le caractère métalloïque s'effacer peu à peu.

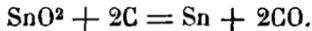
L'étain tétravalent donne des composés tout à fait analogues à ceux du carbone et du silicium :  $\text{SnCl}^4$ ,  $\text{SnO}^2$ ,  $\text{H}^2\text{SnO}^3$ . Mais, de même que l'aluminium, l'étain tétravalent peut

fonctionner comme un acide et comme une base faible (stannates, sels stanniques). L'étain est aussi bivalent. L'oxyde stanneux  $\text{SnO}$  est basique et forme des sels avec les acides (sels stanneux). Le plomb, par contre, tout en ayant aussi deux valences comme l'étain, donne de préférence des composés bivalents; l'oxyde  $\text{PbO}$  est fortement basique. Dans la suite des bioxydes  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{PbO}_2$  on peut constater la diminution progressive du caractère acide.

## ÉTAÏN

$\text{Sn} = 118$

Le minerai d'étain est ordinairement le bioxyde  $\text{SnO}_2$ , appelé *cassitérite* par les minéralogistes: on le trouve presque pur dans les Indes orientales (presqu'île de Malacca) et au Chili; il est mêlé à l'arsenic et au cuivre en Cornouailles (Angleterre). On réduit l'oxyde par le charbon :



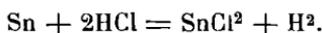
Pour purifier le métal, on le refond et on le sépare ainsi de la plupart des impuretés moins fusibles que lui.

L'étain est un métal presque aussi blanc que l'argent, de densité 7,3; il possède une structure cristalline; quand on brise un bâton d'étain, il fait entendre un bruit particulier, le *cri de l'étain*, dû au frottement des cristaux microscopiques les uns contre les autres. Quand on refroidit fortement l'étain pur, il perd son éclat, augmente de volume et devient friable, de sorte qu'il finit par tomber en poussière. L'étain se laisse étendre en lames très minces.

Il fond à 228° et se volatilise à la température du chalumeau oxyhydrique. Ne s'oxydant pas à l'air à la température ordinaire, il peut servir à recouvrir les objets fabriqués avec des métaux plus altérables, comme par exemple, les ustensiles de cuisine en cuivre et en fer. Pour *étamer* les objets, on commence par les décaper en les frottant à chaud, avec du

chlorhydrate d'ammoniaque qui enlève l'oxyde, puis on les plonge dans l'étain fondu. Malheureusement, l'étain dont se servent les étameurs est souvent mélangé à du plomb, et cette négligence provoque fréquemment des accidents, des empoisonnements saturnins.

L'étain se dissout dans l'acide chlorhydrique chaud, avec dégagement d'hydrogène :



L'acide sulfurique le transforme à chaud en sulfate  $\text{SnSO}^4$ . Il se dissout dans l'acide azotique étendu, en produisant à la fois un sel stanneux et un sel stannique; une élévation de température, un accroissement de concentration de l'acide fait diminuer, toutes choses égales d'ailleurs, la proportion du sel stanneux.

**Alliages de l'étain.** — Nous en avons déjà mentionné quelques-uns, à propos des alliages de cuivre; citons encore le *métal anglais*, qui doit renfermer 90 parties d'étain et 10 parties d'antimoine; ces métaux sont souvent accompagnés de 2 à 3 parties de zinc et jusqu'à 1 partie de cuivre. Les gobelets d'hôpitaux, les mesures d'étain renferment 90 à 95 parties d'étain et 5 à 10 parties de plomb.

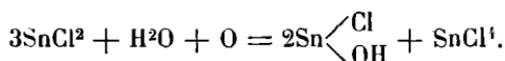
## COMPOSÉS DE L'ÉTAIN

### Chlorure stanneux



Le composé anhydre se produit quand on chauffe l'étain dans un courant de gaz  $\text{HCl}$ ; masse blanche, translucide, qui fond à  $250^\circ$  et bout vers  $620^\circ$ . Si l'on dissout l'étain dans l'acide chlorhydrique concentré, en amorçant la réaction par quelques gouttes d'acide nitrique, on obtient par évaporation de la liqueur des cristaux  $\text{SnCl}^2, 2\text{H}^2\text{O}$ , connus dans l'industrie sous le nom de *sel d'étain*; ce composé est soluble

dans une petite quantité d'eau; si l'on ajoute de l'eau en excès, il se précipite divers oxychlorures avec mise en liberté d'acide chlorhydrique. L'addition d'acide chlorhydrique, d'acide tartrique, de chlorure d'ammonium empêche la formation des oxychlorures. La solution de sel d'étain constitue un réducteur énergique; elle absorbe l'oxygène de l'air, et il se précipite alors un sel basique :

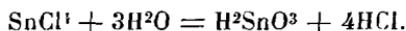


On utilise ses propriétés réductrices en teinture, pour enlever les couleurs dérivant des sels ferriques ou manganiques, composés qui sont réduits.

#### Chlorure stannique



Si l'on dirige un courant de chlore sur de l'étain chauffé, il distille un liquide incolore, fumant fortement à l'air, très lourd (densité: 2,27) : c'est le tétrachlorure, appelé aussi *liqueur fumante de Libavius*; il bout à 120° et se solidifie à - 33°. Ce produit attire peu à peu l'humidité de l'air et se transforme en masse butyreuse  $\text{SnCl}^4, 3\text{H}_2\text{O}$ . Ce chlorure n'existe pour ainsi dire pas en solution aqueuse, il est presque complètement décomposé en acide stannique et acide chlorhydrique :



Dès qu'on neutralise l'acide chlorhydrique par un alcali, l'acide stannique se précipite sous forme de gelée.

#### Oxyde stanneux



Le chlorure stanneux, traité par un alcali ou un carbonate alcalin, laisse précipiter un hydroxyde stanneux blanc,

$2\text{SnO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , qui est insoluble dans l'ammoniaque, mais qui se dissout facilement dans la potasse. La solution potassique, évaporée très lentement, laisse déposer des cristaux bruns de l'oxyde  $\text{SnO}$ . Cet oxyde s'obtient amorphe en décomposant l'hydroxyde par la chaleur dans une atmosphère de gaz carbonique qui empêche l'oxydation. Le protoxyde chauffé à l'air brûle en donnant  $\text{SnO}^2$ .

Oxyde stannique. — Bioxyde d'étain



Se rencontre dans la nature sous le nom de *cassitérite* (densité : 6,8). On l'obtient artificiellement en chauffant l'étain à l'air; poudre blanche, amorphe, insoluble dans les acides et les alcalis. Le produit est attaqué par les alcalis en fusion avec lesquels il forme des stannates solubles. On peut l'avoir cristallisé en dirigeant dans un tube chauffé au rouge un mélange de vapeurs d'eau et de tétrachlorure.

Si l'on ajoute un alcali à une solution aqueuse de tétrachlorure, il se produit un précipité blanc qui, lavé et séché à l'air, répond à peu près à la formule  $\text{Sn}(\text{OH})^4$ ; séché en présence d'acide sulfurique, il renferme une molécule d'eau de moins et a pour formule  $\text{H}^2\text{SnO}^3$  : c'est l'*acide stannique* proprement dit qui se dissout facilement dans les acides chlorhydrique et azotique concentrés et aussi dans les alcalis. — Si l'on dissout l'étain dans de l'acide nitrique moyennement concentré, on obtient un produit blanc qui a l'aspect et la composition de l'acide stannique, mais qui ne possède pas la propriété de se dissoudre dans les acides; cette modification porte le nom d'*acide métastannique*; les deux variétés sont solubles dans les alcalis et les carbonates alcalins, et sont reprecipitées par les acides avec leurs caractères primitifs. — L'acide stannique est la modification la moins stable; une élévation de température, ou même un séjour prolongé sous l'eau le transforment en acide métastannique.

Les sels stanneux sont peu stables, les sels stanniques n'ont

pas d'emploi ; les stannates sont plus importants, nous signalerons le stannate de soude  $\text{Na}^2\text{SnO}^3, 3\text{H}^2\text{O}$  qui sert dans l'impression des étoffes.

Les sels d'étain ne sont pas vénéneux à faible dose.

#### Sulfures d'étain

Le sulfure stanneux  $\text{SnS}$  est le précipité brun amorphe formé par l'hydrogène sulfuré dans les solutions de sels stanneux ; il est soluble dans l'acide chlorhydrique concentré. Il ne se dissout pas dans le sulfhydrate d'ammonium ordinaire, mais disparaît peu à peu, surtout à chaud, dans le sulfure jaune (*polysulfure*, p. 214) en formant un sulfo-stannate  $(\text{AzH}^4)^2\text{SnS}^3$ . — Le sulfure stanneux peut s'obtenir cristallisé en fondant ensemble de la limaille d'étain et du soufre, puis sublimant la masse au rouge dans un courant d'hydrogène.

#### Sulfure stannique



Précipité jaune, que l'hydrogène sulfuré produit dans les solutions stanniques. Si l'on chauffe un mélange de limaille d'étain, de soufre et de sel ammoniac, le même sulfure prend naissance, mais il possède alors l'aspect métallique jaune ; c'est l'*or mussif* employé dans la dorure commune à la place de la poudre d'or.

#### PLOMB



Le principal minerai de plomb, le seul exploité est le sulfure, la *galène* ; il existe encore sous la forme de carbonate ou *cérousite*, de chromate  $\text{PbCrO}^4$ , etc.

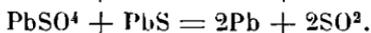
Quand le minerai est suffisamment riche, l'extraction est très simple ; on le grille à l'air de manière à en oxyder une partie :



et :



Puis, on chauffe la masse à l'abri de l'air avec de la galène non oxydée :



On désulfure aussi la galène en la chauffant avec du fer.

Le plomb renferme souvent de l'argent que l'on peut retirer par divers procédés; nous signalerons celui dit de la *coupellation* (fig. 46). On introduit le plomb dans des fours à flamme

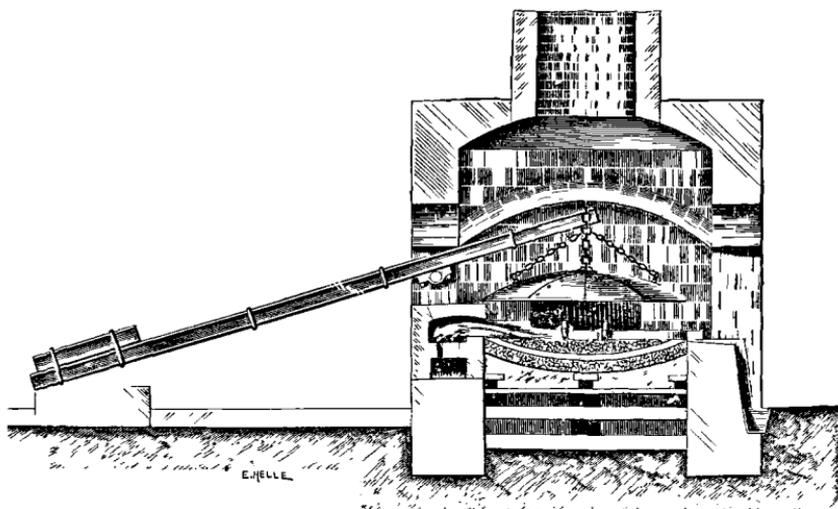


FIG. 46. — Traitement du plomb argentifère (coupellation).

où il s'oxyde; la litharge  $\text{PbO}$  s'écoule peu à peu, tandis que l'argent inoxydable s'accumule sur la sole du four; quand toute la litharge a disparu, la surface de l'argent apparaît brillante; c'est le phénomène dit de l'*éclair* indiquant la fin de l'opération. On laisse refroidir et on recueille le culot d'argent.

Le plomb est un métal blanc bleuâtre, très mou, très peu tenace. La coupure fraîche possède un bel éclat qui ne tarde pas à se ternir à l'air ; sa densité est 11,37, il fond à 325° et se volatilise à très haute température. Chauffé à l'air, il s'oxyde.

Au contact de l'air humide et de l'eau *distillée*, il se transforme en hydroxyde  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  qui est un peu soluble : mais, en présence d'acide carbonique ou d'une très faible quantité de sels minéraux, comme il en existe dans les eaux potables, le plomb se recouvre d'une couche insoluble de carbonate et de sulfate. Ce fait est très important à connaître, puisque, dans la plupart des villes, l'eau potable est amenée dans les habitations au moyen de tuyaux de plomb. Le plomb en poudre est converti en chlorure et en sulfate par les acides chlorhydrique et sulfurique ; il est facilement dissous par l'acide nitrique ; le zinc et l'étain précipitent le plomb métallique de ses dissolutions (avec le zinc on obtient une précipitation arborescente, arbre de Saturne).

Parmi les *alliages* de plomb, nous citerons celui qui renferme parties égales de plomb et d'étain ; il fond à 186° et sert à souder. — L'alliage qui contient 4 à 5 parties de plomb et 1 partie d'antimoine sert à confectionner les caractères d'imprimerie.

Les composés les plus importants du plomb dérivent du métal bivalent ; mais on connaît aussi quelques dérivés du plomb tétravalent.

#### Oxyde de plomb. — Massicot ou litharge



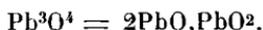
Le *massicot* se prépare en chauffant avec précaution le métal au contact de l'air, à la température du rouge sombre ; il se forme aussi dans la calcination de l'hydroxyde, du nitrate et du carbonate. Poudre jaune amorphe, de densité 9,3. Cet oxyde fond au rouge et cristallise par refroidissement en paillettes rouge brique appelées *litharge*.

L'oxyde de plomb possède un caractère basique très prononcé; il absorbe l'acide carbonique de l'air, se dissout un peu dans l'eau à l'état d'hydroxyde en lui communiquant une réaction alcaline. — L'*hydroxyde*  $\text{Pb}(\text{OH})^2$  est précipité des sels de plomb par les alcalis; poudre blanche, légèrement soluble, se décomposant à  $130^\circ$  en oxyde et eau. Le précipité est soluble dans la potasse et la soude, mais pas dans l'ammoniaque.

#### Minium



Si on chauffe le plomb ou l'oxyde pendant un certain temps à  $300^\circ$ - $400^\circ$ , en présence de l'air, il absorbe de l'oxygène et se transforme en une poudre d'un rouge vif, le *minium*, dont la formule est  $\text{Pb}^3\text{O}^4$  et que l'on peut considérer comme une combinaison de  $\text{PbO}$  et de bioxyde  $\text{PbO}^2$  :

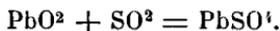


Les acides, par exemple l'acide nitrique, le décomposent en sel de plomb et oxyde puce  $\text{PbO}^2$ . Le minium entre dans la composition du cristal et du flint-glass (p. 229), verres auxquels il communique l'éclat et la réfringence. Il sert également en peinture.

#### Bioxyde de plomb. — Oxyde puce



On l'a rencontré à l'état naturel. On le prépare d'habitude en décomposant le minium par les acides, il se forme aussi dans l'action des hypochlorites sur les sels de plomb. C'est une poudre brune que la chaleur décompose en  $\text{PbO} + \text{O}$ . Un courant de gaz sulfureux le convertit en sulfate de plomb :



C'est dans ce composé que le plomb tétravalent décèle ses

propriétés acides: la potasse dissout le bioxyde et par cristallisation abandonne un sel  $K^2PbO^3, 3H^2O$ , plombate de potasse, tout à fait analogue au stannate.

#### Sulfure de plomb



A l'état naturel, c'est la galène; on l'obtient par précipitation des sels de plomb au moyen de  $H^2S$  ou des sulfhydrates alcalins; poudre noire, insoluble dans les acides étendus.

#### Chlorure

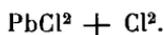


C'est le précipité blanc qui se forme dans l'action de l'acide chlorhydrique ou des chlorures solubles sur les sels de Pb; il est soluble dans environ 150 parties d'eau froide, 30 parties d'eau bouillante, plus facilement dans HCl concentré.

#### Tétrachlorure



Si l'on fait passer un courant de chlore sur le bichlorure  $PbCl^2$  en suspension dans l'eau acidulée par HCl, puis qu'on ajoute du sel ammoniac, on obtient par évaporation des cristaux  $PbCl^4, 2AzH^4Cl$ . Ce produit, traité par l'acide sulfurique concentré, fournit un liquide limpide jaune, de densité 3,18, se solidifiant à  $-15^{\circ}$  en une masse fumant à l'air. C'est le tétrachlorure  $PbCl^4$ ; ce composé est assez instable, mais on peut le conserver longtemps sous l'acide sulfurique concentré. La chaleur le décompose avec explosion en



#### Iodure



On le prépare en précipitant une solution d'iodure de potassium (100 grammes dans un  $1/2$  litre d'eau) par une

solution d'azotate de plomb (100 grammes dans 1/2 litre d'eau) qu'on y ajoute par petites portions. On lave le dépôt à l'eau distillée froide et on le fait sécher à l'étuve vers 50°. C'est une poudre d'un jaune vif devenant rouge quand on la chauffe, et fondant en un liquide brun qui se prend en masse par refroidissement.  $PbI^2$  est soluble dans 1.300 parties d'eau froide et dans 194 parties d'eau bouillante, d'où il se précipite par refroidissement en paillettes micacées d'un jaune d'or.

#### Sulfate



Précipité blanc, très peu soluble dans l'eau, mais sensiblement dans les acides sulfurique et azotique concentrés. Il se dissout facilement dans les acétate, tartrate et succinate d'ammoniaque.

#### Azotate

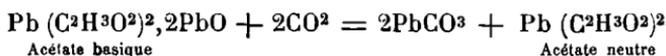


Beaux cristaux incolores résultant de la dissolution du métal dans l'acide azotique étendu, à chaud. Il sert à la préparation du tétraoxyde d'azote (voir p. 115).

#### Carbonate



Constitue, à l'état naturel, la cérusite. On le prépare industriellement sous le nom de *céruse* par deux procédés. Le plus employé maintenant est le *procédé français* ou de *Clichy*; il consiste à faire agir un courant de gaz carbonique sur l'acétate basique de plomb :



La céruse se précipite en poudre fine; l'acétate neutre, mis à

digérer avec de la litharge et un peu d'acide acétique, redonne l'acétate basique.

Dans le *procédé hollandais* (fig. 47 et 48) des lames de plomb en spirale sont introduites dans des pots de terre vernissés renfermant du vinaigre de bière ou de l'acide pyroligneux ; les pots sont disposés les uns à côté des autres et les diverses rangées sont séparées par des couches de fumier ou de tannée. La fermentation de ces matières organiques développe de la chaleur et dégage du gaz carbonique ; le plomb, attaqué par les vapeurs acétiques, donne de l'acétate que l'acide carbonique convertit en céruse.

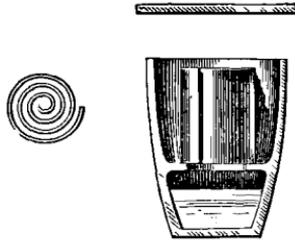


FIG. 47. — Pot à céruse.

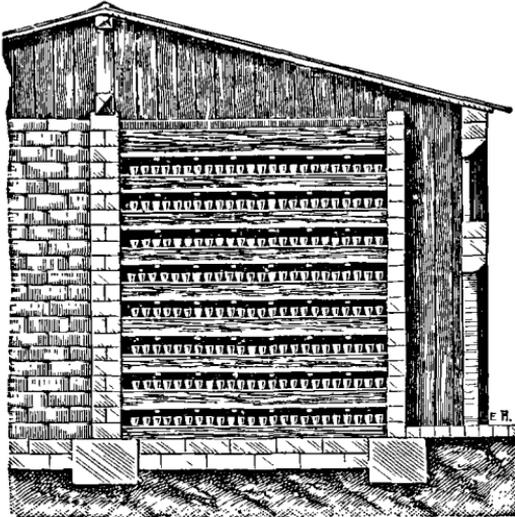


FIG. 48. — Fabrication de la céruse.

La céruse n'est pas un carbonate neutre ; sa formule est ordinairement  $2\text{PbCO}_3, \text{Pb}(\text{OH})_2$ . — Elle est insoluble dans l'eau ;

se dissout un peu dans l'eau chargée d'acide carbonique; la chaleur la transforme en une sorte de minium d'un ton orangé, dite *mine orange*, couleur très estimée en peinture. — Quoique insoluble, elle noircit par les émanations sulfhydriques. Elle est, d'ailleurs, vénéneuse, et on devrait, au moins dans les appartements, la remplacer par le blanc de zinc  $ZnO$  ou même le sulfate de baryte  $BaSO_4$  (blanc fixe). Ce dernier corps sert du reste à la falsifier; il est facile de reconnaître la fraude, le sulfate de baryte étant insoluble dans l'acide nitrique.

Les sels de plomb, solubles ou non, sont tous toxiques; ils peuvent être absorbés à la fois par la peau et les muqueuses et l'empoisonnement peut être lent et continu.

### CHROME

Cr = 52

Nous avons déjà signalé plusieurs fois l'analogie que présente la composition des dérivés de certains métalloïdes avec celle de certains dérivés métalliques: bore, aluminium; — carbone, silicium, étain, plomb. A côté du soufre, nous pouvons de même ranger le chrome qui fonctionne comme hexavalent, tétravalent et bivalent.

Le chrome existe à l'état naturel dans le fer chromé  $Cr_2O_3, FeO$ ; on rencontre plus rarement le chromate de plomb  $PbCrO_4$ .

On prépare le métal en partant du sesquioxyde  $Cr_2O_3$  que l'on réduit par le charbon dans le four électrique; on obtient d'abord les carbures  $C_2Cr^3$  et  $CCr^4$  (fonte de chrome), puis par l'action de la chaux fondue sur ce dernier carbure il se forme un oxyde double de calcium et de chrome. En fondant cet oxyde avec de la fonte de chrome, celle-ci est affinée par la chaux; le charbon passe à l'état de carbure de calcium et d'oxyde de carbone, et il se produit un métal pur, brillant, pouvant se limer et se polir avec facilité.

Le chrome a une densité de 6,92 à 20°, il est plus infusible que le platine, mais peut être fondu dans le four électrique; il

n'est pas attaqué par les agents atmosphériques; les acides l'altèrent très peu, il résiste à l'eau régale et aux alcalis en fusion. Tandis que les carbures  $\text{C}^2\text{Cr}^3$  et  $\text{CCr}^4$  sont très durs, le chrome pur l'est moins que le quartz; il raye le verre avec beaucoup de difficulté.

### COMBINAISONS DU CHROME

Les composés du chrome bivalent sont très instables; nous nous contenterons de signaler leur existence.

#### Chlorure de chrome



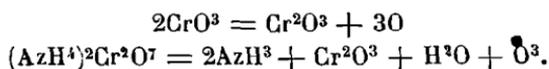
Il s'obtient comme  $\text{AlCl}^3$  en faisant passer un courant de chlore sur un mélange chauffé de sesquioxyde  $\text{Cr}^2\text{O}^3$  et de charbon porté au rouge. Il se sublime sous la forme de beaux cristaux violets. Solubles dans l'eau avec une couleur verte, ils laissent déposer par évaporation des cristaux  $\text{CrCl}^3, 6\text{H}^2\text{O}$  verts, qui diffèrent de l'isomère violet par leur tonalité thermique.

#### Oxyde et Sels de chrome



En ajoutant de la potasse à la solution d'un sel de chrome, on obtient un précipité bleu verdâtre volumineux d'*hydroxyde*  $\text{Cr}^2\text{O}^3$ , *aq*, qui se dissout facilement dans un excès du précipitant en un liquide vert émeraude.

L'hydroxyde perd son eau au rouge et se change en oxyde anhydre  $\text{Cr}^2\text{O}^3$ ; poudre verte, amorphe, que l'on obtient encore par la calcination de l'anhydride chromique  $\text{CrO}^3$  ou du bichromate d'ammonium  $(\text{AzH}^1)^2\text{Cr}^2\text{O}^7$ :



L'oxyde de chrome donne un produit vert quand on le fond avec les silicates ; aussi, est-il employé à colorer le verre et la porcelaine. En fondant le bichromate de potasse avec 3 parties d'acide borique, puis reprenant par l'eau, on obtient une belle couleur verte, très employée : c'est le *vert Guignet* répondant à la formule  $2\text{Cr}^{2}\text{O}^3, 3\text{H}^2\text{O}$  ou  $\text{Cr}^{2}\text{O}^3, 2\text{H}^2\text{O}$ .

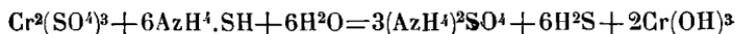
L'oxyde de chrome, comme l'alumine, jouit de propriétés légèrement acides : il forme les *chromites* dérivant de  $\text{HCrO}^2$ , formule que l'on peut comparer à celle des acides métarséniens, métaborique, aurique, etc. ; par exemple, le fer chromé  $\text{Cr}^{2}\text{O}^3, \text{FeO}$  est simplement un chromite ferreux  $\text{Fe}(\text{CrO}^2)^2$ .

Dans le four électrique, la chaux s'unit au sesquioxyde de chrome et forme le chromite  $\text{Ca}(\text{CrO}^2)^2$  ou  $\text{CaO}, \text{Cr}^{2}\text{O}^3$ , qui est stable aux plus hautes températures.

L'hydroxyde dissous dans l'acide sulfurique concentré donne des cristaux violets de sulfate de chrome  $\text{Cr}^2(\text{SO}^4)^3$ , dont le dérivé le plus important est l'*alun de chrome*  $\text{CrK}(\text{SO}^4)^2, 12\text{H}^2\text{O}$ . La manière la plus simple de le préparer consiste à faire agir l'acide sulfureux sur une solution de bichromate additionnée d'acide sulfurique :



Comme l'alumine, l'oxyde de chrome est une base trop faible pour pouvoir fournir des sels avec des acides faibles, tels que  $\text{CO}^2$  et  $\text{H}^2\text{S}$  ; aussi les carbonates et les sulfures alcalins ne précipitent-ils que l'hydroxyde :



#### Anhydride chromique. — Chromates

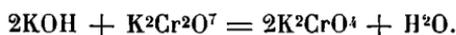
Uni à trois atomes d'oxygène, le chrome possède un caractère acide très prononcé ; l'acide chromique  $\text{H}^2\text{CrO}^4$  est l'analogue de  $\text{H}^2\text{SO}^4$ , mais il n'a pu être isolé ; si on cherche à le mettre en liberté par l'action des acides sur les chromates, il se décompose en son anhydride  $\text{CrO}^3$  et en eau.

On prépare cet anhydride en décomposant par l'acide sulfurique les dissolutions concentrées des bichromates. Cristaux rouges déliquescents, très solubles dans l'eau. Composé très oxydant détruisant les matières organiques; ses solutions ne peuvent être filtrées sur du papier; l'alcool s'enflamme à son contact; l'acide sulfureux est transformé en  $H^2SO^4$ . — Avec l'acide chlorhydrique il se dégage du chlore libre :



L'acide chromique sert en médecine comme caustique.

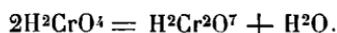
Il forme avec les bases des sels appelés *chromates*. Le chromate de potasse est l'analogue du sulfate dont il possède la forme cristalline; on l'obtient par addition de potasse au bichromate :



Sel jaune employé dans la fabrication des couleurs; c'est avec ce sel qu'on fait le chromate de plomb  $PbCrO^4$  (jaune de chrome) et un certain nombre d'autres couleurs.

#### Bichromates

Les bichromates n'ont pas la même formule que les bisulfates; ce sont plutôt des pyrochromates :



L'acide  $H^2Cr^2O^7$  existe dans les solutions de l'anhydride  $CrO^3$ ; on ne peut l'obtenir à l'état libre.

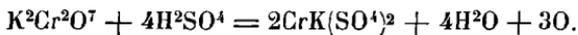
En petit, on prépare le bichromate en chauffant le fer chromé avec un mélange de nitre et de carbonate de potasse. On lessive la masse après refroidissement et, en ajoutant à la solution jaune de l'acide acétique ou nitrique, on la convertit en bichromate rouge que l'on fait cristalliser. Industriellement, on mélange le fer chromé pulvérisé avec de la chaux vive et on

amène de l'air sur la masse dans des fours à flamme. Il se forme du chromate  $\text{CaCrO}_4$  qu'on change en bichromate, par de l'acide sulfurique étendu,



enfin, par les carbonates alcalins, on obtient le bichromate de potasse ou de soude.

Le bichromate de potasse est un beau sel rouge employé en teinture, ainsi que le sel de soude  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  ; ce dernier est déliquescent, mais on le préfère dans un grand nombre de cas à cause de sa grande solubilité. Ces corps se décomposent à haute température en dégageant de l'oxygène ; il en est de même si on les chauffe avec de l'acide sulfurique :



Le mélange de bichromate et d'acide sulfurique constitue un oxydant énergique.

### MANGANÈSE

Mn = 55

Si nous continuons notre comparaison entre métalloïdes et métaux, nous mettrons le manganèse dans la série du chlore, de même que nous avons rapproché le chrome du soufre ; on constate, en effet, une grande analogie de composition et de structure cristalline entre les permanganates et les perchlorates  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{KClO}_4$ . Pour les autres propriétés le manganèse ressemble aux métaux voisins Cr = 52, Fe = 56 ; comme eux, il forme trois séries de composés où il est bivalent, trivalent et où il joue le rôle d'un métalloïde. Le manganèse est l'un des métaux où l'on voit le plus nettement l'influence de la valence sur le caractère chimique ; comme élément bivalent, il forme des sels comparables à ceux du magnésium ; son caractère basique est bien prononcé. Quand il est trivalent,

le caractère basique est très faible : les sels manganiques solubles sont décomposés par l'eau. En fixant de l'oxygène, le manganèse forme un radical très acide ( $\text{MnO}^4$ ) qui donne naissance aux manganates et aux permanganates.

Le manganèse se trouve dans la nature sous la forme de bioxyde  $\text{MnO}_2$ , ou *pyrolusite* ; de *hausmannite*  $\text{Mn}^3\text{O}_4$ , de *braunite*  $\text{Mn}^2\text{O}_3$ , de *manganite*  $\text{Mn}^2\text{O}_3$ , *aq*; enfin, de carbonate  $\text{MnCO}_3$ .

Le métal se prépare par la réduction des oxydes au moyen du charbon à haute température ; on refond le métal brut avec un mélange de carbonate de manganèse et de borax, pour le débarrasser du carbone et du silicium.

Le manganèse a l'aspect du fer ; il est très dur, possède une densité égale à 7,2. Il s'oxyde à l'air humide et décompose l'eau à l'ébullition.

Le manganèse forme avec l'oxygène de nombreux composés dont les principaux sont consignés dans le tableau suivant :

$\text{MnO}$ protoxyde ou oxydule	et $\text{Mn}(\text{OH})^2$ hydroxyde
$\text{Mn}^3\text{O}_4$ oxyde salin	et $\text{Mn}^3\text{O}_4, x\text{H}_2\text{O}$
$\text{Mn}^2\text{O}_3$ sesquioxyde	et $\text{Mn}^2\text{O}_3, \text{H}_2\text{O}$
$\text{MnO}_2$ bioxyde	et $\text{MnO}_2, x\text{H}_2\text{O}$
$\text{MnO}_3$ anhydride manganique	et $(\text{H}^2\text{MnO}^4)$ acide manganique
$\text{Mn}^2\text{O}_7$ anhydride permanganique	et $(\text{HMnO}^4)$ acide permanganique

Les acides manganique et permanganique ne sont connus qu'en solution aqueuse ; le premier est extrêmement instable.

#### Oxyde anhydre

L'oxyde anhydre  $\text{MnO}$  s'obtient en réduisant tous les autres oxydes par l'hydrogène : c'est une poudre amorphe verdâtre, qui s'oxyde facilement.

#### Hydroxyde

L'hydroxy de  $\text{Mn}(\text{OH})^2$  est un précipité blanc qui ne se forme qu'à l'abri de l'air quand on verse un alcali dans la

solution d'un sel manganoux, il brunit rapidement à l'air en formant  $Mn^{2}O^{3}$ , *aq.*

L'hydroxyde est la base des *sels manganoux*. On les prépare en dissolvant le métal ou les oxydes dans les acides ; ils possèdent la plupart une coloration rose. Nous signalerons le *chlorure*  $MnCl^{2}$ , produit rose déliquescent ; — le *sulfate*  $MnSO^{4}$ , qui cristallise à froid avec  $7H^{2}O$ , comme  $MgSO^{4}$  et  $FeSO^{4}$ , et à la température ordinaire, avec  $5H^{2}O$  comme le sulfate de cuivre ; — le *carbonate*, précipité blanc, brunissant à l'air. Le sulfure  $MnS$ , précipité de couleur spéciale (couleur chair), caractéristique en analyse.

#### Oxyde salin

L'oxyde salin  $Mn^{3}O^{4}$  est une poudre d'un brun rouge, résultant de la calcination des autres oxydes à l'air ; à l'état naturel, c'est la hausmannite ; on peut le considérer comme une combinaison de sesquioxyde et de l'oxyde manganoux :



#### Sesquioxyde

Le sesquioxyde  $Mn^{2}O^{3}$  constitue à l'état naturel la braunite ; on l'obtient artificiellement en chauffant un grand nombre de composés du manganèse dans un courant d'oxygène ( $MnCl^{2}$ ,  $MnBr^{2}$ ,  $MnO^{2}$ ,  $MnCO^{3}$ ) ; c'est une poudre noirâtre qui existe aussi à l'état d'hydrate  $Mn^{2}O^{3}, H^{2}O$ . L'hydrate est une base faible qui ne peut former des sels qu'avec les acides forts ; encore ces *sels manganiques* sont-ils instables ; ils perdent facilement de l'oxygène en se transformant en sels manganoux. En chauffant le bioxyde de manganèse avec de l'acide sulfurique concentré, il se produit du *sulfate manganique*  $Mn^{2}(SO^{4})^{3}$ , poudre verte, amorphe, déliquescente, que l'eau décompose avec séparation de  $Mn^{2}O^{3}$ , *aq.* Ce sel se combine aux sulfates de potasse

et d'ammoniaque en formant des *aluns*  $\text{MnK}(\text{SO}_4)_2, 12\text{H}_2\text{O}$  ; —  $\text{Mn.AzH}_4.(\text{SO}_4)_2, 12\text{H}_2\text{O}$  ; ces corps sont aussi décomposés par un excès d'eau.

### Bioxyde de manganèse

Une combinaison bien caractéristique du manganèse est le bioxyde ou peroxyde  $\text{MnO}_2$  que l'on rencontre en grandes masses grises, possédant l'éclat métallique (pyrolusite). — Chauffé au rouge faible, il se décompose en sesquioxyde et oxygène :



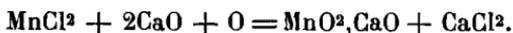
Au rouge vif, il se forme de l'oxyde salin :



L'acide sulfurique dégage également de l'oxygène. — Si on chauffe le bioxyde avec l'acide chlorhydrique, il se dégage du chlore :

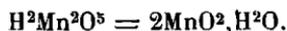


Nous avons vu qu'on en emploie de grandes quantités pour préparer le chlore et les chlorures décolorants. Le manganèse du chlorure qui résulte de la fabrication n'est pas perdu ; on le traite par de la chaux et on injecte de l'air dans la masse ; dans ces conditions, il se forme une boue noire, dite *manganite de chaux* qui joue le même rôle qu'un mélange de bioxyde et de chaux :

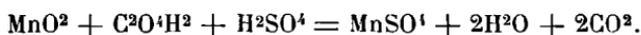


Cette opération porte le nom de *régénération du bioxyde de manganèse*.

Ajoutons que le bioxyde  $\text{MnO}_2$  peut jouer le rôle d'un acide faible ; on connaît des *manganites* dérivant d'un acide

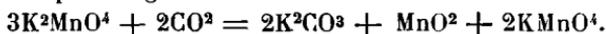


La valeur d'un minéral de bioxyde de manganèse dépend de la quantité de  $\text{MnO}^2$  pur qu'il renferme. On dose le peroxyde en faisant réagir de l'acide sulfurique sur un mélange de manganèse brut et d'acide oxalique (employé sous la forme d'oxalate neutre de potassium); il se forme du sulfate de manganèse, et il se dégage une quantité de gaz carbonique proportionnelle à la teneur en peroxyde et que l'on mesure :



#### Manganates

Si l'on chauffe les oxydes de manganèse avec de la potasse, à l'air ou mieux en présence de matières oxydantes, telles que  $\text{K}^2\text{AzO}^3$ ,  $\text{KClO}^3$ , il se produit une masse amorphe, vert foncé, donnant avec l'eau une solution verte que l'on peut faire cristalliser par évaporation dans le vide : c'est le *manganate de potasse*  $\text{K}^2\text{MnO}^4$ , isomorphe du sulfate et du chromate. Ce manganate est décomposé par un grand excès d'eau et, mieux, par les acides; la couleur passe du vert au rouge violet, d'où le nom de *caméléon minéral* donné au manganate de potasse. Il se précipite du bioxyde hydraté, et il se forme du permanganate :



#### Permanganate



Pour préparer le permanganate, on emploie de préférence un courant de gaz carbonique ou de chlore qu'on fait passer dans le manganate jusqu'à ce que la couleur verte ait passé au rouge; puis, on concentre et on fait cristalliser; le permanganate se présente sous la forme de beaux cristaux rouge foncé, solubles dans 12 parties d'eau, à la température ordinaire. Il est caractérisé par ses propriétés oxydantes éner-

giques; il cède son oxygène et se transforme en sel manganoux incolore; il transforme les sels ferreux en sels ferriques, les azotites en azotates; il décompose l'eau oxygénée, les matières organiques (par exemple l'acide oxalique), aussi peut-il servir à de nombreux titrages: fer, azotites, eau oxygénée.

Ses propriétés oxydantes le rendent précieux en médecine, où on l'emploie très souvent comme désinfectant dans le traitement des plaies fétides et en injections.

### GROUPE DU FER

Fe, Co, Ni

Les métaux fer, cobalt, nickel, forment la transition du manganèse Mn = 55 au cuivre Cu = 63,6; ils sont caractérisés principalement par leurs propriétés magnétiques. Le fer (56) donne naissance à trois séries de composés correspondant aux oxydes  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}^2\text{O}^3$ ,  $\text{FeO}^3$  (comme le manganèse); les dérivés du sesquioxyde sont les plus stables. Sous la forme  $\text{FeO}^3$ , le fer jouit de propriétés acides et peut former des sels, les ferrates, analogues aux chromates et aux manganates, peu stables du reste. — Le cobalt (59) fournit encore un sesquioxyde, mais plus de composé acide; le nickel (59) ne donne que des combinaisons du premier genre, établissant nettement la transition vers le cuivre.

#### FER

Fe = 56

On rencontre ordinairement le fer sous les formes exploitables suivantes:  $\text{Fe}^3\text{O}^4$ , *oxyde magnétique*;  $\text{Fe}^2\text{O}^3$ , *hématite rouge*, ou *fer oligiste*;  $\text{Fe}^2\text{O}^3$  *aq*, *hématite brune* ou *limonite*; enfin, le fer spathique, ou carbonate  $\text{FeCO}^3$ . Le sulfure  $\text{FeS}^2$ , ou pyrite, n'est pas employé en métallurgie.

On distingue ordinairement trois sortes de fer dans la pratique: la fonte, l'acier et le fer forgé ou fer doux, qui diffèrent

principalement par leur teneur en carbone. La *fonte* en renferme le plus (3 à 6 0/0) ; il y est soit combiné chimiquement, soit disséminé dans la masse sous la forme de graphite. Par refroidissement rapide de la masse fondue on obtient la *fonte blanche* dans laquelle le carbone est presque totalement combiné ; sa densité est 7,1 ; elle est dure et cassante et donne sous l'action de la chaleur, vers 1.200°, un produit pâteux, elle ne peut donc servir à la coulée, mais se prête bien à la fabrication de l'acier et du fer forgé. — Quand le refroidissement est lent, la majeure partie du carbone dissous dans la fonte en fusion se sépare sous la forme de graphite ; on obtient alors la *fonte grise* ; elle est moins dure, moins cassante, fond plus facilement que la fonte blanche et sert à fabriquer les ouvrages de fonte.

L'*acier* renferme de 0,8 à 1 0/0 de carbone presque entièrement combiné ; il possède une structure plus fine, un poids spécifique supérieur à celui de la fonte (de 7,6 à 8,0), son point de fusion est intermédiaire entre celui de la fonte et celui du fer forgé. L'acier refroidi rapidement (*trempe*) devient très dur et cassant. Refroidi lentement, il est, au contraire mou et malléable ; on peut le forger et le souder.

Le *fer forgé* ne renferme que 0,2 à 0,6 0/0 de carbone ; sa densité est 7,6 ; il est malléable et très tenace ; il se laisse facilement forger, laminier et souder au rouge ; il ne fond que vers 1.500°.

### Fonte

En principe, la *métallurgie* du fer est fort simple ; on réduit les oxydes ou le carbonate par le charbon et on les transforme ainsi en fonte, laquelle sert ensuite à fabriquer le fer et l'acier. La réduction s'effectue dans des *hauts fourneaux* (*fig. 49*) qui marchent d'une façon continue ; on y introduit des couches alternatives de minerai, de coke et de *fondant* ; ce dernier est siliceux ou calcaire et est destiné à former une matière fusible avec la gangue du minerai, suivant que celle-

ci est de nature calcaire ou siliceuse. Par le bas du haut fourneau on insuffle de l'air qui brûle le charbon en donnant de l'oxyde de carbone ; c'est ce gaz qui réduit les oxydes de fer en se changeant en gaz carbonique. Le fer se combine au

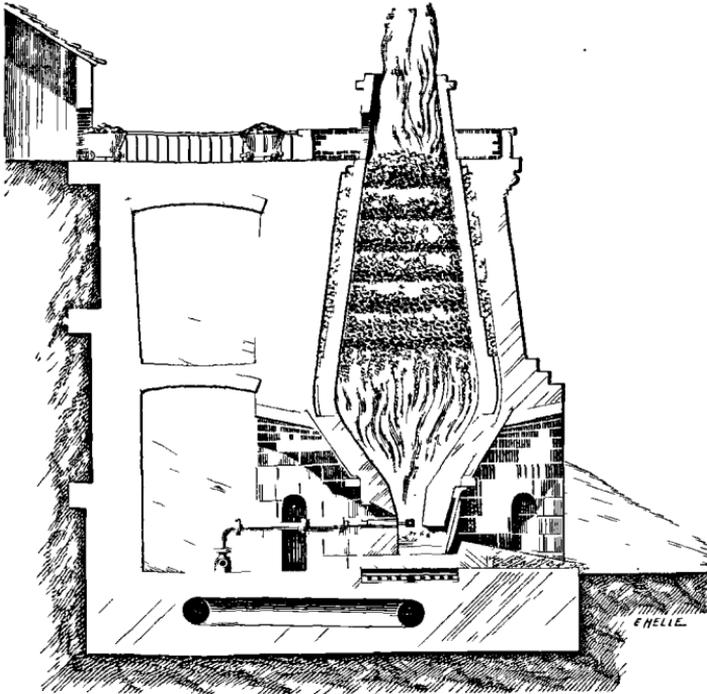


FIG. 49. — Haut fourneau.

charbon et forme de la fonte qui vient couler à la partie inférieure du fourneau. Si cette fonte est maintenue longtemps fondue, le charbon combiné se sépare peu à peu sous la forme de graphite et il se produit principalement de la fonte grise. — Quant à la gangue, étant plus fusible et plus légère que la fonte, elle s'écoule avant celle-ci.

### Fer doux

Pour transformer la fonte en fer, il faut lui enlever presque tout son charbon ; on la chauffe pour cela dans des fours à flamme (fours à *puddler*), en y faisant arriver de l'air et agitant la masse jusqu'à ce qu'elle soit devenue pâteuse, le charbon brûle; les autres impuretés, en petite quantité (Si, S, P), s'oxydent; on soumet le produit au laminage et à l'action du marteau-pilon.

### Acier

Jadis on préparait l'acier en recarburant le fer, c'est-à-dire en le chauffant avec de la poussière de charbon qui s'y incorporait peu à peu (acier de *cémentation*).

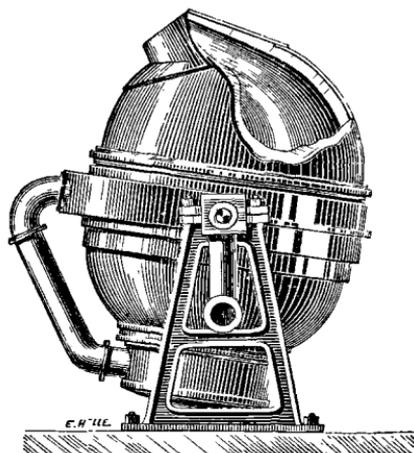


FIG. 50. — Convertisseur Bessemer.

Aujourd'hui, on emploie presque uniquement le procédé dû à l'ingénieur anglais *Bessemer* (1856) ; la fonte est amenée directement du haut fourneau dans une immense poire (fig. 50) garnie intérieurement de matériaux réfractaires, siliceux (con-

*vertisseur*) ; on injecte l'air par le bas ; tout le carbone brûle ; en arrêtant l'opération à temps, on obtient directement de l'acier. — Ou bien on va jusqu'au bout, et on recarbone à volonté soit directement avec du coke, soit avec un alliage de fer et de manganèse, contenant de 6 à 7 0/0 de carbone. Le manganèse enlève à l'acier les traces de silicium qu'il renferme.

En 1880, on a trouvé le moyen d'utiliser même les mauvaises fontes renfermant du phosphore et du silicium ; le procédé *Thomas et Gilchrist* consiste à employer la cornue Bessemer garnie de silicates basiques (Ca et Mg) ; dans ces conditions, le phosphore est oxydé et passe dans les scories en donnant du phosphate de calcium. Ces scories, dites de *déphosphoration*, sont employées comme engrais en agriculture, grâce à leur teneur en phosphate de calcium.

**Propriétés du fer.** — Pour préparer du fer tout à fait pur, on réduit le sesquioxyde  $\text{Fe}^2\text{O}^3$  au rouge sombre par un courant d'hydrogène pur ; on obtient ainsi une poudre grise très fine, fortement attirable à l'aimant, c'est le *fer réduit* des pharmaciens. — Si la réduction a lieu au-dessous du rouge sombre, le produit est noir et s'enflamme spontanément quand on le projette dans l'air — *fer pyrophorique*.

Le fer tout à fait pur est un métal grisâtre, assez mou, de densité 7,78. Il s'aimante au contact d'un aimant, mais l'acier seul conserve l'aimantation ; le fer doux la perd aussitôt après l'éloignement de l'aimant. Le fer s'altère lentement dans l'air sec ; mais il s'oxyde rapidement à l'air humide en se recouvrant d'une couche de *rouille* (sesquioxyde hydraté). Si on le chauffe, il se recouvre d'une couche d'oxyde  $\text{Fe}^2\text{O}^3$  ; il brûle dans l'oxygène pur avec une flamme éclatante.

Le fer décompose la vapeur d'eau au rouge avec dégagement d'hydrogène et production de  $\text{Fe}^3\text{O}^4$  ; l'hydrogène est souvent souillé d'hydrocarbures qui se forment simultanément, grâce au carbone que contient souvent le fer. — Le fer se dissout dans l'acide nitrique ordinaire avec dégagement

d'oxyde nitrique ; plongé dans l'acide concentré, puis lavé, il devient *passif*, c'est-à-dire que l'acide nitrique ne l'attaque plus ; cette passivité est due sans doute à la formation d'une couche d'oxyde superficielle.

TABLEAU DES COMBINAISONS OXYGÉNÉES DU FER

FeO protoxyde	Fe (OH <sup>2</sup> hydroxyde instable
Fe <sup>3</sup> O <sup>4</sup> oxyde magnétique	—
Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup> sesquioxyde	Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup> , nH <sup>2</sup> O (nombreux hydrates)

### Protoxyde



Poudre noire, facilement oxydable, obtenue par la réduction du peroxyde dans un courant d'oxyde de carbone. L'*hydroxyde* est précipité par les alcalis sous la forme d'un produit vert blanchâtre, s'oxydant facilement à l'air et devenant finalement brun. Il est un peu soluble dans l'eau, à laquelle il communique une réaction alcaline. C'est la base des *sels ferreux* qui se préparent en dissolvant le métal dans les acides et qui sont ordinairement colorés en vert.

### Oxyde magnétique



A l'état cristallisé, c'est l'*aimant naturel*, que l'on trouve en grandes masses noires en Suède, Norwège et dans l'Oural ; ces cristaux sont isomorphes de Mn<sup>3</sup>O<sup>4</sup>. — On l'obtient artificiellement dans l'action de la vapeur d'eau sur le fer chauffé au rouge. — On le regarde d'habitude comme une combinaison du protoxyde et du sesquioxyde FeO, Fe<sup>2</sup>O<sup>3</sup>.

### Sesquioxyde

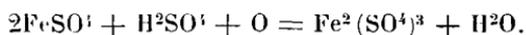


Connu à l'état anhydre et cristallisé sous le nom de *fer oli-*

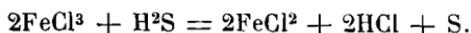
*giste*; forme à l'état amorphe des masses compactes, dures, appelées *hématite* ou *sanguine*. On le prépare en grand dans l'industrie par la calcination du sulfate de fer (p. 97); c'est le *colcothar*, qui sert au polissage des métaux et aux peintures murales. — Dans le four électrique,  $\text{Fe}^2\text{O}^3$  fond facilement et perd de son oxygène; il fournit de l'oxyde magnétique liquide et en partie cristallisé.

Le sesquioxyde de fer forme un grand nombre d'hydrates; nous signalerons la *limonite*  $2\text{Fe}^2\text{O}^3, 3\text{H}^2\text{O}$ , identique avec la *rouille* qui naît sur le fer exposé à l'air humide; — l'hydroxyde normal  $\text{Fe}(\text{OH})^3$ , à l'état naturel la *limnrite*; obtenu artificiellement en traitant les sels ferriques par les alcalis, c'est un précipité volumineux rouge brun, insoluble dans un excès de réactif. Comme il se dissout dans les solutions de chlorures ou d'acétates ferriques, on peut l'obtenir par *dialyse* à l'état pur et dissous; mais les moindres traces d'acide sulfurique, d'alcalis ou de sels précipitent l'hydroxyde en forme de gelée. — L'hydroxyde ferrique est préparé en pharmacie par l'action de l'ammoniaque (environ 400 grammes, de densité 0,925, dilués dans 2 litres d'eau), sur une solution de perchlorure de fer (1.000 grammes, de densité 1,26, étendus de 50 parties d'eau); on verse la liqueur ferrique dans l'ammoniaque par portions successives et en agitant sans cesse; on laisse déposer le précipité et on le lave à grande eau, par décantation, jusqu'à ce que l'eau de lavage, acidulée par  $\text{HAzO}^3$ , ne soit plus troublée par l'azotate d'argent. On conserve le produit sous l'eau distillée. Il sert comme contrepoison de l'acide arsénieux, et son action est d'autant plus assurée que l'hydrate est préparé plus récemment.

L'hydrate  $\text{Fe}(\text{OH})^3$  est la base des *sels ferriques*. On les prépare ordinairement en dissolvant le sesquioxyde dans les acides ou en oxydant les sels ferreux en présence d'acides libres :



Ils ont une couleur brune et sont facilement transformés en sels ferreux par les réducteurs :



L'hydrate ferrique est, du reste, une base faible comparable à l'alumine; ces bases ne sont pas susceptibles de former des carbonates en solution aqueuse, et les sels ferriques solubles sont tous plus ou moins décomposés par l'eau.

#### Sulfure de fer



On le prépare en fondant ensemble quantités équimoléculaires de soufre et de fer en limaille; masse grise ayant l'aspect métallique et servant dans les laboratoires à la préparation de  $\text{H}_2\text{S}$ . — L'hydrogène sulfuré précipite, dans les solutions *alcalines* des sels ferreux, du sulfure de fer  $\text{FeS}$  noir, facilement soluble dans les acides chlorhydrique et nitrique; avec les sels ferriques le précipité est mélangé de soufre.

#### Bisulfure ou Pyrite de fer



Se présente, à l'état naturel, sous la forme de beaux octaèdres jaunes, brillants. On les emploie dans la fabrication de l'acide sulfurique et du sulfate ferreux.

#### Chlorure ferreux



Préparé par voie humide en dissolvant le fer dans  $\text{HCl}$ , il est vert, déliquescent, facilement oxydable et cristallise avec  $4\text{H}_2\text{O}$ . On peut l'obtenir anhydre en faisant passer un courant de gaz chlorhydrique sur le fer chauffé; c'est alors une masse blanche, volatile, sublimable au rouge.

**Chlorure ferrique**

On le prépare en faisant passer un courant de chlore sur du fer (des pointes) chauffé; le produit distille et se sublime en écailles brunes, possédant l'éclat métallique et extrêmement déliquescentes. En dissolvant le sesquioxyde dans l'acide chlorhydrique, on obtient par évaporation une masse cristalline jaune rouge, renfermant  $3\text{H}_2\text{O}$ , soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

En pharmacie, on prépare la solution de chlorure ferrique en faisant passer un courant de chlore dans une solution de chlorure ferreux de densité 1,10 répartie dans plusieurs flacons de Woulf. Quand le dernier flacon ne renferme plus de sel ferreux, on réunit la totalité du liquide et on y ajoute avec précaution, en agitant sans cesse, une solution concentrée de chlorure ferreux jusqu'à ce que toute odeur de chlore ait complètement disparu, en évitant toutefois d'introduire un excès de sel ferreux. Enfin, on ramène la solution à la densité 1,26 par l'addition d'une quantité convenable d'eau distillée.

Ce *perchlorure de fer liquide* renferme 26 0/0 de sel anhydre. La solution ne doit pas donner de précipité bleu par l'addition de ferricyanure de potassium; le précipité indiquerait la présence de chlorure ferreux.

La solution de perchlorure est astringente et coagule le sang et l'albumine; elle sert comme hémostatique à l'intérieur et à l'extérieur.

**Iodure ferreux**

Se prépare en mélangeant 2 grammes de limaille de fer avec 10 grammes d'eau distillée, puis ajoutant par petites portions 4<sup>gr</sup>,10 d'iode; on agite doucement jusqu'à ce que la solution ait acquis la couleur verte propre aux sels ferreux.

Il est bon de faire l'opération dans un ballon traversé par un courant de gaz carbonique pour éviter l'oxydation. Le composé est fort alterable, il faut le conserver dans des flacons bien bouchés. C'est un médicament très employé contre les maladies scrofuleuses.

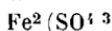
### Sulfate ferreux



Le sulfate ferreux se prépare à l'état de pureté en dissolvant le fer dans l'acide sulfurique. Dans l'industrie, on part de la pyrite  $\text{FeS}^2$  que l'on grille à l'air et qui perd ainsi la moitié de son soufre ; le sulfure  $\text{FeS}$ , abandonné à l'air humide, se transforme peu à peu en  $\text{FeSO}^4$  ; il suffit de lessiver la masse et de faire cristalliser. On obtient de grands cristaux verts ayant pour formule  $\text{FeSO}^4, 7\text{H}^2\text{O}$  (*vitriol vert* ou *couperose verte*) ils perdent 6 molécules d'eau à  $100^\circ$ , et l'autre vers  $250-300^\circ$  ; le sel anhydre est blanc. Le sulfate ferreux se combine aux sulfates alcalins tels que  $\text{K}^2\text{SO}^4, (\text{AzH}^1)^2\text{SO}^4$ , pour former des sels doubles, bien plus stables, moins oxydables.

Les usages du sulfate ferreux sont nombreux ; nous avons vu qu'on l'emploie dans la fabrication de l'acide sulfurique fumant et du colcothar (p. 97 et 293) ; il sert dans la préparation du bleu de Prusse et de l'encre ordinaire ; on l'utilise en teinture ; en agriculture pour combattre les parasites ; comme désinfectant économique des fosses d'aisances.

### Sulfate ferrique



Sel blanc jaunâtre obtenu en dissolvant le sesquioxyde dans l'acide sulfurique ; il se combine aux sulfates alcalins pour donner des aluns tels que  $\text{FeK}(\text{SO}^4)^2, 12\text{H}^2\text{O}$ .

### Carbonate de fer



C'est le fer spathique que l'on rencontre dans certaines régions et qui constitue un excellent minerai. — Les carbo-

nates alcalins précipitent dans les solutions des sels ferreux du carbonate ferreux blanc qui s'oxyde très vite à l'air et devient brun. Il est un peu soluble dans l'eau chargée de gaz carbonique ; aussi le trouve-t-on dans un grand nombre d'eaux minérales.

#### Ferrate de potasse



Nous terminerons en citant la combinaison du fer où entre le radical acide  $FeO^4$ , analogue à  $MnO^4$  et à  $CrO^4$ . En fondant de la limaille de fer avec du nitre, puis reprenant par une eau alcaline, on obtient des cristaux rouges de ferrate de potasse, tout à fait analogues au chromate  $K^2CrO^4$  et au sulfate  $K^2SO^4$ . Ces cristaux sont solubles dans l'eau et se décomposent peu à peu avec séparation de  $Fe^2O^3$  et dégagement d'oxygène.

#### COBALT

Co — 59

On rencontre le cobalt sous la forme d'arséniure  $CoAs$  et de sulfo-arséniure, souvent mélangés au sulfure de nickel. On fond ces matières avec du carbonate de soude, il se forme un arsénite alcalin qu'on extrait par l'eau ; il reste le sulfure de cobalt  $CoS$  ; celui-ci, bouilli avec de l'acide sulfurique, donne le sulfate  $CoSO^4$  ; ce sel précipité par un alcali fournit l'oxyde que l'on réduit enfin par le charbon pour avoir le métal pur.

Corps blanc, brillant, à reflets légèrement rougeâtres, de densité 8,5, c'est le plus tenace des métaux ; il est attiré par l'aimant, mais un peu moins que le fer ; il ne s'oxyde pas à l'air et n'est que difficilement attaqué par les acides  $HCl$  et  $H^2SO^4$  ; par contre, l'acide nitrique le dissout facilement.

Le cobalt donne principalement des combinaisons dérivant du métal bivalent, presque toutes isomorphes des combinai-

sons correspondantes du fer et très stables. Les dérivés hydratés sont faiblement colorés en rose ; anhydres, ils sont bleus.

### Oxydes du Cobalt

L'*hydroxyde*  $\text{Co}(\text{OH})_2$  se forme en traitant un sel cobalteux par la potasse, à chaud et en évitant, autant que possible, l'accès de l'air ; c'est un précipité rose cristallin, il se produit transitoirement un sel basique bleu. A froid, le précipité bleu se forme de préférence, il se dissout dans une lessive de potasse très concentrée. — L'hydroxyde calciné perd son eau et fournit l'*oxyde anhydre*  $\text{CoO}$  ; l'hydroxyde est la base des sels cobalteux.

Le *sesquioxyde*  $\text{Co}_2\text{O}_3$  se produit dans la calcination du nitrate ; poudre noire qu'une très forte chaleur décompose en oxygène et oxyde salin :

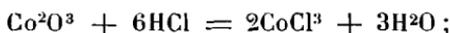


L'hydrate  $\text{Co}(\text{OH})_3$  est une poudre brune que l'on obtient en précipitant les sels cobalteux par l'hypochlorite de soude additionné de soude.

### Chlorures

Le *chlorure cobalteux*  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  est obtenu par la dissolution de l'oxyde dans l'acide chlorhydrique, il est formé de prismes roses qui perdent facilement leur eau par la chaleur en devenant bleus. Si l'on écrit avec une solution de ce sel, les caractères roses sont à peine visibles ; en chauffant, ils ressortent nettement en bleu (encre sympathique).

Le *chlorure cobaltique*  $\text{CoCl}_3$  n'existe qu'en solution chlorhydrique :

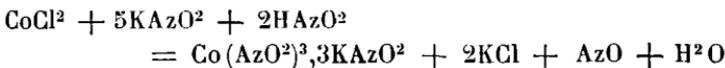


si l'on chauffe la solution elle dégage du chlore :



Le chlorure cobaltique forme avec l'ammoniaque une série de combinaisons caractéristiques : chlorures roséo-cobaltique  $\text{CoCl}^3, 5\text{AzH}^3, \text{H}^2\text{O}$ , purpuréo-cobaltique  $\text{CoCl}^3, 5\text{AzH}^3$ , lutéo-cobaltique  $\text{CoCl}^3, 6\text{AzH}^3$ , etc.

Parmi les autres composés cobaltiques intéressants, nous citerons le *nitrite double de cobalt et de potassium*, précipité jaune qui se forme en ajoutant du nitrite de potassium à un sel cobalteux additionné d'acide acétique ; pendant la précipitation du sel, il se dégage de l'oxyde azotique :



Ce précipité *cobaltico-potassique* permet de séparer le nickel du cobalt.

En chauffant le minerai de cobalt avec du carbonate de potasse et du quartz, il se forme un verre bleu de cobalt, un silicate qui, finement pulvérisé, est employé en peinture sous le nom de *smalt*.

Le *bleu Thénard* s'obtient en calcinant les sels de cobalt avec de l'alumine.

## NICKEL

Ni — 59

On trouve le nickel sous la forme de sulfure, de sulfo-arséniure, d'hydrosilicate de nickel et de magnésium ou garniérite (Nouvelle-Calédonie). L'extraction est très variable, elle peut se faire à peu près comme celle du cobalt pour les minerais sulfurés.

Le nickel est un métal ayant presque l'éclat et la blancheur de l'argent ; sa densité est 9.0, il fond un peu plus facilement que le fer dont il possède la ténacité, ainsi que la faculté d'être attiré par l'aimant. Il ne s'altère pas à l'air, ne se dissout que difficilement dans les acides  $\text{HCl}$  et  $\text{H}^2\text{SO}^4$ , très facilement dans  $\text{HAzO}^3$ .

Le nickel, dans ses dérivés, est presque toujours bivalent; on ne connaît pas de sels analogues aux sels ferriques et cobaltiques, ni de cyanures tels que le ferricyanure.

#### Composés du Nickel

L'hydroxyde  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  est un précipité vert pomme qui se forme dans les solutions de sels de nickel traitées par les alcalis, il est insoluble dans un excès de potasse ou de soude, et il fournit par la calcination un oxyde gris  $\text{NiO}$ .

L'hydroxyde est la base des sels de nickel, qui se dissolvent tous en vert.

Il existe un sesquioxyde  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  et un hydrate  $\text{Ni}(\text{OH})_3$ , semblable aux dérivés correspondants du cobalt, mais ne donnant pas de sels.

Les principaux sels du nickel sont le chlorure  $\text{NiCl}_2$ , le cyanure  $\text{NiCy}_2$  qui forme un sel double  $\text{NiCy}_2, 2\text{KCy}, \text{H}_2\text{O}$ , le sulfate  $\text{NiSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$ . Citons encore le sulfate double de nickel et d'ammoniaque  $(\text{AzH}_4)_2\text{SO}_4, \text{NiSO}_4, 6\text{H}_2\text{O}$  qui sert à faire les bains galvanoplastiques destinés à recouvrir d'une couche de nickel et à protéger contre l'oxydation diverses pièces métalliques, telles que les instruments de chirurgie et de laboratoire (*nickelage*).

#### Nickel carbonyle



Le nickel, chauffé vers  $100^\circ$ , jouit de la propriété de se combiner à l'oxyde de carbone; il se forme un liquide incolore, bouillant à  $46^\circ$ , se congelant à  $- 25^\circ$  et qui se décompose à  $180^\circ$  en nickel et oxyde de carbone. On peut employer le nickel carbonyle au nickelage des objets métalliques; il suffit d'amener ses vapeurs au contact du métal chauffé. Le cobalt ne donnant pas de combinaison semblable, il est possible d'employer l'oxyde de carbone à la séparation des deux métaux et d'obtenir ainsi du nickel chimiquement pur.

Le nickel entre dans la composition d'un assez grand nombre d'alliages, par exemple le maillechort (p. 250). Certaines monnaies renferment du nickel; ainsi, les pièces allemandes de 5 et de 10 pfennig sont composées de 25 parties de nickel et de 75 parties de cuivre.

## PLATINE

Pt 195

Le platine et les métaux qui l'accompagnent se trouvent à l'état naturel dans certains sables de diverses régions, principalement dans l'Oural. Le minerais séparé par lévigation des sables ambiants est formé ordinairement de 50 à 80 0/0 de platine, environ 2 0/0 de palladium, 7 0/0 d'iridium, 1,5 0/0 d'osmium, 1,5 0/0 de ruthénium; on y trouve, de plus, du rhodium, de l'or, du cuivre et du fer.

On traite d'abord le minerai par de l'eau régale étendue, qui enlève l'or; une eau régale plus concentrée dissout les autres métaux, sauf un alliage d'osmium et d'iridium. En ajoutant  $AzH_3Cl$  à la solution, on précipite le platine et le reste de l'iridium sous la forme de chlorures doubles; la calcination du résidu fournit une éponge de platine iridié que l'on emploie directement à la confection des objets de platine: l'iridium et le ruthénium mélangés au platine le rendent plus apte à résister aux agents chimiques.

Pour obtenir le platine pur, on le fond avec du plomb et l'on attaque l'alliage à l'eau régale faible; l'iridium cristallisé reste intact; on enlève le plomb par  $H_2SO_4$ , on précipite le platine à l'état de chloroplatinate d'ammonium que l'on calcine.

Le platine est un métal blanc, c'est le plus lourd de tous les métaux usuels; sa densité est 21,5; il est très malléable, très ductile. Il se laisse facilement souder à très haute température, comme le fer, mais ne fond qu'à la chaleur de la flamme oxydrique, à 1.773°. A l'état fondu il absorbe de l'oxygène qui se dégage pendant le refroidissement.

Le platine jouit à un haut degré de la faculté de condenser l'oxygène quand il est dans un grand état de division, comme sous la forme du *noir* de platine ou de la *mousse* de platine. Le noir de platine est une poudre fine qu'on obtient en ajoutant au chlorure de platine une substance réductrice telle que le zinc ou un mélange de sucre et de carbonate de soude; cette poudre peut absorber jusqu'à 250 volumes d'oxygène. La mousse de platine est une matière spongieuse, poreuse, que l'on prépare en calcinant le chlorure double de platine et d'ammonium. Nous avons vu plusieurs réactions basées sur les propriétés de la mousse de platine : l'inflammation de l'hydrogène que l'on dirige sur la mousse de platine : la formation industrielle de l'anhydride sulfurique par la condensation directe de  $\text{SO}_2 + \text{O}$ . — Au rouge, le platine est perméable à l'hydrogène et aux gaz qui se dégagent des foyers en combustion ; il absorbe un peu l'oxygène, mais ne se laisse pas traverser par l'azote.

Le platine n'est attaqué par aucun acide, il ne se dissout que dans les liquides qui dégagent du chlore libre, par exemple l'eau régale. Ces propriétés font du platine un métal précieux pour le chimiste; il sert à fabriquer des creusets, des capsules, du fil, et, dans l'industrie, des alambics pour concentrer l'acide sulfurique et pour la distillation de l'acide fluorhydrique. Le platine forme des alliages fusibles avec le soufre, le phosphore, l'arsenic et avec un certain nombre de métaux lourds; il est aussi attaqué par les oxydes, les sulfures et les cyanures des métaux alcalins; on doit donc se défier de toutes ces substances quand on manipule avec des objets de platine.

Allié à l'iridium, le platine sert à fabriquer les étalons du mètre et du kilogramme, copiés sur les prototypes des Archives.

Le platine forme deux séries de combinaisons dans lesquelles il est bivalent et tétravalent; on connaît les oxydes  $\text{PtO}$ ,  $\text{Pt}^3\text{O}^4$  et  $\text{PtO}_2$ .

Le composé le plus important est celui qu'on appelle communément le *chlorure de platine*, mais qui est, en réalité, un acide platino-chlorhydrique :



On l'obtient en dissolvant le métal dans l'eau régale, on évapore ensuite au bain-marie jusqu'à consistance sirupeuse, en ayant soin d'ajouter fréquemment de l'acide chlorhydrique. C'est une masse cristalline, brune, déliquescente. Chauffée dans un courant de chlore, à 360°, elle se convertit en *tétrachlorure anhydre*  $\text{PtCl}^4$ . — La solution de chlorure de platine forme avec les sels de potasse et d'ammoniaque des précipités jaunes peu solubles dans l'eau, insolubles dans l'acool ; le platino-chlorure de potassium ou chlorure double de platine et de potassium ( $\text{K}^2\text{PtCl}^6$  ou  $\text{PtCl}^4, 2\text{KCl}$ ) se dissout dans 108 parties d'eau à 15°, le platino-chlorure d'ammonium ( $(\text{AzH}^4)^2\text{PtCl}^6$ ) est soluble dans 150 parties d'eau à 15°. — Le chlorure de platine est employé dans les dosages de la potasse et de l'ammoniaque.

Si l'on chauffe le chlorure  $\text{H}^2\text{PtCl}^6$  vers 200°, il perd de l'acide chlorhydrique et du chlore, et il reste une poudre verte, insoluble dans l'eau, ayant pour formule  $\text{PtCl}^2$  ; c'est le *bichlorure de platine* ; la potasse le convertit en hydroxyde  $\text{Pt}(\text{OH})^2$ . Le bichlorure forme, comme  $\text{PtCl}^4$ , un grand nombre de sels doubles  $\text{PtCl}^2, 2\text{KCl}$  ;  $\text{PtCl}^2, \text{CaCl}^2$ , etc., que l'on peut considérer comme les sels d'un acide bibasique  $\text{H}^2\text{PtCl}^4$ .

Le chlorure  $\text{PtCl}^2$  se dissout dans une solution de cyanure de potassium ; par refroidissement, on obtient de magnifiques cristaux de *platino-cyanure*  $\text{K}^2\text{PtCy}^4, 3\text{H}^2\text{O}$  ; ils sont dichroïques, bleus par réflexion, jaunes par transparence. C'est le sel de potassium de l'acide platino-cyanhydrique  $\text{H}^2\text{PtCy}^4$ .

Ajoutons, enfin, que l'ammoniaque forme avec les sels de platine un très grand nombre de composés de nature basique.

## CLASSIFICATION DES CORPS SIMPLES

Si l'on écrit certains éléments les uns à la suite des autres dans l'ordre de leurs poids atomiques croissants, en mettant à part l'hydrogène  $H = 1$ , on constate par exemple que du lithium ( $Li = 7$ ) au fluor ( $F = 19$ ), les propriétés varient considérablement d'un élément à l'autre :

Li	Gl	B	C	Az	O	F
7	9	11	12	14	16	19;

la valence, la forme des chlorures ou des oxydes et toutes les autres propriétés chimiques ne cessent de se modifier (le glucinium  $Gl = 9$ , que nous n'avons pas étudié, est bivalent). Mais si l'on continue à écrire la liste des éléments :

Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
23	24,4	27	28,4	31	32	35,5,

on voit les propriétés redevenir semblables à celles des corps déjà mentionnés. Nous avons insisté sur l'analogie qui existe entre  $Li$  et  $Na$ ,  $C$  et  $Si$ ,  $Az$  et  $P$ , etc.

En poursuivant, l'on constate qu'il est possible, sans trop de difficulté, de ranger les corps simples dans huit colonnes correspondant aux sept types que nous venons d'écrire et à un type de transition qui n'est représenté qu'à partir du poids atomique 56 du fer (voir le tableau, p. 306). Un coup d'œil jeté sur le tableau montre que toutes les lignes ne sont pas complètes comme les premières ; le tableau offre des lacunes figurées par des traits et qui correspondent probablement à des éléments non encore découverts. Et, de fait, M. Mendéléieff à qui l'on doit cette classification dite *naturelle* a prédit en 1869 les propriétés des deux éléments alors inconnus, qui doivent exister entre le zinc et l'arsenic, ainsi que celles de l'élément situé entre le calcium et le titane, en se basant sur les propriétés des éléments environnants. L'événement lui a donné

trois fois raison par la découverte successive du gallium (1875), du scandium (1879) et du germanium (1885).

Il ressort clairement du tableau de Mendéleïeff que les propriétés des corps simples varient périodiquement, ou, pour employer un langage plus mathématique, *les propriétés des éléments sont une fonction périodique de leurs poids atomiques.*

Nous avons étudié la chimie minérale en nous laissant guider par la loi périodique, et nous avons pu constater les services qu'elle nous a rendus pour classer les corps et pour passer d'une façon rationnelle d'une série à l'autre.

SYSTÈME PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS <sup>(1)</sup>

H - I							
I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Li 7	Be 9	B 11	C 12	N 14	O 16	F 19	
Na 23	Mg 24,4	Al 27	Si 28,4	P 31	S 32	Cl 35,5	
K 39	Ca 40	Sc 44	Ti 48	V 51	Cr 52	Mn 55	Fe 56
	Cu 63,6		Ga 70	As 75	Se 79	Br 80	Ni 59
Rb 85,5	Sr 87,5	Y 89	Zr 90,7	Nb 94	Mo 96		Co 59
	Ag 108	In 113,7	Sn 118	Sb 120	Te 125	I 127	Ru 101,7
Cs 133	Ba 137	La 138,5	Ce 140				Rh 103
		Yb 173		Ta 183			Pd 106,7
			Pb 207	Bi 208			
	Au 197	Tl 204	Th 232				Os 191,6
							Ir 193
							Pt 195
							U 239,4

(1) Dans ce tableau ne figurent pas l'hélium et l'argon dont les poids atomiques ne sont pas encore connus avec une certitude suffisante.

## PRÉCIS D'ANALYSE QUALITATIVE

On chauffe la substance sur une lame de platine :

a) Elle est liquide, elle n'a ni saveur ni odeur, elle se volatilise sans charbonner, ni brûler, ni laisser de résidu : *eau distillée* ;

b) Elle laisse un résidu qui charbonne, puis disparaît : *matière organique* ;

c) Elle laisse un résidu qui ne charbonne pas, mais qui disparaît : sels de *mercure*, *sels ammoniacaux*, *acide oxalique*,  $\text{As}_2\text{O}_3$ , etc. ;

d) Elle laisse un résidu qui ne disparaît pas : *matière minérale*.

Lorsque la substance est solide, on cherche si elle est soluble dans l'eau, l'acide chlorhydrique, l'acide azotique ou l'eau régale.

### RECHERCHE DE LA BASE D'UN SEL SOLUBLE DANS L'EAU

A la solution on ajoute DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE ; il se forme un précipité blanc ; il indique un sel mercurieux, un sel d'argent ou un sel de plomb en solution concentrée. On traite ce précipité par  $\text{AzH}_3$  :

Il noircit : sel <i>mercurieux</i>	} (Caractères de ces sels dans le V <sup>e</sup> groupe).
Il se dissout : sel <i>d'argent</i>	
Il ne change pas : sel <i>de plomb</i>	

Si  $\text{HCl}$  ne produit pas de précipité, on fait passer dans la liqueur acidulée par  $\text{HCl}$  un courant de gaz  $\text{H}_2\text{S}$ , d'abord à froid, puis à  $70^\circ$  ; il se forme un précipité. — On cherche si ce précipité est soluble dans le sulfure jaune d'ammonium.

S'il se dissout, on a affaire aux sels du VI<sup>e</sup> groupe, savoir : sels de platine, d'or, d'étain, d'antimoine et d'arsenic. Le précipité par  $\text{H}_2\text{S}$  était :

Noir	} <i>Platine</i> . — Caractères de ses sels : avec $\text{KCl}$ ou $\text{AzH}_4\text{Cl}$ , précipité cristallin jaune ; si la liqueur est étendue, le précipité se forme avec le temps ou par addition d'alcool.

- Noir** { *Or.* — Caractères : avec  $\text{FeSO}_4$ , précipité noir violacé d'or métallique; de même avec l'acide oxalique à chaud. Pourpre de Cassius. (Voir p. 260).  
*Sels stanneux.* — Caractères : avec KOH, précipité blanc de  $\text{Sn}(\text{OH})_2$ , soluble dans un excès de réactif; si la liqueur est concentrée et chaude, la potasse précipite l'oxyde  $\text{SnO}$ , noir. — Avec  $\text{HgCl}_2$ , précipité blanc de  $\text{HgCl}$ ; si le sel stanneux est en excès, avec le temps ou par la chaleur, le précipité devient gris (mercure métallique).
- Rouge orangé** { *Sel d'antimoine.* — Caractères : l'eau rend les solutions laiteuses; précipité de  $\text{SbOCl}$ ;  $\text{HCl}$  fait disparaître le trouble. — KOH donne un précipité blanc volumineux, soluble dans un grand excès. Essai à l'appareil de Marsh.
- Jaune** { *Arséniate.* — Caractères: le précipité par  $\text{H}_2\text{S}$  ne se forme qu'à  $70^\circ$ . Avec  $\text{AgAzO}_3$ , en solution *neutralisée* par  $\text{AzH}_3$ , précipité rouge brique soluble dans  $\text{HAzO}_3$  et  $\text{AzH}_3$ ; la dissolution ammoniacale de ce précipité ne laisse pas déposer d'argent métallique par ébullition. —  $\text{MgSO}_4$ , additionné de  $\text{AzH}_4\text{Cl}$  et  $\text{AzH}_3$ , forme un précipité cristallin d'arséniate ammoniaco-magnésien  $\text{Mg}.\text{AzH}_4.\text{AsO}_4,6\text{H}_2\text{O}$ . — Essai à l'appareil de Marsh.  
*Arsénite.* — Caractères : dans les solutions neutralisées par  $\text{AzH}_3$ ,  $\text{AgAzO}_3$  forme un précipité jaune soluble dans  $\text{HAzO}_3$  et  $\text{AzH}_3$ ; la dissolution ammoniacale dépose à l'ébullition de l'argent métallique. —  $\text{AzH}_3$  ne donne pas de précipité (différence avec les sels stanniques). —  $\text{KMnO}_4$  est décoloré dans les solutions acides. — Essai à l'appareil de Marsh.  
*Sels stanniques.* — Caractères :  $\text{AzH}_3$  forme un précipité blanc de  $\text{SnO}_2$ , *aq.* — KOH donne le même précipité, soluble dans un excès de réactif pas trop concentré.

Si le précipité par  $H^2S$  ne se dissout pas dans le sulfure d'ammonium, on a un sel du *V<sup>o</sup> groupe*, c'est-à-dire un sel mercurique, un sel de bismuth, de cuivre ou de cadmium, ou encore un sel de plomb, un sel d'argent ou un sel mercurieux dans le cas où  $HCl$  n'a pas totalement précipité ces métaux.

Si le précipité était *jaune vif*, on a un sel de cadmium.

Caractères : avec  $KOH$ , précipité blanc insoluble dans un excès de réactif; avec  $AzH^3$  précipité blanc très soluble dans un excès.

Si le précipité était *noir*, on a :

Précipité noir

*Sel mercurique.* — Caractères : avec  $H^2S$  et  $AzH^4SH$ , précipité d'abord blanc, puis jaune orangé, rouge brun, et enfin noir; — avec  $KI$ , précipité rouge soluble dans un excès de réactif ou de liqueur primitive.

*Sel mercurieux.* Caractères : avec  $HCl$ , précipité blanc, noirissant par  $AzH^3$ ; — avec  $KOH$ , précipité noir insoluble dans un excès de réactif; — avec  $KI$ , précipité jaune vert qu'un excès de réactif dédouble en  $Hg$  métallique pulvérulent et en  $HgI^2$  qui se dissout; — avec  $SnCl^2$ , précipité blanc qu'on donne rapidement un précipité gris de mercure métallique.

*Sel de cuivre.* — Caractères : avec  $KOH$ , précipité bleu de  $Cu(OH)^2$  devenant noir à l'ébullition en donnant  $CuO$ ; avec  $AzH^3$ , précipité verdâtre très soluble dans un excès en formant un liquide bleu céleste; — avec  $K^4FeCy^6$ , précipité rouge brun.

*Sel de bismuth.* — Caractères : dédoublés par l'eau en sels basiques qui se précipitent en blanc; avec  $KOH$ , précipité blanc insoluble dans un excès.

*Sel de plomb.* — Caractères : avec  $HCl$ , précipité blanc dans les solutions concentrées, soluble dans beaucoup d'eau, surtout à chaud, insoluble dans  $AzH^3$ ; — avec  $H^2SO^4$  étendu, précipité blanc un peu soluble dans l'eau; — avec  $KOH$ , précipité blanc soluble dans un excès de réactif; — avec  $KI$ , précipité jaune soluble dans  $KOH$ ; — avec  $K^2CrO^4$ , précipité jaune soluble dans  $KOH$ .

*Sel d'argent.* — Caractères : avec  $HCl$ , précipité blanc, soluble dans  $AzH^3$ , devenant à la lumière d'abord violet, puis noir; avec  $KOH$ , précipité d'oxyde brun, insoluble dans un excès.

Si  $H^2S$  en solution chlorhydrique ne donne pas de précipité, on ajoute à la liqueur primitive du chlorhydrate d'ammoniaque, puis de l'ammoniaque et, enfin, du SULFURE AMMONIAC. Il se forme un précipité.

*Sel de nickel.* — Caractères : avec KOH, précipité vert clair. — Avec le carbonate d'ammoniaque, précipité vert pomme, soluble dans un excès en vert bleuâtre.

*Sel de cobalt.* — Caractères : avec KOH précipité bleu, devenant vert sale à l'air; passe au rouge avec le temps ou par la chaleur. Dans la liqueur fortement acidulée par l'acide acétique, avec  $KAZO^2$ , précipité cristallin d'azotite cobaltico-potassique.

*Sel ferreux.* — Caractères : avec KOH, précipité blanc s'oxydant rapidement à l'air en devenant vert, puis brun. Avec  $K^4FeCy^6$ , précipité blanchâtre; bleuisant à l'air avec le temps, tout de suite par addition de  $H AZO^3$ . — Avec  $K^3FeCy^6$ , précipité bleu foncé (bleu de Turnbull) insoluble dans HCl. — Rien avec  $KCAzS$ . — Décolore  $KMnO^4$ .

*Sel ferrique.* — Caractères : avec KOH ou  $AzH^3$ , précipité rouge brun; — avec  $K^4FeCy^6$ , précipité de bleu de Prusse, insoluble dans HCl, soluble dans l'acide oxalique; avec  $K^4FeCy^6$ , coloration rouge brun foncé, sans précipité; — avec  $KCAzS$ , coloration rouge sang très intense.

*Sel de manganèse.* — Caractères : avec KOH, précipité blanc, brunissant rapidement à l'air; — avec  $K^4FeCy^6$ , précipité blanc rose, soluble dans HCl.

*Sel de chrome.* — Caractères : Le précipité donné par  $AzH^4.SH$  est soluble dans HCl en vert ou en violet, suivant la couleur du liquide primitif. — Avec KOH, précipité vert bleu, soluble en vert émeraude dans un excès; l'ébullition ou l'addition de  $AzH^4Cl$  reprécipite l'hydroxyde  $Cr^2O^3, aq$ .

Si le précipité est blanc, on peut avoir un sel de Zn ou de Al. On

↓

Noir

Couleur  
chair

Vert gris  
= ou  
Bleu gris

ajoute à la liqueur primitive un excès de KOH, de façon à redissoudre le précipité d'abord formé; on fait deux parts de cette solution potassique; dans l'une, on dirige quelques bulles de H<sup>2</sup>S, un précipité indique le *zinc*; dans l'autre, on ajoute AzH<sup>4</sup>Cl, et on chauffe un peu: un précipité indique l'alumine.

Précipité blanc	}	<i>Sel de zinc.</i> — Caractères: calciné sur le charbon avec une goutte de nitrate de cobalt, coloration verte. — Avec KOH ou AzH <sup>3</sup> , précipité blanc soluble dans un excès de réactif et dans les sels ammoniacaux, reprécipité par un peu de H <sup>2</sup> S.
		<i>Sel d'alumine.</i> — Caractères: calciné sur le charbon avec une goutte de nitrate de cobalt, coloration bleue. — Avec KOH, précipité blanc soluble dans un excès, reparaissant déjà à froid, complètement à chaud, si l'on ajoute AzH <sup>4</sup> Cl. — Avec AzH <sup>3</sup> + AzH <sup>4</sup> Cl, précipité blanc (différence avec les sels de zinc).

Les métaux dont AzH<sup>4</sup>SH précipite les sulfures (Ni, Co, Fe, Mn, Zn) appartiennent au *IV<sup>e</sup> groupe*; le chrome et l'aluminium, qui sont précipités sous la forme d'oxydes, constituent le *III<sup>e</sup> groupe*.

Quand il n'y a de précipité ni par H<sup>2</sup>S, ni par AzH<sup>4</sup>HS, on ajoute à la liqueur primitive AzH<sup>4</sup>Cl, AzH<sup>3</sup> et du CARBONATE D'AMMONIUM. Un précipité *blanc* indique le calcium, le baryum ou le strontium. A la liqueur primitive on ajoute un excès d'une solution de CaSO<sup>4</sup>; un précipité immédiat indique le baryum; un précipité apparaissant au bout de quelque temps, le strontium; pas précipité, même au bout de cinq à dix minutes, le calcium.

*Sel de calcium.* — Caractères avec KOH, précipité blanc soluble dans beaucoup d'eau. — Avec l'oxalate d'ammoniaque, précipité blanc pulvérulent, soluble dans HCl, insoluble dans l'acide acétique. — Avec H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> et les sulfates, précipité blanc un peu soluble dans l'eau, soluble dans HCl. Pas de précipité par la solution de CaSO<sup>4</sup> et de K<sup>2</sup>CrO<sup>4</sup>. — Communique à la flamme de l'alcool aqueux une coloration jaune rougeâtre.

*Sel de strontium.* — Caractères: avec KOH, précipité blanc, seulement dans les solutions concentrées. — Avec K<sup>2</sup>CrO<sup>4</sup>,

précipité jaune en solution *concentrée*. — La solution de  $\text{CaSO}_4$  ne précipite les sels de Sr qu'au bout d'un certain temps. Mélangés à de l'alcool que l'on allume, les sels de Sr communiquent à la flamme une couleur rouge carmin intense, surtout si l'on remue le liquide avec une baguette de verre.

*Sel de baryum*. — Caractères : avec KOH, précipité blanc dans les solutions très concentrées. Avec  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et les sulfates, précipité blanc, lourd, insoluble dans HCl. Avec  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ , précipité jaune presque insoluble dans l'eau, soluble dans HCl. Les sels solubles, réduits en poudre et chauffés avec de l'alcool étendu, communiquent à la flamme une couleur jaune verdâtre.

Le calcium, le baryum et le strontium font partie du *II<sup>e</sup> groupe*, lequel comprend aussi le magnésium.

Si le carbonate d'ammoniaque, mélangé d'ammoniaque et de  $\text{AzH}^4\text{Cl}$ , n'a pas produit de précipité, on ajoute au mélange du PHOSPHATE DE SOUDE ; on frotte les parois du tube avec une baguette de verre ; un précipité indique un :

*Sel de magnésium*. — Caractères : avec KOH, précipité volumineux blanc. — Avec  $\text{AzH}^3$ , précipitation incomplète qui ne se fait pas en présence d'un acide libre ou de sels ammoniacaux.

Si aucun des réactifs précédents n'a produit de précipité, on a affaire à un sel d'ammoniaque, de potasse ou de soude (*I<sup>er</sup> groupe*).

*Sel d'ammonium*. — Caractères : KOH à chaud dégage le gaz  $\text{AzH}^3$ , qu'on reconnaît à son odeur et aux fumées blanches qu'il donne à l'approche d'une baguette humectée de HCl. — Le gaz humide colore en bleu le papier rouge de tournesol. —  $\text{H}^2\text{PtCl}_6$  donne un précipité jaune pâle insoluble dans l'alcool éthéré.

*Sel de potassium*. — Caractères : avec  $\text{H}^2\text{SiF}_6$ , précipité gélatineux, à peine visible ; avec  $\text{HClO}_4$ , précipité blanc, cristallin, insoluble dans l'alcool ; rien en solution étendue ; — avec l'acide picrique, précipité jaune insoluble dans l'alcool ; — avec  $\text{H}^2\text{PtCl}_6$ , précipité jaune pâle, insoluble dans l'alcool éthéré. — A très haute température, un sel de K colore la flamme en bleu violet ; la présence d'un sel de soude masque complètement la coloration ; on y remédie en examinant la

flamme à travers un verre bleu de cobalt, qui absorbe les radiations jaunes du sodium.

*Sel de sodium.* —  $H^2PtCl_6$  ne donne pas de précipité, qu'on ajoute ou non de l'alcool. En chauffant un sel de soude avec un peu d'eau, ajoutant de l'alcool, puis allumant, on voit la flamme se colorer fortement en jaune. La présence de la potasse ne gêne aucunement.

### RECHERCHE DE L'ACIDE D'UN SEL SOLUBLE DANS L'EAU

L'acide doit être combiné à une base alcaline, potasse, soude, ammoniacque. S'il ne l'est pas, on le met en liberté. Si la base appartient aux groupes VI, V, IV, III, on la précipite par  $H^2S$ , ou  $AzH^4SH$ , on filtre, on fait bouillir pour chasser l'excès de réactif et on neutralise par  $Na^2CO^3$ . Si la base du sel est alcalino-terreuse, on la précipite par  $Na^2CO^3$ , soit directement, soit en faisant bouillir le sel avec une solution concentrée de carbonate de soude; — ou bien on le fond avec un mélange de carbonate de soude et de potasse, et on extrait ensuite à l'eau.

On a ainsi une solution aqueuse d'un sel alcalin.

On ajoute de l'ACIDE CHLORHYDRIQUE à la solution concentrée et tiède : Il se produit un *dégagement gazeux* :

1° Le gaz trouble l'eau de chaux ; il n'a presque pas d'odeur : *acide carbonique*.

*Caractères des carbonates* : ils font effervescence avec tous les acides, sauf  $HCAz$  et  $H^2S$ , en dégageant le gaz carbonique, qui précipite l'eau de chaux et l'eau de baryte.

2° Le gaz a l'odeur des œufs pourris : *acide sulfhydrique*.

*Caractères des sulfures* : les acides dégagent  $H^2S$ , qui précipite en noir l'acétate de plomb ; — de même, les sulfures solubles. — Une goutte de la solution produit une tache noire sur une lame ou une pièce d'argent.

3° Le gaz a une odeur de soufre qui brûle : *acide sulfureux*.

*Caractères des sulfites* : les acides dégagent  $SO^2$  sans dépôt de soufre. — Ce gaz colore en bleu l'amidon additionné de  $KIO^3$ .  $KMnO^1$  est décoloré.

2° Le gaz a l'odeur de  $\text{SO}_2$ , et il se produit un dépôt de soufre :  
*acide hyposulfureux.*

*Caractères des hyposulfites :* avec  $\text{Ag}_2\text{O}_3$ , précipité blanc, devenant jaune, puis noir. — L'hyposulfite de soude dissout le chlorure d'argent.

3° Le gaz est jaune verdâtre, il possède l'odeur du chlore :  
*acide hypochloreux.*

*Caractères des hypochlorites :* les acides  $\text{HCl}$  et  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dégagent du chlore à froid ; le gaz bleuit l'empois d'amidon ioduré. — L'indigo est décoloré lentement par les solutions, rapidement après addition d'acide.

Si  $\text{HCl}$  ne détermine pas de dégagement gazeux, on fait passer dans la solution *acide* un COURANT DE  $\text{H}_2\text{S}$ , d'abord à froid, puis à chaud.

On observe certains *phénomènes de coloration* :

1° A froid il se forme un précipité jaune : *acide arsénieux*  
(Voir les caractères au tableau des bases, p. 308.)

2° Le précipité jaune se forme à chaud : *acide arsénique*.  
(Voir les caractères au tableau des bases, p. 308.)

3° La liqueur, primitivement jaune ou rouge, devient brunâtre, puis verte, et il se forme un dépôt de soufre : *acide chromique*.

*Caractères des chromates :* Avec  $\text{HCl}$ , à chaud, dégagement de chlore, la liqueur passe par les tons rouge, orangé, brun, puis devient verte. Avec l'alcool en solution acide, odeur d'aldéhyde et coloration verte. Avec l'acétate de plomb, précipité jaune, soluble dans  $\text{KOH}$ , insoluble dans  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$ .  $\text{H}_2\text{O}_2$  en solution acide très étendue est coloré en un beau bleu, très soluble dans l'éther, qui enlève la couleur à la solution aqueuse.

4° La liqueur, primitivement verte, se décolore, et il y a un dépôt de soufre : *acide manganique*.

*Caractères des manganates :* les acides les transforment en permanganates, de coloration rouge violacé. Avec  $\text{SO}_2$  et les sels ferreux, la décoloration est instantanée.

5° La liqueur, primitivement rouge violette, se décolore, et du soufre se dépose : *acide permanganique*.

*Caractères des permanganates*: avec  $\text{H}^2\text{SO}^4$  en solution étendue, rien ; si la liqueur est concentrée et chaude, dégagement d'oxygène. — Avec  $\text{SO}^2$  et les sels ferreux en liqueur acide, décoloration instantanée.

6° La liqueur, d'abord incolore, devient brune, puis se décolore ; il y a un dépôt de soufre : *acide iodique*.

*Caractères des iodates* : avec  $\text{HCl}$ , à chaud, dégagement de chlore. —  $\text{SO}^2$  précipite de l'iode, qui passe à l'état de  $\text{HI}$  par un excès de  $\text{SO}^2$  : et la liqueur se décolore.

Si  $\text{H}^2\text{S}$  ne produit ni coloration spéciale, ni dépôt de soufre, on traite la liqueur *neutralisée*, s'il le faut, avec  $\text{AzH}^3$  par le CHLORURE DE BARYUM :

Il se forme un précipité blanc, insoluble dans  $\text{HCl}$  : acides *sulfurique* et *fluosilicique*.

*Caractères des sulfates* : outre le précipité de  $\text{BaSO}^4$  insoluble dans les acides, ils forment avec l'*acétate de plomb un précipité blanc*, lourd, insoluble dans  $\text{HAZO}^3$  étendu, soluble dans  $\text{HCl}$  et  $\text{HAZO}^3$  concentrés (différence avec  $\text{H}^2\text{SiF}^6$ ).

*Caractères des fluosilicates* : *Pas de précipité par l'acétate de plomb* préalablement additionné d'acide acétique. Précipité gélatineux transparent avec  $\text{KOH}$ .

Si le précipité par  $\text{BaCl}^2$  est soluble dans  $\text{HCl}$ , on cherche d'abord les acides *phosphoreux* et *borique*.

*Caractères des phosphites* : avec  $\text{AgAzO}^3$  et  $\text{AzH}^3$ , dépôt d'argent métallique, lentement à froid, rapidement à chaud ; — avec  $\text{HgCl}^2$ , précipité blanc de  $\text{HgCl}$ , lentement à froid, rapidement à chaud.

*Caractères des borates* : avec  $\text{AgAzO}^3$ , précipité blanc, ou blanc jaunâtre, soluble dans  $\text{HAZO}^3$  et  $\text{AzH}^3$ . Le papier de curcuma, trempé dans la dissolution légèrement acidulée de  $\text{HCl}$ , brunit par dessiccation. En enflammant le mélange du borate, d'acide sulfurique et d'alcool, on voit la flamme bordée de vert.

Si l'on n'a trouvé ni phosphite, ni borate, on reprend un essai de la liqueur primitive (donnant avec  $\text{BaCl}_2$  un précipité blanc, soluble dans  $\text{HCl}$ ) ; on le neutralise par  $\text{AzH}_3$ , s'il est nécessaire, et on l'additionne de quelques centimètres cubes de  $\text{CaSO}_4$  ; il se produit un précipité blanc, avec les acides *phosphorique, silicique, oxalique* et *fluorhydrique*. On examine si le précipité est soluble dans un excès d'acide acétique ; s'il l'est, on a affaire à un des deux premiers acides ; s'il ne l'est pas, on recherche les deux autres.

*Caractères des phosphates* : en solution neutre, avec  $\text{AgAzO}_3$ , précipité jaune clair, soluble dans  $\text{HAzO}_3$  et  $\text{AzH}_3$ . — Avec  $\text{MgSO}_4 + \text{AzH}_4\text{Cl} + \text{AzH}_3$ , précipité blanc cristallin, soluble dans les acides, insoluble dans  $\text{AzH}_3$  ; — avec le molybdate d'ammoniaque et un excès d'acide nitrique, précipité jaune cristallin, à froid lentement, à chaud rapidement ; très soluble dans  $\text{AzH}_3$ .

*Caractères des silicates* : avec  $\text{HCl}$  ajouté peu à peu en agitant, précipitation de  $\text{SiO}_2$  gélatineux ; pas de précipité dans les solutions très étendues. En évaporant à siccité la solution de silicate +  $\text{HCl}$ , la silice précipitée devient insoluble dans  $\text{HCl}$ . Les silicates forment dans les perles au sel de phosphore un *squelette* insoluble de  $\text{SiO}_2$ .

*Caractères des oxalates* : avec  $\text{CaCl}_2$ , précipité blanc, pulvérulent, insoluble dans l'acide acétique et les sels ammoniacaux, soluble dans  $\text{HCl}$  et  $\text{HAzO}_3$  ; — avec  $\text{MnO}_2 + \text{H}^2\text{SO}_4$ , à chaud, dégagement vif de  $\text{CO}^2$  ; avec  $\text{KMnO}_4 + \text{H}^2\text{SO}_4$ , à chaud, décoloration.  $\text{H}^2\text{SO}_4$ , à chaud, dégage des volumes égaux de  $\text{CO} + \text{CO}^2$ , sans que le mélange noircisse.

*Caractères des fluorures* :  $\text{H}^2\text{SO}_4$  dégage, à chaud, un gaz fumant à l'air et corrodant le verre. — Avec  $\text{CaCl}_2$ , précipité gélatineux, transparent, difficile à apercevoir.  $\text{AzH}_3$ , ou la chaleur, détermine la séparation du précipité. — Avec  $\text{AgAzO}_3$ , pas de précipité.

Si  $\text{BaCl}_2$  n'a pas donné de précipité, on ajoute à la liqueur primitive de l'AZOTATE D'ARGENT.

Il se forme un précipité, on examine sa couleur, on cherche s'il est *insoluble* dans quelques gouttes d'acide nitrique (la solubilité indique les acides précédents).

Le précipité, insoluble dans  $\text{HAzO}^3$ , est jaune orange : *acide ferricyanhydrique*.

*Caractères des ferricyanures* : avec  $\text{FeSO}^4$ , précipité de bleu de Turnbull. Avec  $\text{FeCl}^3$ , pas de précipité bleu. Le précipité par  $\text{AgAzO}^3$ , est très soluble dans  $\text{AzH}^3$  et  $\text{KCAz}$ .

Le précipité par  $\text{AgAzO}^3$ , insoluble dans  $\text{HAzO}^3$ , est aussi insoluble dans l'ammoniaque : acides *ferrocyanhydrique* et *iodhydrique*.

*Caractères des ferrocyanures* : avec  $\text{FeCl}^3$ , précipité de bleu de Prusse, insoluble dans  $\text{HCl}$ . Avec  $\text{CuSO}^4$ , précipité brun rouge. Le précipité par  $\text{AgAzO}^3$  est blanc.

*Caractères des iodures* : le précipité par  $\text{AgAzO}^3$  est blanc jaunâtre ; il noircit à la lumière. — Avec l'acétate de plomb, précipité jaune ; — avec  $\text{HAzO}^2$  (azotite + acide), précipité d'iode.  $\text{Cl}$  déplace l'iode qui se dissout dans excès de chlore (formation de  $\text{ICl}^3$ ). —  $\text{I}$  libre colore  $\text{CHCl}^3$  et  $\text{CS}^2$  en rouge violet ; l'éther, en rouge ou en jaune ; l'amidon, en bleu.

Le précipité par  $\text{AgAzO}^3$ , insoluble dans  $\text{HAzO}^3$ , se dissout dans l'ammoniaque ; acides *cyanhydrique*, *bromhydrique*, *chlorhydrique*, *azoteux*.

*Caractères des cyanures* : avec  $\text{FeSO}^4 + \text{FeCl}^3 + \text{HCl}$ , précipitation de bleu de Prusse. En ajoutant  $\text{AzH}^4\text{SH} + \text{AzH}^3$  et chauffant dans une petite capsule de porcelaine jusqu'au départ complet de  $\text{AzH}^4\text{SH}$ , il se forme un sulfocyanate donnant une couleur rouge sang par une goutte de  $\text{FeCl}^3$ .

*Caractères des bromures* : le précipité par  $\text{AgAzO}^3$  est blanc jaunâtre ; il devient gris à la lumière ; il se dissout assez difficilement dans l'eau. Par l'eau de chlore, coloration jaune rougeâtre que l'éther et  $\text{CS}^2$  enlèvent au liquide. Par  $\text{MnO}^2 + \text{H}^2\text{SO}^4$ , à chaud, dégagement de vapeurs de brome.

*Caractères des chlorures* : le précipité par  $\text{AgAzO}^3$  devient d'abord violet à la lumière, puis noir. Avec l'acétate de plomb, précipité blanc, soluble dans un grand excès d'eau. Avec  $\text{HgAzO}^3$ , précipité blanc, noircissant par l'ammoniaque. Avec  $\text{MnO}^2 + \text{H}^2\text{SO}^4$ , à chaud, dégagement de chlore.

*Caractères des azotites* : le précipité par  $\text{AgAzO}^3$  est soluble dans beaucoup d'eau, surtout à chaud. Si la solution est concentrée  $\text{H}^2\text{SO}^4$  dégage  $\text{AzO}$  (vapeurs nitreuses) ; si elle est étendue, on ne voit rien.  $\text{KMnO}^4$  est décoloré en solution acide.  $\text{KI}$  amidonné est coloré en bleu intense, si la liqueur est légèrement acidulée.

Lorsque ni  $\text{BaCl}^2$  ni  $\text{AgAzO}^3$  ne produisent de précipité, on a affaire aux acides *azotique, chlorique, perchlorique*.

*Caractères des azotates* : chauffé dans un tube à essai avec de la tournure de cuivre et  $\text{H}^2\text{SO}^4$  concentré, l'azotate dégage  $\text{AzO}$ , qui donne à l'air des vapeurs rutilantes. On aperçoit bien ces vapeurs rouges en regardant dans le tube suivant la direction de son axe. — Un cristal de  $\text{FeSO}^4$ , broyé avec  $\text{H}^2\text{SO}^4$  concentré et additionné d'une goutte de la solution d'un azotate, produit une coloration rose ou pourpre. — Un liquide contenant un peu d'acide nitrique colore en rouge vif la solution de brucine dans  $\text{H}^2\text{SO}^4$ . — Un azotate projeté sur un charbon rouge produit une déflagration, c'est-à-dire que le charbon brûle avec vivacité et projection d'étincelles aux dépens de l'O de  $\text{HAzO}^3$ .

*Caractères des chlorates* : additionnés de  $\text{H}^2\text{SO}^4$  concentré, ils se décomposent en dégageant un gaz jaune foncé (bioxyde de chlore  $\text{ClO}^2$ ), d'odeur très désagréable, rappelant celle du chlore ; la chaleur les décompose avec explosion (opérer toujours sur très peu de matière).

*Caractères des perchlorates* : les solutions concentrées forment un précipité blanc avec les sels de potasse. —  $\text{H}^2\text{SO}^4$  concentré dégage, à chaud, des vapeurs blanches d'acide perchlorique.

#### SUBSTANCE INSOLUBLE DANS L'EAU, SOLUBLE DANS $\text{HCl}$ , $\text{HAzO}^3$ , ou l'eau régale

Si l'acide de la substance est volatil, la dissolution se fera avec *décomposition apparente*. On évapore alors à siccité pour chasser l'excès d'acide et on reprend par l'eau le résidu qui est un chlorure ou un azotate soluble dans l'eau. On recherche la base d'après le procédé connu. — Lorsqu'en reprenant par l'eau il se forme un trouble blanc, on a affaire à un sel de  $\text{Sb}$ ,  $\text{Bi}$  ou quelquefois  $\text{Sn}$ . En

ajoutant un peu d'acide et chauffant légèrement, on voit disparaître le précipité.

Si la dissolution a lieu sans décomposition *apparente*, la substance peut être soit un oxyde, soit un sel dont l'acide n'est pas volatil et reste en dissolution.

### Recherche de la base

Si on a une solution chlorhydrique, on essaie tout de suite  $H^2S$ . Avec une solution azotique on emploie d'abord  $HCl$ ; il ne faut pas oublier que  $PbCl^2$  est assez soluble dans  $HCl$  étendu.

On passe ensuite à l'essai par  $H^2S$ . S'il se forme un précipité c'est un sulfure du VI<sup>e</sup> ou du V<sup>e</sup> groupe.

Si  $H^2S$  ne produit rien, on ajoute  $AzH^4Cl$ , puis  $AzH^3$  jusqu'à neutralisation, enfin  $AzH^3SH$ . Si le précipité est noir on a Ni, Co ou Fe; s'il est couleur chair, on a Mn; s'il est bleu gris, Cr; s'il est blanc, c'est  $SiO^2$ , Al, Zn, ou un *phosphate, borate, oxalate, silicate, fluorure* alcalino-terreux.

Fe, Ni, Co,  $\left\{ \begin{array}{l} \text{Lorsque le précipité est noir, on le recueille, on} \\ \text{le lave avec de l'eau contenant une goutte de sulf-} \\ \text{hydrate et on le redissout dans le moins possible} \\ \text{d'eau régale. On fait bouillir pour chasser } H^2S, \text{ on} \\ \text{filtre, si c'est nécessaire, et dans la liqueur on a un} \\ \text{chlorure de Ni, Co ou Fe.} \end{array} \right.$

$SiO^2$   $\left\{ \begin{array}{l} \text{Si le précipité est blanc, on s'assure d'abord de la} \\ \text{présence de la silice en la rendant insoluble (évapo-} \\ \text{rer à siccité la dissolution du précipité dans } HCl, \text{ à} \\ \text{une température de } 105\text{-}110^\circ\text{); puis, on reprend par} \\ \text{HCl étendu en chauffant un peu, on sépare par fil-} \\ \text{tration } SiO^2 \text{ du liquide qui retient les } \textit{bases}. \end{array} \right.$

Pour savoir si on a affaire à Al, Zn, d'une part, ou à un sel alcalino-terreux d'autre part, on ajoute à un peu de la substance dissoute dans  $HCl$  un petit cristal d'acide tartrique, puis de l'ammoniaque en excès, et on observe le précipité. Si celui-ci se dissout, c'est Al ou Zn. S'il est permanent, on a un sel alcalino-terreux. On peut encore employer le procédé suivant: à un essai de la substance dissoute dans  $HCl$  on ajoute *avec précaution* de la potasse

en excès. Si le précipité qui se forme disparaît, c'est un sel de Zn ou de Al ; si le précipité est permanent, c'est un sel alcalino-terreux.

Zn, Al } On distingue le zinc de l'aluminium en faisant avec un essai de la liqueur une solution avec KOH en excès ; on la divise en deux parts : dans l'une on fait passer H<sup>2</sup>S en petite quantité (précipitation de ZnS) ; dans l'autre, on ajoute AzH<sup>4</sup>Cl en chauffant un peu (précipité de Al<sup>2</sup>O<sup>3</sup>, *aq*).

#### Recherche des sels alcalino-terreux

On commence par déterminer l'acide ; quand il est trouvé, on cherche la base.

**Oxalate.** — *Recherche de l'acide.* — 1° On prend un essai de la substance solide dans un tube à essai ; on ajoute MnO<sup>2</sup> en poudre, un peu d'eau, et quelques gouttes de H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> concentré. On a un dégagement de CO<sup>2</sup>. — 2° On met une pincée de la substance dans un tube à essai, puis un peu d'eau et H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> ; on porte à 60-70° ; on ajoute KMnO<sup>4</sup>, qui est décoloré au fur et à mesure.

*Recherche de la base.* — On calcine l'oxalate dans un creuset de porcelaine, ce qui le transforme en carbonate alcalino-terreux ; on dissout dans HCl ; la base alcalino-terreuse se trouve maintenant sous la forme de chlorure soluble dans l'eau.

**Phosphate.** — *Recherche de l'acide.* — 1° On dissout la substance dans HAzO<sup>3</sup> étendu ; on ajoute du molybdate d'ammoniaque en solution azotique. On chauffe légèrement et on observe s'il se forme un précipité jaune (p. 216). — 2° On dissout un essai de la substance dans HCl ; on neutralise par AzH<sup>3</sup>, ce qui reprécipite la substance primitive. On ajoute de l'acide acétique qui redissout la substance ; en un mot, on transforme la solution chlorhydrique en solution acétique ; on ajoute encore un peu d'acétate de soude pour éviter que la moindre trace de HCl devienne libre ; enfin, on introduit une goutte de FeCl<sup>3</sup>. Dans le cas d'un phosphate, il se précipite une substance blanche, floconneuse. — Il ne faut pas trop ajouter de FeCl<sup>3</sup>, car l'acide acétique et les acétates solubles produisent avec FeCl<sup>3</sup> une coloration rouge.

*Recherche de la base.* — Cette recherche se fait dans la liqueur acétique même. On précipite tout l'acide phosphorique par FeCl<sup>3</sup> (la liqueur passe au rouge). On fait bouillir et on filtre bouillant.

On précipite dans le liquide l'excès de  $\text{FeCl}_3$  par  $\text{AzH}_3$ ; on filtre et dans la liqueur filtrée on cherche Ca, Ba, Sr ou Mg.

**Borate.** — *Recherche de l'acide.* — Par la flamme, ou le papier de curcuma, comme il a été indiqué.

*Recherche de la base.* — On fait bouillir une partie de la substance primitive avec  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; il se forme un carbonate insoluble de la base et un borate de soude soluble. On filtre; on lave le carbonate sur le filtre avec de l'eau distillée; on le dissout dans un peu de  $\text{HCl}$  étendu et on cherche la base par la méthode ordinaire.

**Fluorure.** — *Recherche de l'acide.* — On chauffe un peu de la substance primitive avec  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et on essaie l'action sur le verre.

*Recherche de la base.* — On fait bouillir une portion de la substance avec de l'eau et  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; on filtre, on lave, on dissout le carbonate dans le moins possible de  $\text{HCl}$  étendu; la base est maintenant sous la forme de chlorure soluble dans l'eau.

### Recherche de l'acide

(*Corps insolubles ou peu solubles dans l'eau,  
solubles dans les acides*)

L'acide *nitrique* (dans les sels basiques) se reconnaît au dégagement de vapeurs nitreuses, quand on chauffe le sel au rouge dans un tube de verre.

Les acides *arsénieux*, *arsénique*, *chromique*, ont été trouvés en cherchant les bases. L'acide chromique est décelé par la couleur jaune ou rouge du composé, par le dégagement de  $\text{Cl}$ , quand on fait bouillir avec  $\text{HCl}$ . On s'en assure en fondant avec  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; il se formera un *chromate soluble* dans l'eau.

Les acides  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{S}$  se trouvent également en cherchant les bases.

Pour chercher les autres acides, on commence par faire bouillir la substance dans un tube à essai avec  $\text{HAZO}^3$  CONCENTRÉ :

- |   |  |
|---|--|
| { | 1° Il se dégage $\text{AzO}$ et il se dépose du soufre : <i>sulfure</i> métallique;                              |
|   | 2° Il se dégage des vapeurs violettes : <i>iodure</i> métallique;  |
|   | 3° Il se dégage des vapeurs rougeâtres dont l'odeur est semblable à celle du chlore : <i>bromure</i> métallique; |

4° A un essai azotique (que l'on filtre, s'il y a un résidu) on ajoute de l'eau et du nitrate d'argent ; il se forme un précipité blanc, insoluble : *chlorure* métallique.

On trouve quelquefois facilement les halogènes en faisant bouillir la substance avec de la potasse ou de la soude, l'halogène passe dans la combinaison potassique ou sodique, qui est soluble.

On recherche ensuite l'*acide sulfurique*. Pour cela à un essai chlorhydrique on ajoute de l'eau et du chlorure de baryum ; s'il se forme un précipité blanc, insoluble dans un grand excès d'eau, c'est  $H^2SO^4$ .

Si on ne trouve pas de  $H^2SO^4$ , on essaie les acides borique, phosphorique, oxalique, fluorhydrique, dans le cas où ces acides sont combinés à une autre base qu'à une base alcalino-terreuse.

L'*acide borique* se trouve au moyen des réactions déjà indiquées, par le papier de curcuma ou la flamme.

Pour trouver les trois autres acides, il faut éliminer le métal. Si la base est du VI<sup>e</sup> ou du V<sup>e</sup> groupe, on met la substance *finement* pulvérisée en suspension dans l'eau et on fait agir  $H^2S$ , qui sulfure le métal. On filtre et, dans la liqueur filtrée, on trouve l'acide à l'état libre. Si la base est du IV<sup>e</sup> ou du III<sup>e</sup> groupe, on remplace  $H^2S$  par  $AzH^4SH$ , en chauffant vers 30° ou 40°. On filtre ; la liqueur filtrée contient l'acide à l'état de sel ammoniacal. On fait bouillir pour décomposer  $AzH^4SH$  en excès, en ayant soin d'ajouter de l'eau à mesure qu'elle s'évapore. On filtre de nouveau et on cherche l'acide qui est combiné à  $AzH^3$ .

Lorsque le métal ne peut se sulfurer, on fait bouillir le sel insoluble avec une solution de carbonate de soude pendant une demi-heure, en remplaçant l'eau évaporée. On filtre ; il se forme un carbonate insoluble qui reste sur le filtre. Le sel alcalin passe dans le liquide avec un peu de  $Na^2CO^3$  en excès. On décompose  $Na^2CO^3$  avec quelques gouttes de  $HAzO^3$  et on recherche l'acide dans le liquide filtré.

### ESSAIS DES COMPOSÉS INSOLUBLES DANS L'EAU ET LES ACIDES

Les principaux composés qui ne se dissolvent pas ou presque pas dans les réactifs employés jusqu'à présent sont le soufre, le charbon, l'oxyde de chrome; les sulfate, chlorure et bromure de plomb; les chlorure, bromure, iodure et cyanure d'argent; le bioxyde d'étain; le fluorure de calcium; les sulfates de baryte, de chaux, de strontiane; la silice; l'alumine; les silicates d'alumine, de chaux, de baryte, de strontiane.

Le *soufre* est jaune ou blanc jaunâtre; en brûlant il dégage  $\text{SO}_2$ , reconnaissable à son odeur suffocante.

Le *charbon* est noir; il brûle si on le chauffe au rouge sur une lame de platine.

L'*oxyde de chrome*  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  est vert ou vert noirâtre. Fondu avec le mélange de carbonate et de nitrate de potasse, il donne, en reprenant par l'eau, une solution jaune de  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ .

Les autres substances insolubles sont blanches. On les divise en deux groupes, suivant qu'elles noircissent ou non au contact d'une goutte de  $\text{AzH}_4\text{SH}$  :

Si le composé noircit, c'est un sel de plomb ou d'argent. Dans ce cas, on en chauffe une petite portion dans un tube de verre fermé à un bout.

1° Si la substance ne change pas dans le petit tube :  $\text{PbSO}_4$ . Réaction particulière : on fait bouillir avec  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et on filtre; sur le filtre on aura  $\text{PbCO}_3$ ; dans la liqueur filtrée,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , tous deux faciles à caractériser ;

2° Si la substance fond sans décomposition, c'est  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{PbBr}_2$  ou encore  $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgBr}$ ,  $\text{AgI}$ . On fond alors, dans un creuset de porcelaine, 1 partie de la substance avec 4 parties du mélange équimoléculaire de  $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ ; on fait bouillir le résidu et on filtre. Dans la liqueur filtrée, on cherche  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{I}$ . Quant au résidu qui est sur le filtre, on le dissout dans  $\text{HAzO}_3$ ; dans cette solution azotique, on recherche le plomb ou l'argent ;

3° Si la substance chauffée dans le petit tube dégage du gaz cyanogène et laisse de l'argent, c'est  $\text{AgCAz}$ .

Les substances qui forment le second groupe, c'est-à-dire celles qui ne noircissent pas par  $AzH^4SH$ , se recherchent successivement.

On cherche d'abord le *bioxyde d'étain*  $SnO^2$ . Pour cela on chauffe un petit creuset de porcelaine au rouge et on y projette par petites portions du cyanure de potassium en menus fragments, de façon à remplir le tiers du creuset de matière fondue. Lorsque le cyanure est liquide, on y ajoute, au moyen d'une spatule, et par petites quantités la substance que l'on veut essayer et qui doit être sèche. A chaque addition de matière il y a de petites déflagrations. On couvre le creuset, on chauffe quelques minutes et on laisse refroidir. On reprend par l'eau, qui dissout le cyanure et le cyanate formé, et on trouve de la grenaille métallique qu'on peut dissoudre dans  $HCl$  et on fait ensuite les réactions des sels d'étain.

Si on ne trouve pas de  $SnO^2$ , on broie une petite portion de l'essai avec du quartz en poudre bien fine, on mélange intimement dans un petit creuset, en ayant soin d'ajouter quelques gouttes de  $H^2SO^4$  concentré, et l'on chauffe doucement. S'il se dégage des fumées blanches qui rougissent le tournesol et troublent une goutte d'eau, c'est qu'on a du *fluorure de calcium*. — On reconnaît  $HF$  à son action sur le verre, et  $Ca$  en faisant agir  $H^2SO^4$  sur une petite portion de la substance, puis on fait bouillir le résidu avec  $HCl$ ; on filtre, on neutralise par  $AzH^3$  et on passe par l'oxalate d'ammoniaque.

Pour trouver les autres substances, on mélange un peu de la matière finement pulvérisée avec quatre fois son poids du mélange  $K^2CO^3 + Na^2CO^3$  et on fait fondre dans un creuset (désagrégation). On fait bouillir la masse fondue avec de l'eau, on filtre, s'il y a un résidu, et on lave celui-ci. On acidifie le liquide filtré avec  $HCl$  et dans une portion on cherche  $H^2SO^4$  par  $BaCl^2$ . — S'il y a  $H^2SO^4$ , on recherche la base alcalino-terreuse qui lui était combinée dans le résidu resté sur le filtre à l'état de carbonate. Après lavage, on dissout dans  $HCl$  et on fait les essais pour trouver  $Ba$ ,  $Sr$  ou  $Ca$ .

S'il n'y a pas de  $H^2SO^4$ , on cherche la silice dans l'autre portion du liquide acidulé à  $HCl$  en l'évaporant à siccité; la silice  $SiO^2$  se dépose à mesure que  $HCl$  s'en va et, si l'on traite le résidu par  $HCl$  étendu,  $SiO^2$  restera libre sous la forme de poudre insoluble. On peut encore trouver  $SiO^2$  en ajoutant  $HCl$  à la solution concentrée de silicate alcalin obtenu ci-dessus, il se forme un précipité de silice hydratée. Ca chaleur favorise la réaction.

Si on a affaire à des *silicates alcalino-terreux*, les bases de ces derniers restent dans le résidu, sur le filtre à l'état de carbonate qu'on traite par HCl et qu'on analyse ensuite par la méthode ordinaire.

Lorsqu'on a du *silicate d'alumine*, la masse fondue ne se dissout complètement dans l'eau qu'autant qu'on aura employé beaucoup de mélange  $K^2CO^3 + Na^2CO^3$  et qu'on aura opéré à très haute température. L'alumine se trouve par  $AzH^3$ , dans la solution chlorhydrique du résidu de l'évaporation à siccité (qui ne renferme plus de  $SiO^2$ ). Avec  $SiO^2$  pur, la masse fondue avec les carbonates alcalins doit donner une dissolution aqueuse limpide.

Si le produit de la désagrégation ne renferme ni acide sulfurique ni silice, on cherche l'*alumine* libre  $Al^2O^3$ , dans la solution chlorhydrique du résidu de l'évaporation à siccité.

# TABLE ALPHABÉTIQUE

---

A		Pages.	
Acétylure de calcium .....	227	Acide métaborique .....	154
Acides .....	49	— métaphosphorique .....	133
Acides bibasiques (définition, no- menclature) .....	90, 95	— nitrique .....	117
Acides halogénés .....	41	— nitrososulfurique .....	91
Acide antimonieux .....	144	— orthophosphorique .....	131
— antimonique .....	145	— perchlorique .....	76
— arsénieux .....	138	— phosphoreux .....	129
— arsénique .....	139	— platinochlorhydrique .....	303
— aurique .....	260	— platinoeyanhydrique .....	303
— azoteux .....	114	— phosphorique .....	131
— azothydrique .....	104	— pyrophosphorique .....	132
— azotique .....	117	— pyrosulfurique .....	96
— borique .....	153	— silicique .....	172
— bromhydrique .....	45	— stannique .....	270
— carbonique .....	165	— sulfhydrique .....	82
— chlorhydrique .....	43	— sulfureux .....	89
— chlorique .....	75	— sulfurique .....	90
— chromique .....	280	— sulfurique de Nordhausen .....	97
— fluoborique .....	153	— tétraborique .....	154
— fluorhydrique .....	41	— thiosulfurique .....	86
— fluostlicique .....	170	Acidimétrie .....	246
— graphitique .....	158	Acier .....	290
— hydrosulfureux .....	88	Action des métaux sur les sels .....	182
— hypoazoteux .....	112	Action des acides, des bases et des sels sur les sels .....	182
— hypochloreux .....	74	Affinité .....	10
— hypophosphoreux .....	128	Agate .....	173
— hypophosphorique .....	129	Air atmosphérique .....	100
— hyposulfureux .....	86	Alcalimétrie .....	246
— iodhydrique .....	47	Alcali volatil .....	107
— melliique .....	158	Alliages .....	176
— métaantimonique .....	145	Alliages d'argent .....	255
		— de cuivre .....	249

	Pages.		Pages.
Alliages d'étain.....	250, 268	Argent corné.....	256
— de nickel.....	301	Argent fulminant.....	255
— d'or.....	259	Argenture.....	258
— de plomb.....	273	Argile.....	265
Allumettes chimiques.....	123	Argon.....	99
Aluminates.....	263	Arséniates.....	140
Alumine.....	261, 325	— (Caractères des).....	308
Aluminium.....	260	Arséniate ammoniaco-magnésien	235
— (Caractères des sels d')..	311	— de sodium.....	198
Alunite.....	264	Arsenic.....	134
Aluns.....	264	— (composés oxygénés).....	137
Alun de chrome.....	280	— (recherche dans les em-	
— de fer.....	296	poisonnements).....	137
— de manganèse.....	285	Arsénites.....	138
Amalgames.....	178, 241	— (Caractères des).....	308
Amalgame d'ammonium.....	212	Arsénite de cuivre.....	253
Améthyste.....	261	— de potassium.....	209
Amiante.....	236	Atomes.....	10
Amidure de sodium.....	107	Avogadro (Hypothèse d').....	14
Ammoniac (gaz).....	105	Azotates.....	119
Ammoniaque (base).....	107	— (Caractères des).....	318
Ammonium.....	49, 108, 212	Azotate d'ammonium.....	214
— (Caractères des sels d')	312	— d'argent.....	257
Amphibole.....	236	— de baryum.....	232
Analyse qualitative.....	307	— de bismuth (sous-).....	149
Anhydrides.....	58	— de cuivre.....	253
Anhydride arsénieux.....	137	— de lithium.....	187
— arsénique.....	140	— mercureux.....	247
— azoteux.....	114	— mercurique.....	247
— azotique.....	117	— de plomb.....	276
— borique.....	154	— de potassium.....	208
— chromique.....	280	— de sodium.....	196
— hypochloreux.....	74	— de strontium.....	230
— phosphoreux.....	129	Azote.....	98
— phosphorique.....	130	— (Combinaisons hydrogé-	
— sulfureux.....	86	nes de l').....	104
— sulfurique.....	90	— (Composés oxygénés de l')	110
Anion.....	28	Azotites.....	114
Anode.....	27	— (Caractères des).....	318
Anthracite.....	161	Azotite cobaltico-potassique.....	299
Antimoine.....	140	— de potassium.....	208
— (Caractères des sels d')..	308	— de sodium.....	196
— (Composés oxygénés).....	143	Azurite.....	248
Antimonyle.....	144		
Apatite.....	227	<b>B</b>	
Argent.....	253	Barèges artificiels.....	204
— (Caractères des sels d')..	309	Baryte.....	231
Argentan.....	250	— (Caractères des sels de)..	312

## TABLE ALPHABÉTIQUE

329

	Pages.		Pages.
Baryum .....	230	Cadmium (Caractères des sels de) .....	309
Bases .....	49	Calamine .....	236
Bauxite .....	262	Calcaire .....	228
Berthollet (Lois de) .....	182	Calcium .....	220
Bessemer (Procédé) .....	290	Calcium (Caractères des sels de) .....	311
Beurre d'antimoine .....	142	Calomel .....	243
Bicarbonate d'ammonium .....	215	Calories .....	64
— de sodium .....	201	Caméléon minéral .....	286
Bichlorure de mercure .....	244	Canquoin (Pâte de) .....	238
Bichromates .....	281	Carbonate d'ammonium .....	215
Bichromate de potasse .....	281	Carbonates .....	165
— de soude .....	282	— (Caractères des) .....	313
Bioxyde d'azote .....	112	Carbonate d'ammonium .....	215
— de baryum .....	231	— de baryum .....	230
— de chlore .....	318	— de calcium .....	228
— d'étain .....	270, 324	— de fer .....	296
— de manganèse .....	285	— de lithium .....	187
— de plomb .....	274	— de magnésium .....	235
— de sodium .....	189	— de manganèse .....	284
Bismuth .....	147	— de plomb .....	276
— (Caractères des sels de) .....	309	— de potassium .....	210
Bisulfate de sodium .....	195	— de sodium .....	199
Bisulfite de sodium .....	194	— de zinc .....	236
Blanc fixe .....	232	Carbone .....	156
Blanc de neige .....	237	— (Composés oxygénés du) .....	161
Blanc de zinc .....	237	Carbonique (gaz) .....	163
Blenle .....	236	Carborundum .....	173
Borates .....	155	Carbure de calcium .....	227
— (Caractères des) .....	315	— de chrome .....	278
Borate de sodium .....	198	Carnallite .....	232
Borax .....	198	Cassitérite .....	270
Bore .....	151	Cassius (Pourpre de) .....	260
Borure d'azote .....	156	Cation .....	28
Bouillie bordelaise .....	253	Catode .....	27
Braunite .....	284	Célestine .....	230
Brome .....	36	Céruse .....	276
— (Composés oxygénés du) .....	77	Céruosite .....	276
Bromures (Caractères des) .....	317	Chalcopyrite .....	248
Bromure d'argent .....	256	Chalcosine .....	248, 251
— de phosphore .....	46	Chalumeau oxyhydrique .....	31
— de potassium .....	206	Charbon .....	156, 323
— de sodium .....	193	Charbon de bois .....	156
— de strontium .....	230	— de cornue .....	158
Bronze .....	250	Chaulage .....	253
Bronze d'aluminium .....	261	Chaux éteinte .....	223
		— grasse .....	222
<b>C</b>		— maigre .....	222
Cadmium .....	239	— vive .....	221

	Pages.		Pages.
Chlorates (Caractères des).....	318	Chromate de strontium .....	230
Chlorate de potassium .....	205	Chrome .....	278
Chlore.....	34	— Caractères des sels de)..	310
— (Composés oxygénés du ..	73	Chromites .....	280
Chlorométrie.....	225	Cinabre.....	243
Chlorures Caractères des).....	317	Ciment.....	223
Chlorure d'aluminium.....	253	Classification des corps simples.	304
— d'ammonium.....	213	Cobalt.....	297
— d'antimoine (Penta).....	143	— (Caractères des sels de)..	310
— d'antimoine (Tri).....	142	Coke.....	159
— d'argent.....	256	Colcothar.....	293
— aureux.....	259	Colloïdes.....	172
— aurique.....	259	Combustion.....	43, 56
— d'azote.....	108	Corindon.....	261
— d'azotyle.....	120	Corps simples.....	3
— de bismuth (Tri).....	148	Coupellation.....	272
— de bore.....	153	Craie.....	228
— de calcium.....	223	Cristal.....	229
— de chaux.....	224	Cristallographie.....	21
— de chrome.....	279	Cristalloïdes.....	172
— cobalteux.....	298	Cristal de roche.....	171
— cobaltique.....	298	Cristaux des chambres de plomb.	92
— cuivreux.....	252	Cristaux de soude.....	200
— cuivrique.....	252	Crown-glass.....	229
— ferreux.....	294	Cryolithe.....	32, 261
— ferrique.....	295	Cryoscopie.....	17
— de lithium.....	187	Cuivre.....	248
— lutéo-cobaltique.....	299	— (Caractères des sels de)..	309
— de magnésium.....	234	Cuprite.....	270
— de manganèse.....	284	Cyanur s (Caractères des).....	317
— mercureux.....	242	Cyanure d'argent et de potassium.	258
— mercurique.....	244	— de nickel et de potassium.	300
— métalliques.....	178	— d'or et de potassium.....	259
— de nickel.....	300		
— de nitrosyle.....	120	<b>D</b>	
— de phosphore.....	127	Dalton (Lois de).....	8
— de platine.....	303	Deacon (Procédé).....	34
— de plomb.....	275	Déliquescence.....	181
— de potassium.....	204	Densité de vapeur.....	15
— purpuréo-cobaltique.....	299	Deuto-iodure de mercure.....	246
— roséo-cobaltique.....	299	Dialyse.....	172
Chlorure de sodium.....	191	Diamant.....	157
— de soufre.....	85	Dissociation. 47, 65, 116, 213,	229
— stanneux.....	268	Dissolution.....	66
— stannique.....	269	Delomie.....	232
— de zinc.....	238	Dorure.....	259
Chromates.....	280	Drummond (Lumière).....	37
— (Caractères des).....	314		

## TABLE ALPHABÉTIQUE

334

	Pages.		Pages.
Dulong et Petit (Loi de)	18	Fluorures Caractères des)	316 ←
Duobus (Sel de)	207	Fluorure de bore	153
<b>E</b>			
Eau	61	— de calcium	227, 324
Eau de baryte	231	— de silicium	169
Eau céleste	253	Fluosilicates (Caractères des)	315
Eau de chaux	223	Foie de soufre	203
Eau de cristallisation	66	Fonte	288
— d'interposition	192	Formules	10
Eaux minérales	68	Four électrique	157
— naturelles	67	Fowler (Liqueur de)	209
Eau oxygénée	70	<b>G</b>	
— régale	120	Galène	275
Ebullioscopie	17	Galvanisation du fer	237
Ecume de mer	236	Garnièrite	299
Efflorescence	181	Gay-Lussac (Lois de)	13
Éléments	3	Gaz à l'eau	161
Email	210	Gibbsite	262
Émeraude	261	Glauber (Sel de)	195
Émeri	262	Granit	265
Étain	267	Graphite	158
— (Caractères des sels d')	308	Gravure sur verre	42
Étamage	267	Grenat	265
État allotropique	61	Guignet (Vert)	280
Eudiomètre	63	Gypse	226
Exsiccateur	65	<b>H</b>	
<b>F</b>			
Faïence	265	Halogènes	32
Famille naturelle	41	Hausmannite	284
Feldspath	265	Hauts-fourneaux	288
Fer	287	Hélianthine	217
— (Caractères des sels de)	310	Hématite	293
Fer chromé	278, 280	Hémiédrie	25
— doux	290	Houille	161
— galvanisé	237	Hydracides	48 =
— oligiste	292	Hydrates	66 =
— passif	292	Hydrogène	26
— pyrophorique	291	Hydrogène antimonie	141
— réduit	291	— arsénié	135
Ferment nitrique	208	— boré	152
Ferrate de potasse	297	— naissant	112
Ferricyanures Caractères des	317	— phosphore	125
Ferrocyanures (Caractères des)	317	— silicié	169
Fleur de soufre	79	— sulfure	82
Flint-glass	229	Hydrolyse	132
Fluor	32	Hydrotimétrie	69
		Hydroxydes	49
		Hydroxyde d'aluminium	262

	Pages.		Pages.
Hydroxyde d'argent.....	255	Kermès.....	145
— de bismuth.....	148	Kiesérite.....	235
— de cadmium.....	239		
— de chrome.....	279	<b>L</b>	
— de cobalt.....	298	Labarraque (Eau de).....	193
— de cuivre.....	251	Lait de chaux.....	223
— d'étain.....	269	Laiton.....	250
— ferreux.....	292	Laques.....	262
— ferrique.....	293	Libavius (Liquueur fumante de).....	269
— de magnésium.....	233	Lignites.....	161
— de manganèse.....	283	Limnite.....	293
— de nickel.....	300	Limenite.....	293
— de plomb.....	274	Liquation.....	177
— de zinc.....	237	Liqueurs titrées.....	216
Hydroxylamine.....	109	Litharge.....	273
Hydroxyle.....	29	Lithine.....	186
Hydruie de cuivre.....	250	Lithium.....	186
— de potassium.....	202	— de chaleurs spécifiques.....	18
— de sodium.....	189	— de la conservation de la	
Hypochlorites (Caractères des).....	314	masse.....	4
Hypochlorite de calcium.....	224	— des poids proportionnels.....	5
— de potassium.....	205	— des proportions définies.....	5
— de sodium.....	193	— des proportions multiples.....	8
Hypophosphite de calcium.....	227	— des volumes.....	13
Hyposulfites (Caractères des).....	314		
Hyposulfite de sodium.....	194	<b>M</b>	
<b>I</b>		Magistère de soufre.....	81
Iodates (Caractères des).....	315	Magnésie.....	233
Iode.....	38	Magnésie anglaise.....	233
— (Composés oxygénés de l').....	77	— blanche.....	235
Iodures (Caractères des).....	317	Magnésite.....	235
Iodure d'argent.....	256	Magnésium.....	232
— de cadmium.....	239	— (Caractères des sels de).....	312
— ferreux.....	295	Maillechort.....	250
— mercurieux.....	245	Malachite.....	248
— mercurique.....	246	Manganates.....	286
— de plomb.....	275	— (Caractères des).....	314
— de potassium.....	206	Manganèse.....	282
— de sodium.....	194	— (Caractères des sels de).....	310
Isomorphisme.....	25	Manganite.....	283
		Manganite de chaux.....	285
<b>J</b>		Marais salants.....	191
Javel (Eau de).....	205	Marbre.....	228
		Marne.....	265
<b>K</b>		Marsh (Appareil de).....	136
Kaolin.....	265	Massicot.....	273
		Matte.....	249

TABLE ALPHABÉTIQUE

333

	Pages.		Pages.
Mélanges réfrigérants.....	181	Orpiment.....	140
Mercure.....	240	Outremers.....	266
— (Caractères des sels de).....	309	Oxacides.....	49
Métaantimoniate de potasse....	145	Oxalates (Caractères des)....	316
Métal anglais.....	268	Oxhydrile.....	29
Métalloïdes.....	32, 57	Oxyammoniaque.....	109
Métaphosphates.....	133	Oxychlorure d'antimoine.....	142
Métaphosphate de sodium.....	197	Oxydation.....	57
Métaux.....	57, 175	Oxydes.....	49, 57, 178
Métaux alcalino-terreux.....	219, 320	Oxyde d'antimoine.....	144
— alcalins.....	186	— d'argent.....	255
Méthode cryoscopique.....	17	— aureux.....	259
— ébullioscopique ou tonc		— aurique.....	260
métrique.....	17	— de baryum.....	231
Méthyl-orange.....	217	— de bismuth.....	148
Micas.....	265	— de calcium.....	239
Mine orange.....	278	— de carbone.....	161
Mnium.....	274	— de chrome.....	279, 323
Mitscherlich (Loi de).....	25	— de cobalt.....	298
- Molécule.....	10	— de cuivre.....	251
- Molécule-gramme.....	52	— de fer.....	292
Molybdate d'ammoniaque.....	216	— magnétique de fer.....	292
Mortier.....	223	— de manganèse.....	283
Mousse de platine.....	362	Oxydes métalliques.....	179
<b>N</b>			
Nessler (Réactif de).....	68	Oxyde mercurieux.....	242
Nickel.....	299	— mercurique.....	242
— (Caractères des sels de)....	310	— de nickel.....	300
Nickel carbonyle.....	300	— nitrique.....	112
Nickelage.....	300	— de plomb.....	273
Nitrates, voir Azotates.		— de potassium.....	202
Nitre.....	208	— puce de plomb.....	274
— du Chili.....	196	— salin de manganèse.....	284
Nitrières artificielles.....	208	— de sodium.....	189
Nitrites, voir Azotites.		— stanneux.....	269
Nitrogène.....	99	— stannique.....	270
Nitrosyle.....	92	— de zinc.....	237
Noir animal.....	160	Oxydure de cuivre.....	250
Noir de fumée.....	158	Oxygène.....	55, 94
Nomenclature.....	48, 49	Ozone.....	58
<b>O</b>			
Opale.....	173	<b>P</b>	
Or.....	258	Pâte phosphorée.....	123
— (Caractères des sels d').....	308	Pearson (Liqueur de).....	198
Or mussif.....	274	Pentoxyde d'antimoine.....	145
		Perchlorates (Caractères des)...	318
		Perchlorate de potasse.....	76, 206
		Perchloruro de fer.....	295
		Péridot.....	173, 236

	Pages.		Pages
Permanganates .....	286	Potassium caractères des sels du)	312
— (Caractères des) .....	315	Poterie .....	266
Peroxyde d'azote .....	115	Poudre .....	209
— d'hydrogène .....	70	Poudre d'Algaroth .....	142
— de sodium .....	189	Précipité <i>per se</i> .....	242
Phénolphthaléine .....	217	Principe de l'état initial et de	
Phosphates .....	132	l'état final .....	45
— (Caractères des) .....	316	Protoxyde d'azote .....	110
Phosphate ammoniaco-magné-		Proust (Loi de) .....	5
sien .....	235	Pyrite de cuivre, voir Chalcopy-	
— d'ammonium .....	133, 214	rite .....	248
— de calcium .....	227	Pyrite de fer .....	294
Phosphate de lithium .....	187	Pyrolusite .....	283
— de magnésium .....	235	Pyrophosphates .....	132
— de sodium .....	196	Pyrophosphate de magnésium ..	235
Phosphites (Caractères des) ..	313	— de sodium .....	197
Phosphonium .....	127	Pyroxène .....	236
Phosphore .....	120		
— (Composés hydrogénés		<b>Q</b>	
du) .....	125	Quartz .....	171
— Composés oxygénés du) ..	128		
Phosphore rouge .....	122	<b>R</b>	
Phosphore (recherche dans les		Radical .....	27
empoisonnements) .....	124	Raoult (Lois de) .....	17
Phosphorite .....	227	Réactifs indicateurs .....	216
Phosphures .....	123	Réactions endothermiques, exo-	
Phosphures d'hydrogène .....	125	thermiques .....	50
Pierre à chaux .....	228	Réaugar .....	140
Pierre à plâtre .....	226	Réducteurs .....	30
Pierre infernale .....	257	Régénération du manganèse ..	285
Platine .....	301	Rose (Alliage de) .....	148
— (Caractères des sels de) ..	301	Rouille .....	291, 293
Platinocyanure de potassium ..	303	Rubis .....	261
Plâtre .....	226		
Plomb .....	271	<b>S</b>	
— (Caractères des sels) .....	309	Sable .....	171
Poids atomiques .....	10	Salpêtre .....	208
— (Détermination des) .....	18	Sanguine .....	293
Poids moléculaires .....	11	Sapir .....	261
— (Détermination des) .....	14, 17	Saturation .....	181
Poids proportionnels .....	7	Scheele (Vert de) .....	139, 253
Point critique .....	29	Schlippe (Sel de) .....	146
Polymorphisme .....	25	Schweizer (Liquideur de) .....	251
Polysulfure d'ammonium .....	214	Sedlitz (Sel de) .....	234
Porcelaine .....	265	Sélénium .....	97
Potasse .....	202	Sel ammoniac .....	213
Potasse brute .....	210, 218	Sel d'étain .....	268
Potassium .....	201		

## TABLE ALPHABÉTIQUE

335

	Pages.		Pages.
Sel marin.....	191	Sulfate de magnésium.....	234
Sel de phosphore.....	197, 214	— manganoux.....	284
Sels.....	48, 180	— manganique.....	284
Seltz (Eau de).....	165, 229	— mercurieux.....	246
Sesquicarbonatc d'ammoniaque.	215	— mercurique.....	246
Sesquioxyde de chrome.....	279	— de plomb.....	276
— de cobalt.....	298	— de potassium.....	207
— de fer.....	292	— de sodium.....	195
— de manganèse.....	284	— de strontium.....	230
Silicates.....	172	— de zinc.....	238
— (Caractères des).....	316	Sulphhydrate d'ammonium.....	214
Silicate d'alumine.....	265, 325	— de potassium.....	203
— de chaux.....	229	— de sodium.....	191
— de magnésium.....	236	Sulphhydrométrie.....	84
— de potassium.....	240	Sulfites.....	89
— de sodium.....	201	— (Caractères des).....	313
Silice.....	171	Sulfite de sodium.....	194
Silicium.....	167	Sulfoarséniates.....	140
Small.....	299	Sulfoarsénites.....	140
Sodium.....	187	Sulfocarbonates.....	167
— (Caractères des sels de).....	313	Sulfures.....	179
Soude.....	190	— (Caractères des).....	313
Soufre.....	78, 323	Sulfure d'ammonium.....	213
— (Composés oxygénés du).....	85	— d'antimoine (Penta).....	146
Soufre doré d'antimoine.....	146	— d'antimoine (Tri).....	145
Soufre lavé.....	82	— d'argent.....	255
Spath-fluor.....	33	— d'arsenic.....	140
— d'Islande.....	228	— de carbone.....	166
— pesant.....	230	— cuivreux.....	251
Spinelles.....	263	— cuivrique.....	252
Stibine.....	141	— d'étain.....	271
Strontianite.....	230	— de fer.....	294
Strontium.....	230	— de manganèse.....	284
— (Caractères des sels de).....	311	— de mercure.....	243
Sublimé corrosif.....	244	Sulfures métalliques.....	179
Sucrate de calcium.....	223	Sulfure de plomb.....	275
⊃ Sulfates (Caractères des).....	315	— de potassium.....	203
Sulfate acide de nitrosyle.....	92	— de sodium.....	191
— d'aluminium.....	264	Superphosphates.....	227
— d'ammonium.....	214	Sursaturation.....	181
— de baryum.....	232	Swieten (Liqueur de Van).....	245
— de cadmium.....	240	Systèmes cristallins.....	23
— de calcium.....	226	Système périodique des éléments	304
— de cuivre.....	253		
— double de nickel et d'am-		<b>T</b>	
— monium.....	300	Talc.....	236
— ferreux.....	296	Teinture d'iode.....	39
Sulfate ferrique.....	296	Tellure.....	97

	Pages.		Pages.
Tension de transformation.....	122		
Terre glaise.....	265	<b>V</b>	
Terre de pipe.....	265	Valence.....	20, 96
Terre à poterie.....	265	Vapeurs nitreuses.....	115
Tétrachlorure de plomb.....	275	Vermillon.....	243
Tétraoxyde d'azote.....	115	Verre.....	229
— de phosphore.....	129	Verre soluble.....	171, 201
Thénard (Bleu).....	299	Vert de gris.....	249
Théorie atomique.....	9	Vienne (Poudre de).....	203
Thomas et Gilchrist (Procédé)..	291	Vitriol blanc.....	239
Titre d'une solution.....	217	Vitriol bleu.....	253
Topaze.....	261	Vitriol vert.....	296
Tourbe.....	161	Voltamètre.....	26
Tournesol.....	217	<b>W</b>	
Travail maximum.....	52	Withérite.....	230
Trémies.....	192	Wood (Alliage de).....	147, 177
Trioxyde d'azote.....	114	<b>Z</b>	
— d'arsenic.....	138	Zinc.....	236
Trommsdorf (Réactif de).....	67	— (Caractères des sels de)..	311
Troncature.....	23		
Turbith minéral.....	247		
— nitreux.....	247		

TOURS  
IMPRIMERIE DES LIS FRÈRES  
\* RUE GAMBETTA, 6